İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARYUM MAGNEZYUM TANTALAT SERAMİKLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berhan ŞENER

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARYUM MAGNEZYUM TANTALAT SERAMİKLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berhan ŞENER
(521171003)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr.Öğr.Üy. Nuri SOLAK

MAYIS 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521171003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berhan ŞENER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BARYUM MAGNEZYUM TANTALAT SERAMİKLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Dr. Öğr. Üy. Nuri Solak** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç.Dr. Derya DIŞPINAR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Dr. Öğr. Üy. Fatma BAYATA** İstanbul Bilgi Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 13 Mart 2020
Savunma Tarihi : 11 Mayıs 2020

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince değerli fikirleri ve deneyimleri ile desteğini eksik etmeyerek çalışmalarıma yol gösteren sayın hocam Dr. Öğretim Üyesi Nuri SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dielektrik karakterizasyon çalışmalarında destek sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ferid SALEHLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın ilk gününden itibaren desteğini esirgemeyen Yük. Müh. Emin KONDAKÇI'ya teşekkür ederim. Karakterizasyon çalışmalarında destek olan Ar. Gör. Gizem SOYDAN, Yük. Fiz. Müh. Cem KINCAL, Yük.Met.Müh. Beyza BAKKAL, Yük.Met.Müh. Anıl DEMİRKESEN, Yük.Müh Esra BİNİCİ ve Met.Müh.Kadir SEDEFCİ'ye değerli yardımları için teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi manevi yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2020

Berhan Şener
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1.GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BİLGİLER **3**
2.1 Malzemelerin Dielektrik Özellikleri 3
2.2 Polarizasyon Çeşitleri 4
2.3 Dielektrik Sabiti 5
2.4 Dielektrik Kalite Faktörü 7
2.5 Dielektrik Sabiti Sıcaklık Katsayısı 8
2.6 Dielektrik Bozulma 9
2.7 Dielektrik Spektroskopisi 10
3. MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLER **13**
3.1 Dielektrik Rezonatörler 15
3.2 Perovskit Yapılı Seramikler 17
3.2.1 BMT seramikleri 18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **25**
4.1 BMT Numunelerinin Hazırlanması 25
4.2 X-Işını Difraksiyonu 28
4.3 Yoğunluk Ölçümü 29
4.4 Dielektrik Özelliklerin Ölçümü 30
4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu 31
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR **33**
5.1 X-Işını Difraksiyonu Sonuçları 33
5.2 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları 40
5.3 Dielektrik Spektroskopisi Sonuçları 41
5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları 47
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **53**
KAYNAKLAR **55**
ÖZGEÇMİŞ **59**

KISALTMALAR

BMT : Baryum magnezyum tantalat
BZT : Baryum zirkonya tantalat
XRD : X-ışını difraktometresi
Hz : Hertz
DR : Dielektrik resonatör
Q.f : Kalite faktörü x frekans
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
EDS : Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

SEMBOLLER

ε_r	**:** Dielektrik sabiti
τ_k	**:** Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı
τ_f	**:** Dielektrik sabiti rezonans katsayısı
°C	**:** Celsius
λ	**:** Dalgaboyu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Numunelerin arşimet yöntemiyle elde edilmiş yoğunluk değerleri. **41**
Çizelge 5.2 : Lantan katkılı numunelerin 100MHz'de dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri. **45**
Çizelge 5.3 : Yitriyum katkılı numunelerin 100MHz'de dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri. **45**
Çizelge 5.4 : Katkısız BMT numunesinin katyon kompozisyonu **47**
Çizelge 5.5 : 0025Y numunesinin 1 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu **48**
Çizelge 5.6 : 005Y numunesinin bir numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu **49**
Çizelge 5.7 : 01Y numunesinin 2 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu **49**
Çizelge 5.8 : 0025La numunesinin 1 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu **50**
Çizelge 5.9 : 005La numunesinin iki bölgesinin katyon kompozisyonu. **51**
Çizelge 5.10 : 01La numunesinin iki bölgesinin katyon kompozisyonu.....**52**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Elektrik alan içerisinde kutuplanan yükler (b) iki karşıt yük arasında oluşan elektriksel dipol momentinin vektörel gösterimi. **3**
Şekil 2.2 : Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarınn frekansa bağlı değişimi. .**5**
Şekil 2.3 : Bağıl geçirgenliğin ve vakum geçirgenliğinin tayini.....**5**
Şekil 2.4 : Dielektrik malzeme içerisinde dalga boyunun değişmesi [5]. **6**
Şekil 2.5 : Dielektrik spektroskopisi test düzeneğinin şematik çizimi [14]. **10**
Şekil 3.1 : Elektromanyetik dalga spektrumu [6].....**13**
Şekil 3.2 : Mikrodalga dielektrik seramiklerinin dielektrik sabitine göre uygulama alanlarının gruplandırılması [5].....**14**
Şekil 3.3 : Mikrodalga spectrum ve kullanım alanları [7]. **16**
Şekil 3.4 : Ticari amaçlı üretilmiş çeşitli dielektrik rezonatörler [18]. **16**
Şekil 3.5 : İdeal perovskite yapısı [1]. **17**
Şekil 3.6 : $BaO:MgO:Ta_2O_5$ 1450 °C sabit sıcaklıkta denge diyagramı [24]. **19**
Şekil 3.7 : (a) Düzensiz yapıya sahip BMT (b) Düzenli yapıya sahip BMT [1]. **21**
Şekil 4.1 : Tez çalışmasında kullanılan Retsch marka PM-100 bilyalı değirmen. **26**
Şekil 4.2 : Üretim işleminin akış şeması. **27**
Şekil 4.3 : Talaşlı şekillendirme sonrası 5mm çapındaki numune. **27**
Şekil 4.4: (a) Fiziksel buhar biriktirme düzeneğinin genel görüntüsü (b)kaplama odasının içinin görüntüsü. **28**
Şekil 4.5 : Tez çalışmasında kullanılan PANanalytical markasının ürettiği AERIS modeli X-Işını Difraktometresi. **29**
Şekil 4.6 : Yoğunluk tayinin kullanılan düzeneğin görüntüsü. **30**
Şekil4.7: Novocontrol firmasının BDS-40 modeli Broadband Dielektrik Spektroskopisi. **31**
32
Şekil 4.8 : Jeol JSM-5410 Taramalı elektron mikroskobu **32**
Şekil 5.1 : İdeal kalsinasyon sıcaklığının tayin edilmesi için çalışılan kalsinasyon parametrelerinin XRD sonuçlarıi. **34**
Şekil 5.2 : 1550 °C ve 1450 °C derecede 1 saat sinterlenen numunelerin XRD patterni. **35**
Şekil 5.3 : 1550 °C derecede farklı sürelerede sinterlenmiş numunelerin XRD patternleri. **36**
Şekil 5.4 : Lantan katkılı numunelerin kalsinasyon sonrası XRD patternleri. **37**
Şekil 5.5 : Lantan katkılı numunelerin sinter sonrası XRD patternleri. **38**
Şekil 5.6 : Yitriyum katkılı numunelerin kalsinasyon sonrası XRD patternleri. **39**
Şekil 5.7 : Yitriyum katkılı numunelerin 1550 °C sinter sonrası XRD patternleri. ..**39**
Şekil5.8: Yitriyum ve lantan katkılı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması. **40**
Şekil 5.9 : Normalizasyon öncesi dielektrik sabitinin sanal kısmı. **42**
Şekil 5.10 : 3mm ve 5mm boylarındaki referans BMT numunelerinin rölatif geçirgenlik değerlerinin frekansa bağlı değişiminin karşılaştırmalı görseli. **43**

Şekil 5.11 : Tüm numunelerin karşılaştırmalı frekansa bağlı dielektrik ölçüm sonuçları. **44**
Şekil 5.12 : Katkıların tanjant kayıf faktörü üzerindeki etkisi. **46**
Şekil 5.13 : Katkısız BMT numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. **47**
Şekil 5.14 : 0.025 Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. **48**
Şekil 5.15 : 0.05 Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. **48**
Şekil 5.16:0.1Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri **49**
Şekil 5.17 : 0.025La katkılı numuenin taramalı mikroskop görüntüsü..... **50**
Şekil 5.18 : 0.05La katkılı numunenin taramalı mikroskop görüntüleri. **51**
Şekil 5.19 : 0.1La katkılı numunenin taramalı mikroskop görüntüleri. **51**

BARYUM MAGNEZYUM TANTALAT SERAMİKLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

ÖZET

Son yıllarda haberleşme teknolojisinin gelişmesi ile mikrodalga dielektrik seramiklere talep artmıştır. Mikrodalgalar radyo dalgalarından daha yüksek frekansta salınım yaptığı için bilgi taşıma kapasitesi radyo dalgalarına kıyasla yüksektir. Mikrodalgalar 300MHz ile 30GHz bandında yer almaktadırlar ve bu bant içerisinde çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar.Cep telefonları, kablosuz internet, askeri arama radarları ve uydu iletişimi gibi sistemler mikrodalga frekanslarda çalışmaktadırlar. Mikrodalga seramikler bu sistemlerde mikrodalgaların çift oluşturulmasında ve filtrelenmesi amacıyla kullanılmaktadırlar. Geleneksel radyo frekanslarında kullanılan sistemler mikrodalga dalgaların işlenmesi için kullanılamamaktadırlar. Yüksek frekansta salınım yapan mikrodalgalar geleneksel transistör parçalarında kullanıldığında oluşan direnç sebebiyle istenilen konuma ulaşmadan kaybolmaktadır.

Mikrodalga uygulamalarında kullanılacak olan seramik malzemelerden belirli özellikler beklenmektedir. Uygulamalarında tamamında düşük dielektrik sıcaklık katsayısı istenmektedir. Bu değer kullanılacak malzenin özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir ve idealde sıfır olması istenmektedir. Yine uygulamaların tamamında düşük dielektrik kayıp değerinin olması istenmektedir. Dielektrik kayıplar hem malzemenin kristal yapısındaki hatalardan hem de çalışma koşullarından dolayı ortaya çıkmaktadırlar. Dielektrik sabiti değeri ise kullanılacak uygulama alanına göre belirlenmektedir. Dielektrik sabiti 50 ve üzerinde olan dielektrik seramikler sinyal minyatürizasyonunun istendiği cep telefonu iletişimi gibi alanlarda yer bulmaktadır. Dielektrik sabiti 25den küçük olan seramikler yüksek frekansta çalışan anten devre elemanlarında kullanılmaktadırlar ve genellikle iyonik karakteri yüksek olan alüminat yapısına sahiptirler. Dielektrik sabiti 25 ile 50 arasında olan seramikler ise uydu haberleşme uygulamalarında yer almaktadırlar.

Mikrodalga devre uygulamalarında kullanılan bir çok dielektrik seramik mevcuttur ve bunların büyük bir kısmı perovskit kristal yapısına sahiptir. En sık kullanılan dielektrik seramik bileşimleri baryum çinko tantalat (BZT) ve baryum magnezyum tantalat (BMT)dır. Her iki malzeme de çok iyi mikrodalga dielektrik özelliklere sahip olmasına karşın üretim masrafları yüksek olduğu için literatürde bu malzemelerin üretim maliyetini azaltarak dielektrik özelliklerini geliştirmek için çeşitli araştırmalar yapılamaktadır.

BMT üretimi sırasında karşılaşılan zorluklar yüksek sinter sıcaklığı ve uzun süren sinter süreleridir. Yüksek sinter sıcaklıkları ve süresi sebebiyle baryum magnezyum tantalat seramiklerinde üretim sırasında magnezyum oksidin uçuculuğundan kaynaklanan magnezyum içermeyen ikincil fazlar oluşmaktadır. Oluşan bu ikincil fazlar BMT tanelerinin büyümesine sebep olduğu için dielektrik özelliklerini olumsuz olarak etkilemektedir. Bu fazların oluşmasını engellemek ve yapının sinterlenebilirliğini arttırmak için yapılan çalışmalarda literatürde daha önce uygulanmamış üç aşamalı ısıl işlem içeren bir üretim yöntemi kullanılmıştır.

Kullanılan yöntemi iki aşamalı kalsinasyon ve takibinde sinterleme işlemi içermektedir. $BaCO_3$ 812 °C derecede erimekte ve 1360 °C derecede kaynamaktadır. Üretilen yapı içerisinde bu faz değişikliklerinin gerçekleşmesi istenmediği için girdi malzemesi olarak $BaCO_3$'ın parçalanarak BaO'e dönüşmesi gerekmektedir. Bu sebeple kalsinasyonun ilk aşaması 775 °C derecede yapıya katılan $BaCO_3$'ın parçalanarak BaO'e dönüştürülmesini içermektedir. BaO elde edildikten sonra bileşimler daha yüksek bir sıcaklıkta belirli bir süre beklenerek ön reaksiyonların tamamlanması ve kısmi olarak faz dönüşümlerinin oluşması sağlanmıştır. İki aşamalı kalsinasyon işleminden sonra hazırlanan bileşimler bilyalı değirmende öğütülmüş ve yapının homojenizasyonu sağlanmıştır. Kalsinasyon sonrasında soğuk izostatik pres ile şekillendirilen numuneler sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Literatürde daha önce kullanılmayan bu metotla beraber yapılan bu çalışmada BMT yapısının içine La ve Y dopantları eklenerek sinter süresinin optimize edilmesi ve dielektrik özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için çeşitli oranlarda La ve Y yapıya katılarak baryum miktarı azaltılarak dopantların etkisiyle beraber stokiyometri dışına çıkılarak yapının dielektrik özellikleri incelenmiştir.

Üretilen numunelerin faz tayinleri X-Işını Saçılması (XRD) tekniği ile tetkik edilmiştir. Numunelerin dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıp faktörleri ise broadband dielektrik spektroskopisi ile belirlenmiştir.

THE EFFECTS OF RARE EARTH ELEMENTS ON DIELECTRIC PROPERTIES OF BARIUM MAGNESIUM TANTALATE CERAMICS

SUMMARY

With the development of communication technology, interest in microwave dielectric ceramics have increased significantly. Dielectric ceramics plays an important role with a wide range of applications such as global positioning systems, military radar systems, terrestrial communication systems, cellular phones and satellite communication systems. Nowadays, due to the development of Internet of Things (IoT) interest in dielectric ceramics remains its popularity. These ceramics are used in creating microwave couplings, filtering and selecting microwaves.

The microwave range of spectrum lays between 300MHz to 300GHz whereas radiowaves lays between 1Hz to 300MHz in the spectrum. Due to this frequency difference, microwaves can carry more information then radiowaves. Because of this difference, traditional components used in radio wave devices can not be used in microwave systems due to the resistance and transit time.

Microwave parts need to vibrate, or resonate, in order to working of microwave circuit. When microwave dielectrics irradiated with an electromagnetic wave, polarization occurs in dielectrics by alternating electric field of high-frequency wave. Within the dielectric ceramic material, electromagnetic wave energy can be stored due to the resonance caused by material and this energy can be released at any time.

Some requirements should meet to use the dielectric ceramics in microwave applications. The most important requirements are low dielectric losses and high thermal stability. To find a place in practical microwave applications dielectric ceramics should have near-zero loss factor and high thermal stability coefficient to work in various environments. Permittivity of these ceramics varies with the application area. Low-permittivity ceramics are used in millimeter-wave communications, medium permittivity ceramics within the range of 25-50 are used in long-distance communication such as satellite communication and cell phone base stations. High permittivity ceramics in where miniaturization is important such as cell phones.

The most common application products of dielectric ceramics are dielectric resonators (DRs). A dielectric resonator is an electromagnetic component that shows resonance feature in a narrow frequency range. Resonance in DR’s is similar to that hollow metallic waveguide except that the boundary is defined by a large change in permittivity. The term dielectric resonator first emerged in 1939 by theoretical studies by Richtmeyer. However, studies that would support Richtmeyer's theoretical work in practice were delayed for 20 years after the outbreak of the second world war. The first work to support Richtmeyer's theory began in 1960 with Okaya and Barash's work on the rutile crystal. Rutile ceramics had a permittivity about 100 but has poor resonant frequency stability which is why rutile is not commercially available. In the following years, Cohen proposed the first microwave filter using TiO_2. However, Cohen’s work

was not available for commercial applications due to the high permittivity and temperature instability. In the 1980s Murata Manufacturing Company developed $(Zr,Sn)TiO_4$ ceramics in Japan and this was the first commercial production of dielectric resonators.

In recent years, commercially popular microwave dielectric ceramics are $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ and $BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. All of these materials have excellent microwave properties however they are expensive to produce due to the long annealing times and high sintering temperatures. Among these materials, $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ is the superior microwave properties. Dielectric constant of BMT is 25 and quality factor at 10.5GHz is estimated as 16800. High dielectric temperature coefficient of BMT is one of the lowest of it's counterparts. Dielectric temperature coefficient of BMT estimated as 2.7 ppm / °C. BMT used in high distance communication applications and commonly in satellite communication. Many pieces of BMT dielectric ceramic currently orbit the earth.

BMT can be produced by conventional mixed oxide routine, two-step coulumbite routine or sol-gel method. Maximum quality factor obtained with mixed oxide routine. With mixed oxide routine, all of the precursors mixed in single grinding jar and heat treated in two step. Aside from high sintering temperature and long annealing duration, volatilization of MgO and formation of Mg-free second phases such as $BaTa_2O_6$, $Ba_4Ta_2O_9$ and $Ba_5Ta_4O_{15}$ are the hurdles of production of BMT. In order to overcome the difficulties, additives that enhance the sintering process have been added to the structure.

In this study, a novel 3-step heat treatment procedure followed for producing BMT dielectric ceramics. In this routine, calcination process has two-step which followed by a single sintering step. In the first step of calcination, $BaCO_3$ decomposed to BaO which has higher chemical stability and higher melting and boiling point. In the second step of calcination, ingredients treated at higher temperatures in order to complete the pre-reactions and obtaining partial phase transitions. Heat treatment temperatures were investigated between 1100 °C and 1550 °C. For the second step of calcination 1250 °C is decided and for the sintering step, 1550 °C is decided Ball milling followed by the calcination step in order to homogenization of the batch. After ball milling, samples pressed in cold isostatic press and then sintered.

Two different rare earth elements are used as sintering additives, yttrium and lanthanum. Although yttrium is not placed in the lanthanide group in the periodic table, due to it's chemical and physical properties yttrium also considered as rare earth element.

Phase characterization carried with ve XRD analysis. For XRD measurement, sintered samples were grounded to powders. XRD data obtained from powdered samples. XRD results showed that with the 10 hours of sintering, $Ba_5Ta_4O_{15}$ secondary phase occurred. With 1 hour of sintering, peak positions and intensity is not met the theoretical values. Thus, six hours of sintering estimated as the optimum sintering time. With the six hours of sintering, $Ba_3Ta_2O_8$ and $BaTa_2O_6$ secondary phases obtained however these phases amount is low. With the lanthanum dopant on A site, $Ba_3Ta_2O_8$ obtained an only secondary phase on XRD data. Increasing the lanthanum amount also increased the amout of $Ba_3Ta_2O_8$ phase. With the yttrium dopant on A site $BaTa_2O_6$ obtained as only secondary phase on XRD data.

Both of the lanthanum and yttrium dopants increased the sinterability of BMT ceramics with increased dopant amount. Up to %97.3 theoretical density obtained with

lanthanum dopant and 96.3% theoretical density obtained with yttrium dopant. Results show that even a small amount of yttrium is increasing the sinterability of BMT ceramic.

Dielectric measurements carried out with dielectric spectroscopy. Measurements were conducted between 100MHz and 3.2GHz. Non-doped BMT samples dielectric constant estimated as 23.2 at 100MHz. Resonance behavior is seen in 500MHz to 3.2GHz range however, the peak of the curve is not met within the measurement frequency range. Dielectric measurements also carried out for doped BMT samples. For doped samples, both of the lanthanum and yttrium dopants are increased the dielectric constant with increasing amounts. It is believed that this caused by the valance differences between Ba^{+2} cations and La^{+3} and Y^{+3}. With the increasing amount of electron vacancy, polarizability of the structure is increased and this leads to higher dielectric constant.

Results show that BMT dielectric ceramics can be produced with a novel 3-step heat treatment procedure with 88.9% theoretical density. The dielectric constant of BMT ceramics can be tuned with rare earth element dopants. This tuning capability leads to increased design possibilities over microwave dielectric circuits.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Haberleşme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte mikrodalga cihazlarda bulunan dielektrik seramik malzemelerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Mikrodalga dielektrik malzemeler cep telefonlarında, küresel konumlandırma sistemlerinde, askeri amaçlı kullanılan radarlarda ve uydu haberleşme sistemlerinden kullanılmaktadırlar. Günümüzde ise Nesnelerin İnterneti'nin (IoT) gelişmesi ve yaygınlaşmasıyla bu malzemeler popülerliğini korumaktadır. Kullanılan mikrodalga cihazların boyutları gün geçtikçe azalmakta ve kullanılan frekans GHz mertebesine ilerlemektedir. Elektromanyetik dalga spektrumunda 300MHz ila 300GHz arasındaki bölge mikrodalga bölgesi olarak adlandırılır. Gelişen haberleşme ve kablosuz iletişim teknolojileriyle beraber mikrodalga dielektrik seramiklerden istenilen özellikler gün geçtikce artmakta ve bu sayede araştırmacıların dielektrik seramikler üstünde çalışmaları yoğun olarak devam etmektedir.

Mikrodalgalar, kablo tepki süresi ve sinyal taşınım süresi sebebiyle taşınması ve filtrelenmesi için özel cihazlara ihtiyaç duyarlar. Geleneksel transistörler, entegre devreler ve kablolar mikrodalgaların taşınması için kullanılamaz. Kabloların indüktif reaktansı frekans ile doğru orantılıdır ve düşük frekanslarda ihmal edilebilir seviyedirler ancak yüksek frekanslarda geleneksel kabloların direnci yüksek olduğu için taşınan sinyal istenilen lokasyona ulaşmadan kablo üzerinde oluşan direnç sebebiyle kaybolmaktadır.

Rakiplerine göre mikrodalga dielektrik seramiklerinin öne çıkmasının çeşitli nedenleri vardır. Radyo dalgalarının iletiminde kullanılan kuvars resonatörler mikrodalga frekanslarda frekans çarpımında gürültü oranlarının fazla olması sebebiyle tercih edilmezler. Bir diğer seçenek ise metalik boşluklu resonatördür. Ancak bu parça da Entegre Mikrodalga Devre (EMD)'ye entegre olamadığı için tercih edilmez. Daha sonralarda geliştirilen mikrostrip resonatörlerin de dielektrik katsayıları yüksek ve sıcaklık kararlılığı ise düşük olduğu için tercih edilmez. Seramik dielektrik resonatörler (DR) yukarıda belirtilen özelliklerin neredeyse hepsine sahip olduğu için bu alanda en çok tercih edilen malzemedirler.

Mikrodalga devrede kullanılacak dielektrik seramikler belirli kriterleri sağlamalıdır. Bu kriterlerin en önemlileri; düşük dielektrik kayıp ve sıcaklık kararlığıdır. Yüksek dielektrik sabiti komponentin boyutunun daha ufak olmasını sağlamaktadır çünkü dielektrik sabiti parçanın boyutu ile ters orantılıdır. Düşük dielektrik kaybı (yüksek kalite faktörü) sinyalde düşük gürültü ve düşük güç kaybını sağlamaktadır. Sıcaklık kararlılığı ise cihazın her çevre koşulunda aynı kalitede çalışması için önem arz etnmektedir. Sıcaklık kararlığına bağlı olan bir diğer unsur ise parçanın rezonans frekansının sıcaklıktan olabilecek en az şekilde etkilenmesidir.

Günümüzde farklı çalışma aralıklarında kullanılan dielektrik seramiklerin farklı dielektrik sabitleri bulunmaktadır. Dielektrik sabiti düşük olan ($\varepsilon_r < 25$) seramik malzemeler yüksek frekans bandında uygulama alanına sahiptir. Bağıl geçirgenlik değeri 25 ile 50 arasında olan dielektrik seramikleri uydu haberleşme alanında kullanılmaktadır. Bağıl geçirgenlik değeri 50den büyük olan seramik malzemer ise minyatürizasyonun gerekli olduğu mobil iletişim gibi alanlarla uygulama alanı bulmaktadırlar.

Mikrodalga devre uygulamalarında kullanılan bir çok dielektrik seramik mevcuttur ve bunların büyük bir kısmı perovskit kristal yapısına sahiptir. En sık kullanılan dielektrik seramik bileşimleri baryum çinko tantal (BZT) ve baryum magnezyum tantal (BMT)dir. Her iki malzeme de çok iyi mikrodalga dielektrik özelliklere sahip olmasına karşın üretim masrafları yüksek olduğu için literatürde bu malzemelerin üretim maliyetini azaltarak özelliklerini korumak ya da daha da iyi hale getirmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

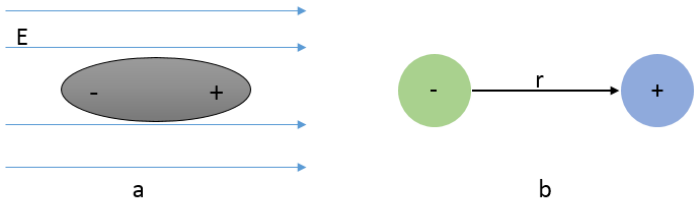
Yapılan çalışma kapsamında literatürde daha önce çalışılmayan üç aşamalı ısıl işleml içeren bir üretim yöntemi kullanılmıştır. Bununla beraber BMT dielektrik seramiklerinin üretiminde karşılaşılan zorulukları nadir toprak elementi katkısıyla optimize etmek amaçlanmıştır. Bunun için yapıya lantan ve yitriyum gibi nadir toprak elementleri çeşitli miktarlarda katılmıştır. Çalışmanın amacı, BMT dielektrik seramiklerinin geleneksel yöntemlerde karşılaşılan sorunlarının üstesinden gelmek ve malzemenin dielektrik özelliklerini geliştirmektir

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Malzemelerin Dielektrik Özellikleri

Dielektrik malzemeler, üzerinden yüklü bir parçanın geçmesine izin vermeyen ancak kutuplanabilen yalıtkan malzemelerdir. Bant teorisne göre iletken malzemelerde valans bandındanki elektronların bir kısmı aynı zamanda iletim bandında da yer aldıkları için iki band iç içe geçmiş gibi düşünülebilir. Bunun sonucunda valans bandındaki elektronlar yük taşıyabilmektedirler. Yarı iletkenlerde iki band arasında bir miktar enerji farkı bulunmaktadır. Dışardan gelen bir etkiyle aradaki enerji farklı kapanırsa yarı iletken malzemelerde de elektrik iletkenliği görülmektedir. Yalıtkan malzemelerde ise iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji farkı fazla olduğu için normal koşullarda bantlar arasındaki enerji farkı kapanmadığı için elektrik iletimi görülmemektedir.

Dielektrik malzemelerde anyon ve katyon yükleri dışarıdan bir etki gelmediği sürece dengededir. Bir elektrik alan uygulanması sonucunda elektrik alan doğrultusunda bu denge bozulur ve dipol çiftleri meydana gelir. Oluşan bu dipolde bir taraf hafifçe pozitif ve diğer taraf hafifçe negatiftir [2].



Şekil 2.1 : (a) Elektrik alan içerisinde kutuplanan yükler (b) iki karşıt yük arasında oluşan elektriksel dipol momentinin vektörel gösterimi.

Kutuplanma sonrası oluşan dipollerin aralarındaki mesafeyle orantılı bir dipol momenti bulunmaktadır.

$$\mu = q\vec{r} \tag{2.1}$$

Polarizasyon sonucunda q yüküne sahip bir çift dipolün aralarındaki r mesafesine bağlı oluşan dipol momenti μ ile gösterilir. Bir malzeme içerisinde oluşan toplam

polarizasyon, malzemenin polarizasyon şiddeti olarak ifade edilir ve P ile gösterilir. Polarizasyon şiddeti ise malzemenin toplam dipol momentinin birim hacime oranıdır.

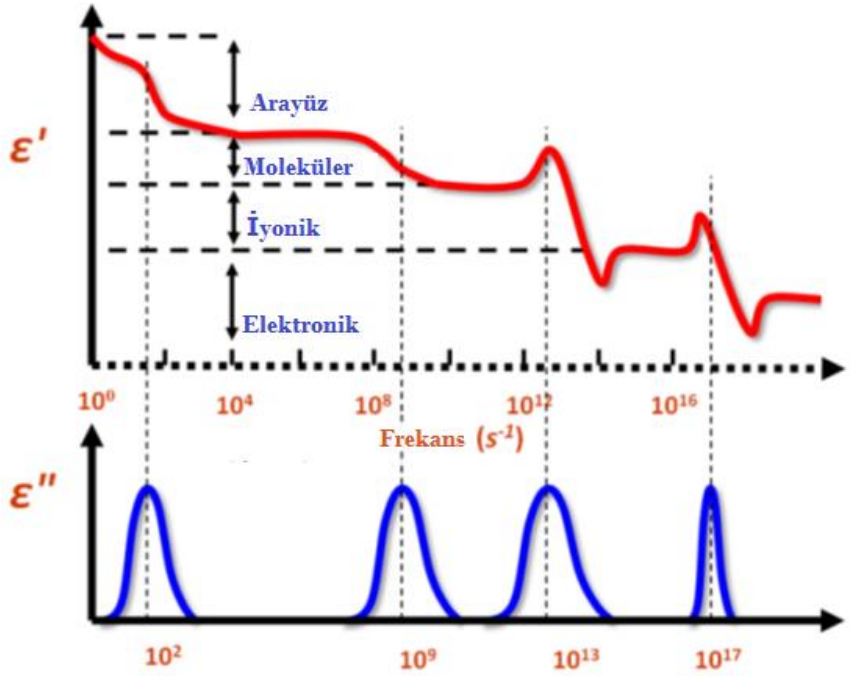
$$P = \frac{\sum \mu}{V} \tag{2.2}$$

2.2 Polarizasyon Çeşitleri

Malzemelerde oluşan polarizasyon çeşitli biçimlerde gerçekleşir. Elektronik, iyonik, moleküler polarizasyon ve arayüz polarizasyonu malzemelerde gerçekleşen polarizasyon çeşitleridir.

Nötr bir atom elektrik alanine maruz kaldığında çekirdeğinde bulunan artı yükler ile yörüngesinde bulunan elektronlar ters yönlere itilirler. İki yük merkezinin yer değiştirmesi ve yeniden dengeye gelmesi sonucunda oluşan moment *elektronik polarizasyon* olarak adlandırılır ve her malzemede görülebilecek bir olgudur. İyonik bağlı malzemelerde ise, moleküllere etki eden elektrik alan sonucunda iyonlar arasındai bağlar elastik şekil değiştirir ve yükler tekrardan düzene girer. Uygulanan elektrik alanın yönüne göre artı ve eksi yükler birbirlerine yaklaşabilir ya da uzaklaşabilirler. Bu etkileşimler sonucu oluşan dipoller *iyonik polarizasyona* sebep olurlar. *Moleküler polarizasyon,* yapısında kalıcı dipol içeren moleküllere gözlenir. Elektrik alan etkisi altında, elektrik alan doğrultusunda yönlenirler. Elekrik alan kaldırıldığında ise dipoller kutuplaşmış şekilde kalmaya devam eder. Asimetrik molekül yapısına sahip bileşiklerde kalıcı dipoller bulunmaktadır. Bununla beraber moleküler polarizasyon yapısında kusur içeren kristalin seramik malzemelerde de görülmektedir. *Arayüz polarizasyonu,* yük taşıyıcı elektronların tane sınırı gibi fiziksel bir bariyerde birikmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır [2].

Polarizasyon çeşitlerinde, yer değiştiren yüklerin ağırlıkları birbirinden farklıdır ve elektronikten moleküler polarizasyona kadar artan bir eğilim göstermektedir. Yer değiştiren yük ağırlıkları uygulanan elektrik alanın frekansıyla doğru orantılıdır. Elektronik polarizasyon en hızlı gerçekleşen polarizasyon çeşitidir ve 10^{13} Hz ila 10^{15}Hz arasında oluşmaktadır. İyonik polarizasyon daha yavaş seyir eder ve 10^{9} Hz ile 10^{13} Hz arasında oluşmaktadır. Moleküler polarizasyon ise 10^{9} Hz'in altında meydana gelmektedir [3].



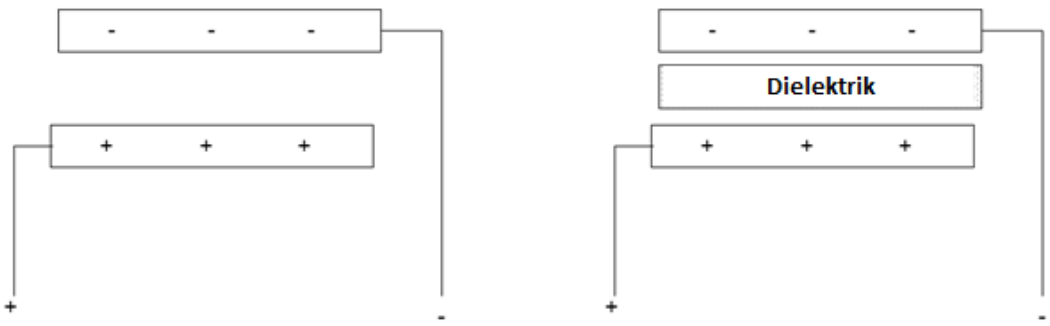
Şekil 2.2 : Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarınn frekansa bağlı değişimi.

Frekans ile birlikte her bir polarizasyon mekanizmasının dielektrik tepkisi değişmektedir.

2.3 Dielektrik Sabiti

Dieletrik sabiti (ε), bir malzemenin polarizasyon derecesi ya da yük depolayabilme kabiliyeti olarak tanımlanır.Malzemenin bağıl geçirgenliğinin (ε_r) vakum geçirgenliğine (ε_0) oranıyla ifade edilmektedir. Bağıl geçirgenlik konsepti Denklem 2.3' de gösterilmiştir.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} \tag{2.3}$$



Şekil 2.3 : Bağıl geçirgenliğin ve vakum geçirgenliğinin tayini.

Vakum geçirgenliği bir sabittir ve değeri $8.854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$dir. Dielektrik sabit kullanım kolaylığı açısıyla genellikle bağıl geçirgenlik (ε_r) olarak ifade edilmektedir. Bağıl geçirgenlik ve dielektrik sabit paralel plakalı bir kondansatör ile anlatılabilir. Şekilde görüldüğü üzere homojen iki plaka aralarında belirli bir d mesafesiyle ayrılmıştır. İlk durumda levhalar arasındaki yalıtkan havadır. İlk durum için iki plakaya V potansiyel farkı uygulandığında plakalardan biri pozitif diğeri ise negative yüke sahip olacaktır [2]. Bu durumda oluşacak kapasitans, C, oluşan toplam yükün potansiyel farka oranı olarak tanımlanmaktadır.

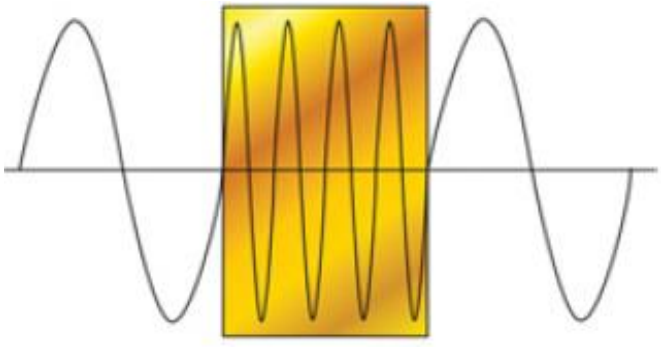
$$C = \frac{q}{V} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \tag{2.4}$$

Plakalar arasına bir dielektrik malzeme konulduğunda oluşacak kapasitans ilkine göre artış olacaktır. İkinci durumda oluşacak kapasitansın ilk durumda oluşana oran ise malzemenin bağıl geçirgenliğini vermektedir.

Dielektrik malzemelerin kutuplanması hem doğru akım hem de alternatif akım altında gerçekleşebilir. Alternatif akım etkisi altında gerçekleşen kutuplanmalarda dielektrik sabiti Denklem 2.5 deki gibi karmaşık bir sayıyla ifade edilir [4].

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' \tag{2.5}$$

Denklemde ε_r bağıl geçirgenliği, ε' dielektrik sabitin gerçek kısmını ve ε'' ise dielektrik sabitinin sanal kısmını göstermektedir. ε' ifadesi malzemenin kutuplanma kabiliyetinin bir göstergesidir. Dielektrik sabitinin sanal kısmı elektromanyetik enerjinin soğurulması ve saçılması ile enerjinin ısıya dönüşmesini göstermektedir. Bir diğer deyişle malzemenin dielektrik kayıplarını ifade etmektedir.



Şekil 2.4 : Dielektrik malzeme içerisinde dalga boyunun değişmesi [5].

Dielektrik sabiti (ε_r), resonator uygulamalarında dalga boyunun (λ) kısalmasına sebep olmaktadır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir [5].

$$\lambda=\lambda_0/\sqrt{\varepsilon_r} \quad (2.6)$$

Burada λ_0 boşluktaki dalga boyunu ifade etmektedir. Mikrodalga bölgede dielektrik sabiti değerinin minyatürizasyon sağlaması için büyük olması beklenmektedir. Milimetre dalga boylarında ise minyatürzasyona gerek olmadığından dolayı dielektri sabitinin ufak olması beklenmektedir. Dielektrik sabiti T_{PD} ile ifade edilen *zaman gecikmesi* olgusun da etkenidir. Sinyalin hızının geliştirilmesi için *zaman gecikmesi* istenen bir özelliktir ve aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [5].

$$T_{PD}=\sqrt{\varepsilon_r}/c \quad (2.7)$$

Denklemde c ışık hızını, ε_r ise dielektrik sabitini ifade etmektedir.

2.4 Dielektrik Kalite Faktörü

Kalite faktörü, dielektrik malzemenin üzerinde depolayabileceği enerjinin bu sırada kaybettiği enerjiye oranı olarak tanımlanmaktadır. Dielektrik sabiti başlığının altında belirtilen Denklem 2.3 deki gerçek kısmın sanal kısma oranlanmasıyla ölçümü yapılmaktadır. Literatürde tanjant kaybı ya da tanγ olarak da bahsedilir [1]. Bahsi geçen bir diğer olgu kalite faktörüdür ve kalite faktörü de 1/tanγ olarak tanımlanır. Kullanım kolaylığı nedeni ile literatürde Q faktörü olarak da adlandırılır. Kalite faktörü genellikle mikrodalga resonatörlerle beraber kullanılan birimsiz bir terimdir ve bir mikrodalga sisteminin birim sürede depoladığı enerjinin birim sürede kaybettiği enerjiye oranını ifade etmektedir. Dielektrik malzeme kullanımında sıkca kullanılan bir tasarım değişkenidir. Malzemelerin kalite faktörü frekans değeri ile doğru orantılı olduğu için ölçüm alınan frekansla çarpılarak verilmektedir. Bu sebeple de Q.f olarak gösterilir ve birimi de frekansı biriyle eş olup genellik GHz mertebesindedir. Dielektrik kayıplar uygulanan frekansın artmasıyla genellikle artma eğilimindedirler.

$$\text{Kayıp Faktörü (Q)} = \frac{\text{Birim sürede depolanan enerji}}{\text{Birim sürede kaybedilen enerji}} \quad (2.8)$$

Malzemeden kaynaklı kayıpların ortaya çıkmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan ilki malzemenin bileşiminden dolayı ortaya çıkan ve iç kayıplar olarak adlandırılan kayıplardır. Diğer neden ise dış kayıplar olarak adlandırılır ve malzemenin mikroyapısı sebebiyle ortaya çıkmaktadırlar. Dış kayıpların ortaya çıkmasının nedenleri yapı içerisindeki safsızlıklar, tane sınırları, porozite, mikro çatlaklar, yapının

düzeni, boşluklar, dislokasyonlar ve dopantlar gibi bir çok sebep vardır. Dış kayıpların ortaya çıkması üretim safhasında gerçekleştiği için teorik olarak üretim sırasında minimum indirilebilirler. Dielektrik malzemelerde tane sınırları kutuplar oluşturabilmektedirler. Bu sebeple tane büyümesi bu malzemelerde kayıp faktörünü arttıran bir etkendir [6].

Mikrodalga dielektirk seramiklerinde bileşimden dolayı oluşan kayıp uygulanan elektrik alanın malzeme içerisindeki optik fononlar ile etkileşime girmesiyle ortaya çıkmaktadır. Etkileşilen optik fononlar termal fononları üretirler ve ortaya çıkan ısı da optik fonon titreşimleri sönümleyerek dielektrik kayıba sebep olur. Bu sebeple de frekans ile dielektrik kayıp artışının lineer bir ilişkisi vardır [6].

Dielektrik kayıplar elektromanyetik dalgaların ısı ile saçılmasına sebep olduğu için yüksek frekansta ya da yüksek gerilimde oluşan kayıplar ısıl bir kaynak gibi davranmaktadır. Bu sebeple dielektrik malzemeleri performanslarında düşüşe sebep olabilmektedir. Malzeme seçiminde dielekrik kayıp faktörü hem güç kaybının görülmemesi hem de malzemenin çalışma koşullarında özelliklerini koruyabilmesi için önemli bir parametredir.

2.5 Dielektrik Sabiti Sıcaklık Katsayısı

Sıcaklığın etkisiyle dielektrik seramik malzemlerde rezonans frekansı iki sebepten değişir; lineer termal genleşme ve dielektrik sabitin sıcaklığa bağlı değişmesi [7]. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimini ifade eden terimler sıcaklık katsayısı (τ_k) ve dielektrik malzemelerin rezonans frekans sıcaklık katsayısıdır (τ_f). Sıcaklık katsayısı (τ_k), malzemenin dielektrik özelliğini sıcalıkla değişim ölçüsünü göstermektedir ve aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır. Mikrodalga rezonatör kullanılan devrelerde sıcaklık katsayısının sıfır ya da sıfıra oldukça yakın olması beklenmektedir [1]. Sıcaklık katsayısı değeri idealden uzaklaştıkça devrenin soğuk ve sıcak günlede çalışması birbirinden farklı olacaktır. Uygulamalarda kullanılacak dielektrik rezonatörlerin -40 °C derece ile 100 °C derece arasında çalışması beklenmektedir ve bunun için de sıcaklık katsayısı değeri 10ppm°C $^{-1}$ olması gerekmektedir [1].

$$\tau_k = \frac{\varepsilon_{T2} - \varepsilon_{T1}}{\varepsilon_{T1}(T_2 - T_1)} \tag{2.9}$$

Denklemde T_1 ve T_2 iki farklı sıcaklığı, ε_{T1} ve ε_{T2} i ise bu sıcaklıklardaki dielektrik sabitini ifade etmektedir.

$$\boldsymbol{\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_k}{2}} \quad (2.10)$$

Rezonans frekansı sıcaklık katsayısı(τ_f), malzemenin lineer termal genleşmesine ve dielektrik sıcaklık katsayısına bağlı olarak ifade edilir. Malzemelerin uygulamalarda kullanılabilmesi için τ_f değerinin olabildiğince düşük olması beklenmektedir [1].

2.6 Dielektrik Bozulma

Katılarda görülen dielektrik bozulma mikrodevre parçaları, kablolar, kapasitörler ve diğer elektronik parçaların tasarımında limitleyici bir faktördür. Dielektrik bozulma mekanizmasının anlaşılması, tasarlanacak parçanın yalıtılmasını sağlamak için önem taşımaktadır. Genel olarak dielektrik bozulma iki sınıfta incelenmektedir. Bunlar; termal ve elektriksel bozulmadır.

Termal dielektrik bozulma, dielektrik malzemenin ısıtılmasıyla beraber elektrik iletkenliğinde de artış olduğunda meydana gelmektedir. Termal bozulma gerçekleşen malzemede yanma, çatlak oluşumu ya da bileşenlerine ayrılma gibi etkiler görülebilir. Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı büyük olan malzemelerde termal dielektrik bozulmanın görülme ihtimali de artmaktadır.

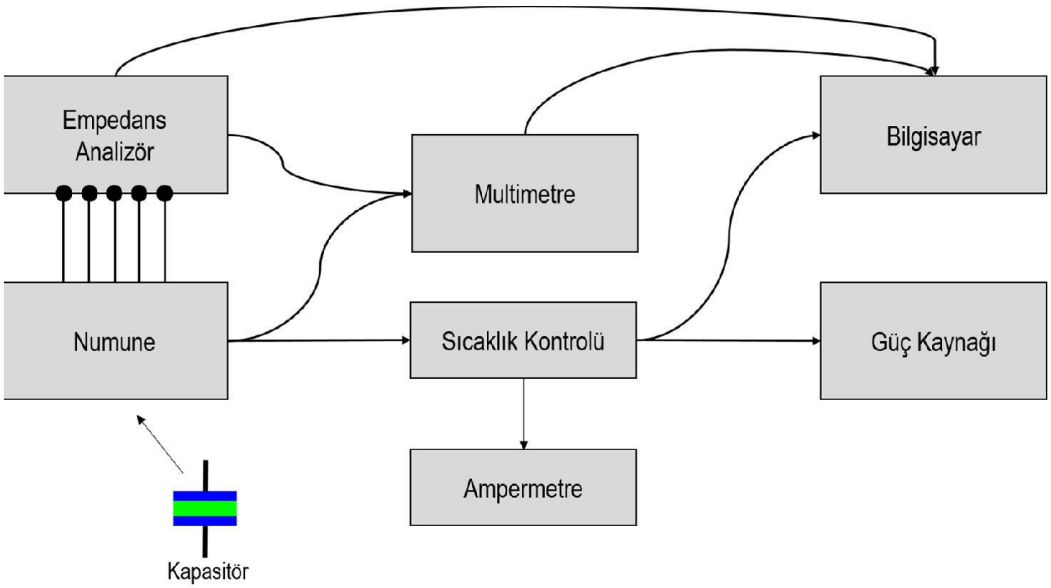
Dielektrik malzeme elektrik alan etkisi altında kutuplandığında kutuplaşma sonucunda malzemenin içindeki elektrik yükünün deplasmana uğraması sonucunda belirli bir gerinim oluşur. Bir atom elektrik alan etkisi altında uygulanan elektrik alana ters yönde yüklenerek elektronlarını kendine bağlı tutmaya çalışır. Uygulanan elektrik alan atomun uygulayabileceği karşıt yük limitinin üzerinde olduğu zaman ortaya serbest elektron çıkmaktadır. Yeterli büyüklükteki elektrik alan altında serbest kalan elektron malzeme içerisindeki diğer atomları da iyonize ederek yeni serbest elektronlar yaratarak zincirleme bir reaksiyon başlatmaktadır. Böylece serbest elektronlar çığ gibi büyüyerek malzeme üzerinden elektrik akımının taşınımını sağlamaktadır. Bu olaya *elektronik bozulma* adı verilir. Oluşan bu bozulma ile malzeme üzerinde geri çevrilmez hasarlar meydana gelmektedir [8]. Dielektrik mukavemete etki eden etkenler; yoğunluk, safsızlıklar, sıcaklık, nem ve uygulanan voltajın frekansı olarak sıralanmaktadır [9,10]. Birden çok etken tarafından kontrol edildiği için, tüm etkenleri kapsayarak dielektrik mukavemeti açıklayacak bir teori henüz geliştirilememiştir [11].

2.7 Dielektrik Spektroskopisi

Dielektrik spektroskopisi,malzemelerin dielektrik özelliklerini frekansa bağlı bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Tüm iletken olmayan malzemelere uygulanabilir. Bu yöntem malzemenin moleküler dinamiği ve yük taşıyıcıları hakkında bilgi edinmek için en uygun yöntemlerden birisidir . "Broadband Dielektrik Spektroskpisi" (BDS) yöntemi ile 10^{-6}Hz ile 10^{12}Hz arasındaki frekans aralığı incelenebilmektedir [12].

Kullanılan ölçüm tekniği numunenin içerisindeki dipol çiftlerini alternatif elektrik alanı ile etkiyerek malzemeye ait polarizasyon, elektriksel iletkenlik, dielektrik relaksaksiyon, dielektrik sabit ve dielektrik kayıp faktörünü hesaplamaktadır [13].

Şekil 2.5'de dielektrik spektroskopisinin şematik çizimi gösterilmiştir. Ölçülecek numune, iki paralel plaka arasına yerleştirilip yüzeyine belirli bir frekansta potansiyel fark uygulanır. Uygulanan potansiyel fark sonucunda numunenin üzerinde belirli bir faz kaymasıyla beraber akım oluşur. Oluşan faz kaymasının ve genliğinin gerçek ve sanal kısımları sayesinde malzemenin direnci hesaplanır. Malzemenin dielektrik özellikleri hesaplanırken kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.5 : Dielektrik spektroskopisi test düzeneğinin şematik çizimi [14].

$$\varepsilon(w,T) = \varepsilon'(w,T) + j\varepsilon''(w,T) \qquad (2.11)$$

Denklem 2.11'de w(2πf) açısal frekans değerini T ise sıcaklık değerini göstermetedir.

$$C(w,T) = \frac{\varepsilon_0 A\varepsilon\prime(w,T)}{d} \quad (2.12)$$

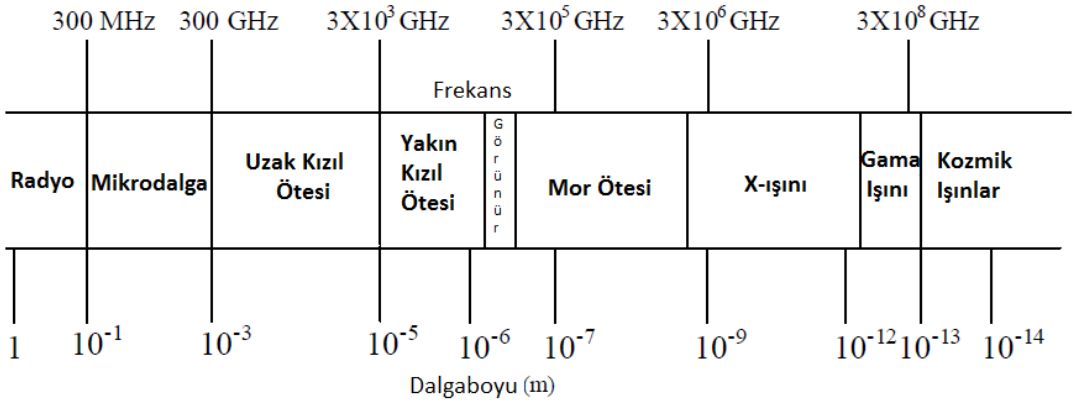
Denklem 2.12 de C kapasitansı, d kalınlığı, T sıcaklığı ve A ise numunenin yüzey alanını göstermektedir.

$$\sigma(w,T) = \frac{2\pi dw\varepsilon_0\, \varepsilon\prime\prime(w,T)}{A} \quad (2.13)$$

Denklem 2.13 de iletkinliğin hesaplanmasında kullanılan denklem verilmiştir.

3. MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLER

Haberleşme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte mikrodalga cihazlarda bulunan dielektrik seramik malzemelerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Mikrodalga dielektrik malzemeler cep telefonlarında, küresel konumlandırma sistemlerinde, askeri amaçlı kullanılan radarlarda ve uydu haberleşme sistemlerinden kullanılmaktadırlar. Mikrodalgalar ise, spekturumun 300MHz ile 300GHz arasındaki alan içinde yer almaktadırlar. Mikrodalgalar radyo dalgalarına göre daha yüksek frekansa ve daha düşük dalga boyuna sahiptirler. Bu sebeple, radyo dalgalarına kıyasla yüksek bant genişliği kapasitesine sahip olduğu için bilgi taşıma kabiliyetleri de fazladır.



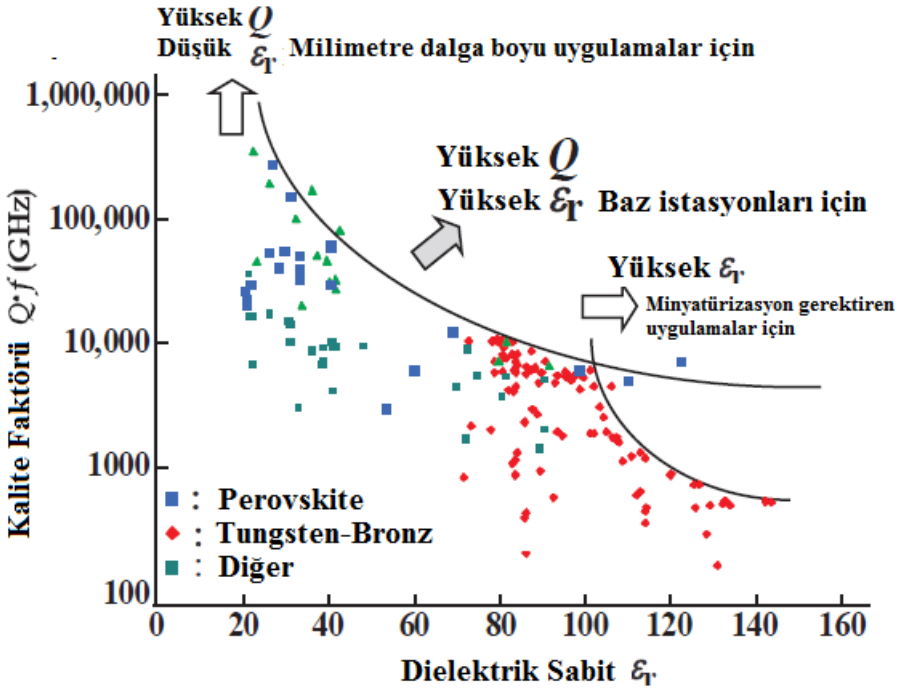
Şekil 3.1 : Elektromanyetik dalga spektrumu [6].

Mikrodalgalar, kablo tepki süresi ve taşınım süresi sebebiyle taşınması ve filtrelenmesi için özel cihazlara ihtiyaç duyarlar. Geleneksel transistörler, entegre devreler ve kablolar bu dalgaların taşınması için kullanılamaz. Yüksek frekanslarda geleneksel devrelerde oluşan yüksek direnç nedeniyle sinyal istenilen lokasyona ulaşamadan kaybolmaktadır. Bu nedenden dolayı mikrodalga devrelerinde seramik malzemeler dielektrik özellikleri sayesinde kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu alanda kullanılan seramikler rezonatör ve osilatör gibi parçaların üretiminde kullanılmaktadırlar.

Yüksek bağıl geçirgenlik, düşük kayıp faktörü ve termal kararlılığa sahip mikrodalga seramiklerin geliştirilmesi 1968'de Cohen tarafından Titania (TiO_2) üretilmesiyle başlandı [14]. Titanya yüksek bağıl geçirgenliği ve düşük kayıp faktörüyle dikkat çeken bir bileşimdi ancak 750 ppm/°C gibi çok yüksek dielektrik rezonans katsayısı

bu malzemeyi pratik uygulamar için kullanılamaz kılıyordu. 1970'li yıllarda düşük dielektrik sabitine ve uygulamalarda kullanımının önüne açacak ilk bileşim olan baryum tetratitanatı ($BaTi_4O_9$) geliştirilmiştir [15]. Bir sonraki önemli gelişme Japonya'da Murata Manufactaring tarafından üretilen (Zr, Sn) TiO_4 seramiklerinin geliştirilip seri üretim ile piyasaya sürülmesidir [16]. Yine aynı şirket tarafından birden çok bileşim geliştirilmiş olup +10 ila -10 ppm °C arasında rezonans sabit sıcaklık katsayısı ayarlanabilmiştir .

Sonraki yıllarda rezonans sıcalık katsayısı neredeyse sıfır olan ve düşük dielektrik kayıplarına sahip yeni kompozisyonlar geliştirilmiştir. Yapılan araştırmalar dielektrik sabitleri 3,9 ile 838 arasında değişen bir çok dielektrik seramik olduğunu ortaya koymuştur ancak kullanıma uygun olanlarının sayısı oldukça azdır. Bu malzemelerin uygulamalarda yer alabilmesi için hem sabit sıcaklık rezonans katsayılarının hem de kayıp faktörlerinin sıfıra yakın ya da sıfır olması beklenmektedir. Literatürde ortaya konan dielektrik seramik malzemeler genel olarak üç sınıfta incelenirler [5].



Şekil 3.2 : Mikrodalga dielektrik seramiklerinin dielektrik sabitine göre uygulama alanlarının gruplandırılması [5].

İlk grup olan yüksek dielektrik sabitine sahip ($\varepsilon_r \geq 50$) seramikler minyatürizasyonun ön planda olduğu alanlarda kullanılırlar. Bu grubun en önemli üyesi $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ (R=Pr, Sm, La) dielektrik seramikleridir. 70-100 arasındaki dielektrik

sabitleri ve düşük rezonans sıcaklık katsayısı değerleri ile cep telefonu gibi minyatürizason gereken mikrodalga cihazlarda kullanılırlar.

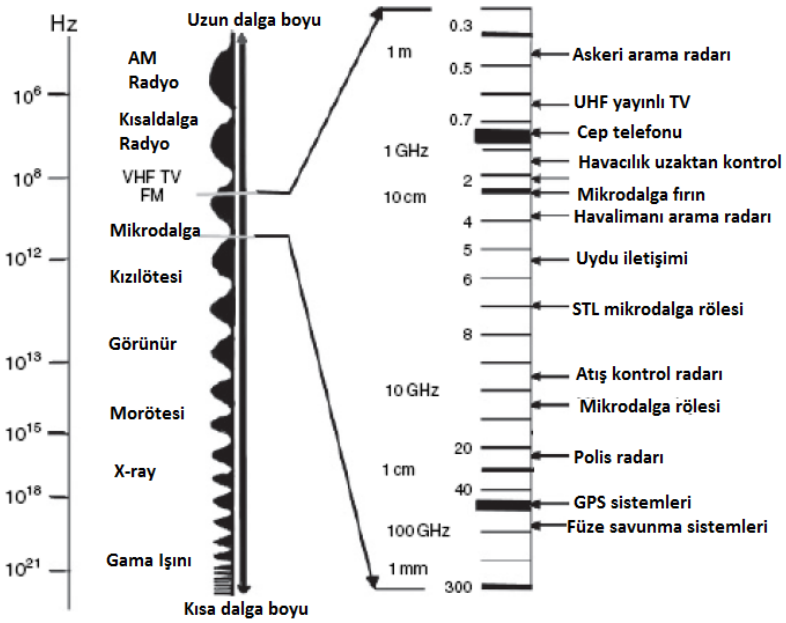
İkinci grup olan dielektrik sabitleri 25 ile 50 arasında değişen dielektrik seramikler aynı zamanda düşük dielektrik kayıp faktörüne sahiptirler. Bu grubun üyeleri uydu haberleşme sistemlerinde kullanılmaktadırlar. $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ve $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ bu grubun öne çıkan üyeleridir.

Üçüncü grupta dielektrik sabitleri 25ten küçük olan ve yüksek kalite faktörülerine sahip olan seramikler yer almaktadır. Bu gruptaki seramikler yüksek frekanslarda anten devre elemenları olarak kullanılırlar. Dielektrik sabitlerinin çok düşük olmasının sebebi çok güçlü kovalent bağlara sahip olmalarıdır. Bu nedenle malzeme içerisinde hem oluşabilecek elektriksel dipol sayısı hem de oluşan dipollerin hareket edebilme kapasitesi kısıtlıdır. Bu grup genellikle $MgSi_2O_4$, $MgAl_2O_4$ ve $ZnAl_2O_4$ gibi alüminat ve silikatlardan oluşmaktadır [5].

3.1 Dielektrik Rezonatörler

Mobil iletişimin ve uyduların yaygınlaşmasıyla dar frekans aralığında çalışan stabil filtrelere ve osilatörlere olan ihtiyacın da artmasına sebep olmuştur. Dar frekans aralığı ve stabilite istenen sinyalin parazitsiz olarak taşınmasını sağlamaktadır. Bununla beraber antenler de herhangi bir mikrodalga iletişim sistemi için önemli parçalardır.

Dielektrik rezonatör (DR) terimi ilk defa 1939 yılında Richtmeyer tarafından ortaya konmuştur [17]. Dielektrik rezonatör belirli bir frekans aralığında rezonans gösterebilen elektromanyetik parçalardır. DRlarda görülen rezonans metalik silindirik içi boş metalik dalga rehberlerine oldukça benzemektedir ancak DRlarda sınırlar bir geçirgen yardımıyla değil seramik malzeme ile dışarısındaki havanın geçirgenliğinin yüksek farktan dolayı oluşmaktadır. DR uygulamalarında sınır koşulları geometrinin bitmesiyle ve elektromanyetik dalganın havayla karşı karşıya gelmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.3 : Mikrodalga spectrum ve kullanım alanları [7].

Dielektrik rezonatör basitçe hava-dielektrik arayüzü arasındaki yansımadan dolayı hacmi içerisinde elektromanyetik dalganın depolanmasını sağlamaktadır. DRlar sinyal minyatürizasyonu istenen uygulamalarda kullanıldığında yüksek dielektrik sabit istenen bir özelliktir. Bununla beraber tüm uygulamalarda düşük dağılım faktörüne sahip olan malzemeler seçilmektedir [7].

Bunun sağlanması için kullanılacak DR malzemesinden kullanım alanında bağımsız olarak iki özelliği sağlanması beklenir. Bunlar yüksek kalite faktörü ve düşük dielektrik sıcaklık katsayısıdır.

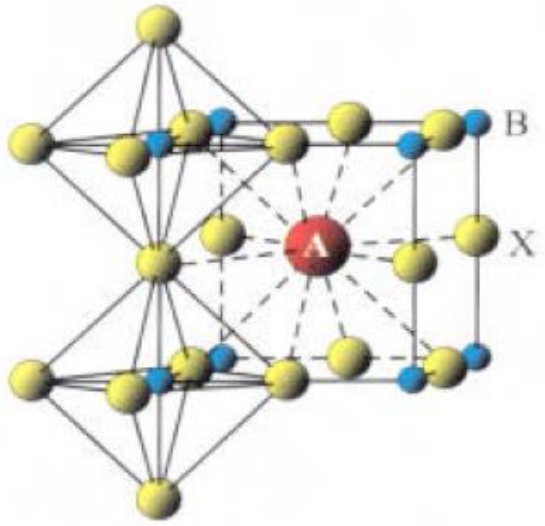


Şekil 3.4 : Ticari amaçlı üretilmiş çeşitli dielektrik rezonatörler [18].

3.2 Perovskit Yapılı Seramikler

Perovskitler yapısal çeşitlilikleri nedeniyle modern cihazlarda birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. Piezoelektriklik, piroelektriklik, ferroelektriklik, süperiletkenlik ve mikrodalga rezonanz gibi çeşitli yapısal özellikleri sebebiyle geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Mikrodalga uygulamalarda yer bulan bir çok seramik malzeme perovskit yapısına sahiptir.

Alman kimyager ve minerolojist Gustav Rose 1839 yılında $CaTiO_3$ mineralini keşfetmiştir [19]. Keşfettiği mineralin adını rus askeri görevlisi Lev Alexeievitch Perovsky'nin adını vermiştir ve perovskite yapı ilk defa bu mineralde görülmesine rağmen aslında $CaTiO_3$ yapısında oksijen alt örgüsü bozulmuş olduğu için ortorombik kafes yapısına sahiptir. Bu sebeple basit perovskite yapısını anlatırken kübik perovskite yapıya sahip olan $SrTiO_3$ bileğişi örnek gösterilir.



Şekil 3.5 : İdeal perovskite yapısı [1].

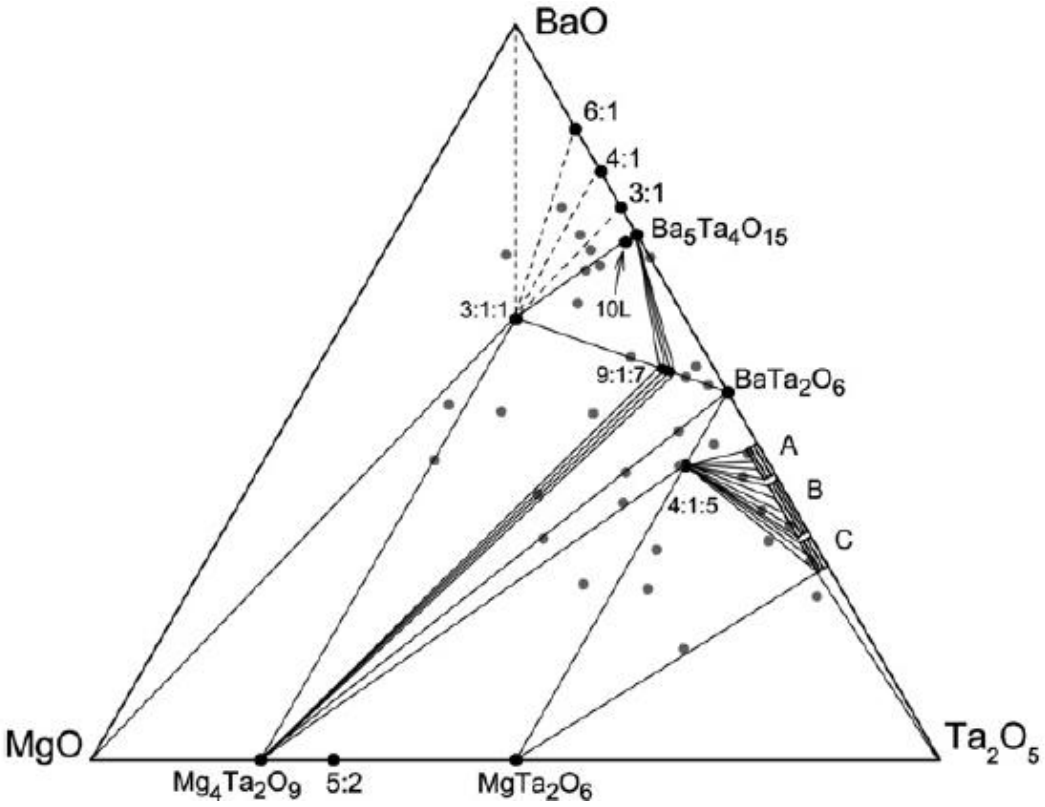
İdeal perovskite yapıya sahip bileşimlerin genel gösterimi ABX_3 (X=O, F) şeklindedir ve *basit perovskit* olarak da adlandırılır. Burada A büyük, elektro pozitif bir metal katyonudur ve kafes içerisinde oksijen atomlarıyla sıkı paketlenmiş bir şekilde bulunmaktadır, kordinat numarası on ikidir ve B katyonun kordinat numarası 6dır. B ise sıkı paket düzenindeki oktehedral boşluklara yerleşen ufak bir metal iyonudur. Basit perovskite yapıda A ve B iyonlarının yerlerinde birer iyon bulunur. $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_30$ $A^{+3}B^{+3}O_3$ ve $B^{+6}O_3$ şeklinde bulunabilirler. Bu yapıda A katyonları [0, 0, 0] pozisyonunda, B katyonları [½, ½, ½] pozisyonunda ve oksijen atomları ise [0, ½, ½], [½, 0, ½] ve [½, ½, 0] pozsiyonlarında bulunmaktadır [1].

Perovskitler birden fazla çok değerlikli elementi A ve B katyonu olarak barındırabilirler. Bu gibi yapılar $A(B'_xB'_{,y})O_3$ şeklinde gösterilir ve *karmaşık perovskit* olarak adlandırılmaktadır. B' ile B'' iki farklı valans değerlikli elementtir ve bu yapıda x ve y değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Mikrodalga uygulamalarda kullanılan dieletrik seramiklerden $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $BaSr(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ve BMT karışık perovskite yapıya örnek gösterilebilir.

3.2.1 BMT seramikleri

Mikrodalga iletişim teknolojisinin gelişmesiyle yeni malzeme geliştirme amacıyla 1950lerin başında baryum temelli karmaşık perovskite yapıya sahip $Ba(B'_{1/2}B''_{1/2})O$ ve $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})$ yapıları hakkında geniş araştırmalar yapılmıştır [20]. 1961 yılında Galasso ve diğerleri Sr, Ca, Zn, Co ve Ni iyonlarının B' yerine konularak $Ba_3B'Ta_2O_9$ molekülüne etkisini incelemiştir [21]. 1963 yılında Galasso ve Pyle yaptığı çalışmalarla B yerine yerleşen katyonlar arasında iyon yarıçapı ve yük farkının artmasıyla oluşan perovskite yapının daha düzenli olduğunu ortaya koymuştur ki bu kural günümüzde 1:2 düzenine sahip olan karmaşık perovskite yapılı seramikler için geçerliliğini korumaktadır [22]. Yine aynı yayında $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O3$ (BMT) ve $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT) gibi yeni yapılar kafes parametreleriyle birlikte verilmiştir.

BMT seramiği 1982 yılındann beri çalışılmasına rağmen üçlü faz diyagramı üzerinde yazılan ilk akademik makale Roth tarafından 2003 yılında yayınlanmıştır [23]. Bu çalışmada $BaO\text{-}MgO\text{-}Ta_2O_5$ üçlü faz diyagramı sabit 1450 °C sıcaklıkta incelenmiştir. İlk çalışmayı geliştirmek için Kolodiazhnyi ve diğ. 2009 yılında yeni bir makale yayınlayarak ortaya konan ilk faz diyagramının eksikliklerini gidermiştir [24]. Çalışılan sistemde yalnızca üç farklı üçlü bileşim bulunmuştur. Bunlar; 3:1:1 perovskit $Ba_3MgTa_2O_9$, 4:1:5 ortorombik $Ba_3MgTa_2O_9$ ve 9:1:7 tetgonal tungsten bakır yapısına sahip $Ba_9MgTa_{14}O_{45}$ olarak görülmüştür. Üçlü faz sistemindeki diğer bileşiklerin dielektrik özellikleri zayıf olduğu için üretilecek yapıda bulunması istenmemektedir.



Şekil 3.6 : $BaO:MgO:Ta_2O_5$ 1450 °C sabit sıcaklıkta denge diyagramı [24].

İlk üretim yöntemi olan tek adımlı karışık oksit yöntemi literatürde genişce araştırılmıştır. Fang ve diğ., reaktan malzeme boyutlarını 1 ila 2 mikron arasında seçip karşık oksit metodu ile BMT üretim basamaklarını detaylıca incelemiştir [25]. Yapılan çalışmada 3:1:1 oranında $BaO:MgO:Ta_2O_5$ reaktan malzemeler karışıtırılıp bilyalı değirmende öğütüldükten sonra çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiştir ve bu işlem sonrasında da XRD görüntüleri alınmıştır. Çalışma kapsamında iki set numune hazırlanmıştır. İlk set numuneler hedeflenen sıcaklıklara ulaştıktan sonra hızlı soğutulmuştur. İkinci set numuneler ise zamanın reaksiyonlara etkisini incelemek için hedeflenen sıcaklığa ulaştıktan sonra yavaş soğutulmuştur. İlk set için hazırlanan bileşimler sırasıyla 600 °C den 1400 °C ye kadar çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş ve hızlıca soğutulmuştur. 600 °C de yeni bir yapı gözlennlenmemiş olup, 700 °C de $BaTa_2O_6$ ve $Ba_4Ta_2O_9$ fazları oluşmaya başlamıştır. 800 °C de ise $BaTa_2O_6$ ve $Ba_4Ta_2O_9$ fazlarının piklerinin yoğunluğu artmış ve BMT fazının pikleri görülmeye başlanmıştır. $BaTa_2O_6$ ve $Ba_4Ta_2O_9$ fazlarının MgO ile tepkimeye girerek BMT fazının oluşmaya başladığı 800 °C dereceden itibaren görülmüştür. 1100 °C derecenin üzerinde $BaTa_2O_6$ ve $Ba_4Ta_2O_9$ fazlarının miktarı azalmaya başlamış ve reaktan olarak kullanılan $BaCO_3$ ile Ta_2O_5 tamamen kullanılmıştır. BMT nin miktarı sıcaklık ile

birlikte artmaya devam etmektedir ancak 1400 °C ye kadar $BaTa_2O_6$ ve $Ba_4Ta_2O_9$ ara fazlarının varlığı gözlemlenmiştir.

$$BaCO_3 + Ta_2O_5 \rightarrow BaTa_2O_6 + CO_2 \quad (3.1)$$

$$BaTa_2O_6 + 3BaCO_3 \rightarrow Ba_4Ta_2O_9 + 3CO_2 \quad (3.2)$$

$$Ba_4Ta_2O_9 + MgO \rightarrow 3Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3 + BaO \quad (3.3)$$

$$3BaTa_2O_6 + MgO \rightarrow 3Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3 + 2Ta_2O_5 \quad (3.4)$$

$$BaO + 2Ta_2O_5 \rightarrow BaTa_2O_6 \quad (3.5)$$

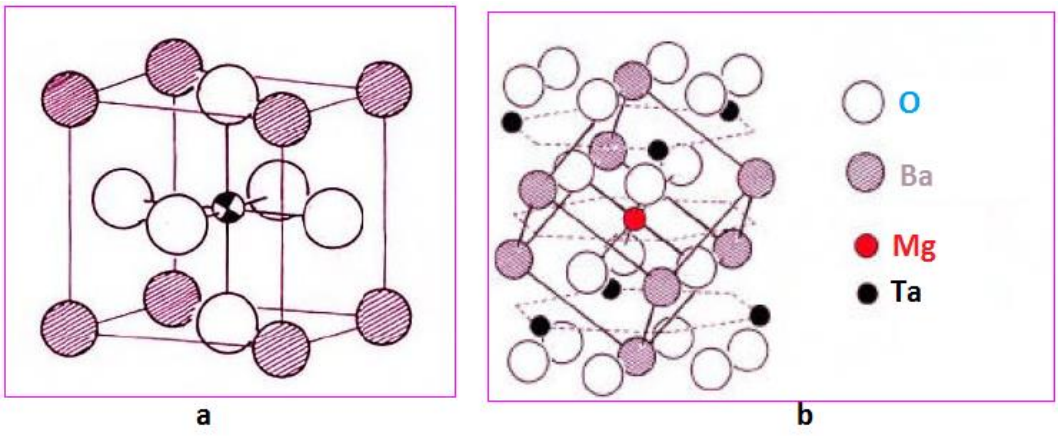
$$3BaCO_3 + Ta_2O_5 + MgO \rightarrow Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3 + 3CO_2 \quad (3.6)$$

Yukarıda gösterilen 3.1 ve 3.2 numaralı denklemlerde gösterilen reaksiyonlar 700 °C de gerçekleşmeye başlamaktadır. Denklem 3.3, 3.4 ve 3.5'de gösterilen reaksiyonlar ise 800 °C de başlamaktadır. 800 °C ile 1000 °C arasında reaksiyon 3.1, 3.2 ve 3.3 devam etmektedir. Sıcaklık 1000 °C nin üzerine çıktığı zaman reakksiyon 3.4 ve 3.5 faz oluşumunu belirlemektedir. Denklem 3.3 ve 3.5 BMT oluşumunun yanında Ta_2O_5 ve $BaTa_2O_6$ ikincil ürünlerinin de oluştuğunu göstermektedir. Oluşan $BaTa_2O_6$ fazı bileşimde tepkimeye girmemiş $BaCO_3$ ile birleşerek yeni $Ba_4Ta_2O_9$ fazlarını oluşturmaktadır ve bunun sonucunda 1400 °C derecede $Ba_4Ta_2O_9$ ikincil fazının bulunmasının nedeni açıklanmaktadır.

Geçen sürenin reaksiyona olan etkisini incelemek için ilk set numunelerle aynı bileşime sahip olan numuneler 600 °C ile 1350 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda 1 saat süreyle bekletilmiştir. 700 °C dereceye kadar reaktan bileşimlerin dışında bir bileşim görülmemiştir. 800 °C derecede BMT ve $Ba_4Ta_2O_9$ fazları görülmüştür.1000 °C derecede $BaCO_3$ ve Ta_2O_5 in kaybolduğu görülmüştür ancak MgO'in varlığı 1250 °C dereceye kadar görülmüştür. $Ba_4Ta_2O_9$ fazı 1350 °C derecede tespit edilmiştir. İlk set numunelere kıyaslandığında $BaTa_2O_6$ fazı ikinci set numunelerde görülmemiştir. Bunun sebebinin $BaTa_2O_6$ fazının reaksiyon başlangıcında üretilip ardından harcanması olarak düşünülmüştür.

Perovskit ailesinde yalnızca yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan çeşitli katı çözeltiler bulunmaktadır. BMT hususunda $BaTiO_3$ yapısında B atomu yerine iyon yarıçapları karşılaştırabilir olan Mg ve Ta iyonlarının yer alması örnek gösterilebilir. BMT bileşiğinde düzensiz yapı kübik Pm3m kristal simetrisine, düzenli yapı ise hegzagonal P3m1 kristal yapısına sahiptir. Şekil 3.7'de gösterilen (b) gibi B yerine gelen iyonların

kafes boyunca periyodik bir düzene sahip olması uzun dizilimli düzen olarak adlandırılır.Bu düzende B yeri katyonları {111} düzleminde sırasıyla Ta, Ta, Mg olacak şekilde kafes boyunca sıralanmaktadır [1]. Düzenli yapıda kafes yapısı [111] yönü boyunca genişlemekte ve buna dik olan doğrultular boyunca sıkışmaktadır. Sıkışma sonucunda (422) ve (226) yansımalarının ayrıştığı görülmektedir [26]. Bazı araştırmalar uzun dizimlili düzene sahip olan BMT nin kalite faktörünün daha yüksek olduğunu göstermektedir [27,28]. Bu sonuç seramiklerin uzun süreli yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle hem kalite faktörlerinin hem de düzeninin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. İlk bakışta bu iki olgu birbirleriyle bağlantılı görünse de aksini gösteren çalışmalar da mevcuttur. Sol-jel yöntemiyle üretilen BMT de neredeyse tamamen düzenli yapı hakimken kalite faktörü oldukça düşüktür [29]. Yapılan diğer bir çalışmada iki aşamalı karışık oksit yöntemiyle üretilen BMT karıştırılmış oksit yöntemiyle üretilene kıyasla %20 daha düzenli yapıya sahipken kalite faktörü yalnızca %8 artmıştır [30]. Matsumato ve diğ. yaptığı bir çalışmada BMT ye $BaSnO_3$ dopantı katmıştır ve katılan dopant sayesinde kalite faktörünün arttığını ancak kafes yapısının düzeninin azaldığını bulmuşlardır [31]. Literatürdeki çalışmalar kafes düzeninin dielektrik özelliklere etkisini açıklamada henüz yeterli seviyede değildir.



Şekil 3.7 : (a) Düzensiz yapıya sahip BMT (b) Düzenli yapıya sahip BMT [1].

Nomura ve diğ.,düzenli perovskite yapıya sahip, yoğun, yüksek kalite faktörü ve sıcaklık kararlılığına sahip, mikrodalga dielektrik resonatörerinde uygulama bulabilecek olan $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ bileşiğini başarılı bir şekilde sentezleyip potansiyelini ortaya çıkarmıştır [32]. Sinterlenebilirliğini arttırabilmek için Mn katkısı yapılmıştır ve bunun sonucunda Q.f değeri 10.5 GHz için 16800+-300, ε_r = 25 ve sıcaklık dielektrik rezonans katsayısı 2.7ppm/°C bulunmuştur. Bir diğer çalışmasında $BaTa_2O_6$ ve $Ba_5Ta_4O_{15}$ gibi ikincil fazlarının oluşumunun BMT tane boyutunu

arttırdığını gözlemlemiş ve artan tane boyutunun dielektrik özellikleri azalttığını göstermiştir [33].

BMT seramiğinin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi için bir çok araştırma yapılmıştır. BMT sentezinde karşılaşılan en önemli sorunlar yüksek sinter sıcaklığı nedeniyle MgO in uçması ve buna bağlı olarak Mg içermeyen $BaTa_2O_6$, $Ba_4Ta_2O_9$ ve $Ba_5Ta_4O_{15}$ gibi ikincil fazların oluşması ve katyon düzeninin ısıl kararsızlık sebebiyle bozulması olarak gösterilmektedir. Bu sorunların ilk olarak ortaya konulduğu çalışmalarda BMT'nin sentezlenmesinde kullanılan mekanizma karışık oksit metodudur. Karşılaşılan sorunların üstesinden gelmek için çeşitli üretim yöntemleri ve dopant eklenmeleri denenmiştir.

Çeşitli araştırmalarda sol-jel yöntemi ile BMT sentezi sağlanmıştır[26,36]. Yapılan çalışmalar sonucunda sinter sıcaklığı 1300 °C derecelere kadar gerilemiştir ve teorik yoğunluğun %96sına kadar yoğunluk elde edilmiştir. Renoult ve diğ., numunelerini 1400 °C derecede beş saat sinterleyerek tamamen B yeri katyonlarının düzenli yapıya sahip olduğu kafes yapısını elde etmiştir. Elde edilen yüksek yoğunluğa ve B yeri katyonlarının düzenli yapısına rağmen yapılan çalışma sonucunda kalite faktörünün 7.71GHz de yalnızca 49,421 olduğu görülmüştür. Sinter sıcaklıkları 1600 °C ye çıkarıldığında da kalite faktöründe iyileşme gözlenmemiştir. Ölçülen özelliklerin düşük olmasının sebebi olarak düşük sıcaklıktaki sinter sıcaklığından dolayı noktasal hata konsantrasyonunun fazla olması, kullanılan hammadelerin safsızlığı ya da tespit edilemeyecek kadar az miktarda istenmeyen ikincil faz oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir [29].

Lu ve diğerleri de sol-jel yöntemiyle BMT sentezlemeye çalışmışlardır ancak üretim sırasında $TaCl_5$ bileşiğinden gelen klor iyonlarının kontaminasyonu numunelerde çatlamalara sebep olmuştur ve sinter sıcaklığının düşürülmesinde herhangi bir katkısı olmamıştır. Aynı yayında sentezlenen numunelerin dielektrik özellikleri hakkında bilgi verilmemiştir [35].

Literatürde çalışan bir diğer yöntem sinterleme sıcaklığını dopantlar ile düşürülmesidir. Nomura ve diğ., BMT sentezi sırasında kompozisyonunun içine molce %1 Mn katarak 1550 °C de üç saat sinterleyerek 10.5GHz de 176,400 kalite faktörü elde etmişlerdir [32]. Kim ve diğ. dopant olarak kalsiyum kullanmışlardır. %0.083mol Ca ilavesiyle sinterleme işlemini 1650 °C de iki saat olarak

uygulamışlardır ve sonuç olarak kalite faktörünü 10.5GHz de 94.500 olarak tespit etmişlerdir. Katayama ve diğ., dopant olarak kobalt kullanmışlardır. $Ba((Co_{0.0125}Mg_{0.0875})_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ kompozisyonunu elde etmişlerdir ve sinter işlemini 1600 °C de 64 saat süresince uygulamışlardır. Q.f değerini 103,000 olarak tespit etmişlerdir [36]. Chen ve diğ. dopant olarak ağırlıkça %3 NaF ve %5 $BaO.Nd_2O_{3.5}TiO_2$ kullanmışlardır ve numunelerini 1200 °C ve 1400 °C de sinterlemişlerdir ancak bu çalışmanın sonucunda da kalite faktörleri istenilen seviyelerde tespit edilmemiştir [37]. Literatürde çeşitli değerlikli dopantların yapıya katılarak sinterleme sürecinin geliştirilmeye çalışıldığı görülmüştür ancak bu çalışmaların büyük bir kısmında artan sinterlenebilme özelliğiyle beraber üretilen bileşimlerin kalite faktörlerinde azalma gözlemlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada iki adımlı karışık oksit yöntemi dielektrik özellileri iyileştirmek için geliştirilen bir başka metotdur ve saf $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ seramiklerinin iki kademeli olarak sentezlenebileceğini ortaya koymuştur [38]. İlk adımda 1:1 oranında MgO ve Ta_2O_5 reaksiyona sokularak $MgTa_2O_6$ bileşiği sentezlenmekte, ikinci adımda ise sentezlenen $MgTa_2O_6$ ve $BaCO_3$ 1:3 oranında reaksiyona sokularak klasik karışık oksit yöntemi kıyasla daha düşük sıcaklıklarda saf BMT fazının elde edildiği öne sürülmüştür. Kolombit yapısına sahip olan ara bileşik pozitif sıcalık sabitlik katsayısına ve yüksek kalite faktörüne sahip bir bileşiktir. Surendaran'ın yaptığı çalışmada iki kademeli karışık oksit yöntemi ile üretilmiş olan BMT seramiğinin sinter sıcaklığı bir miktar azalmakla birlikte elde edilen seramiğin yoğunluğu ve kalite faktörü tek kademeli karışık oksit yöntemine kıyasla daha düşük olarak tespit edilmiştir.

Çeşitli üretim yöntemlerinin ve dopantların etkilerini inceleyen araştırmacılar aynı zamanda $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ bileşiğinin stokiyometrisindeki ufak sapmaların dielektrik özelliklerine etkisini de incelemiştir. Bu kapsamda yapılan araştırmaların genel amacı sinterleme süresince gerçekleşen taşınımın yapının stokiyometrisinin değiştirilmesi ile arttırılması ve bu sayede sinterlenebilirliğinin arttırılmasıdır. Literatürde ilk olarak Desu ve O'Bryan BZT karışık perovskite yapısını stokiyometri dışında sentezleyerek mikrodalga özelliklerini iyileştirme girişiminde bulunmuşlardır [39]. Lee ve diğ. kompozisyonunda Mg eksik olan BMT üzerinde çalışmışlardır ve stokiyometrik BMT ile kıyaslandığında tane büyümesinin daha hızlı gerçekleştiğni görmüşlerdir. Bununla beraber kalite faktöründe düşük gözlemlemişlerdir [39]. Surenderan ve diğ, BMT

bileşiğinin B' yeri katyonlarının ($Ba(Mg_{1/3-x}Ta_{2/3})O_3$) ve $A(Ba_{1-x}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$) yeri katyonlarının ayrı ayrı stokiyometriden hafifce saptığında ortaya çıkan dielektrik özellikleri incelemişlerdir [40]. Çalışma sonucunda her iki durumda da stokiyometrinin dışına çıkıldığında kafesin çarpıldığını ve elde edilen XRD görüntülerinde (422) ve (226) piklerinin ayrıştığı görülmüştür. Mg için x=0.015 üzerindeki değerler için istenmeyen $BaTa_2O_6$ ve $Ba_5Ta_4O_{15}$ ikincil fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Kompozisyonun baryumca eksik durumunda ise x=0.025 değeri bir limit olarak gözlemlenmiş ve bunun altındaki eksikliklerde $MgTa_2O_6$ ikincil fazının oluştuğu, bu limit değere kadar ise katyon düzeninin stokiyometrik BMT ile kıyaslandığında daha iyi sağlandığı görülmüştür. Her iki stokiyometrik dışı durumların dielektrik özellikleri kıyaslandığında ise Mg için x=0.015 değerinde kalite faktörü 100,500GHz ve Ba için x=0.075 değerinde maksimum kalite faktörü 152,580GHz olarak ölçülmüştür. Çalışma sonucunda stokiyometride baryumdan ufak bir miktar uzaklaşmanın kalite faktörünü arttırdığı görülmüştür. Bununla beraber stokiyometrik dengeden daha az baryum içeren numunelerin dielektrik sabiti 24.71 olarak ve dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı 1.2ppm /°C olarak ölçülmüştür [40].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan tez çalışması için hazırlanan BaO-MgO-Ta_2O_5 sistemine ait $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ numunelerinin üretimi için literatürde daha önce kullanılmaya üç kademeli ısıl işlem içeren bir yöntem kullanışmıştır. Çalışma kapsamında çeşitli oranlarda yapı baryumca fakirleştirilmiştir ve aynı oranla sırasıyla lantan ve yitriyum katkıları eklenmiştir. Yapılan deneyler kapsamında hazırlanan bileşimlerin genel gösterimi $Ba_{1-x}La_x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ve $Ba_{1-x}Y_x$ $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ şeklindedir. Burada x=0.025, 0.05, 0.1 olarak denenmiştir ve her katkı için üçer farklı bileşimde numuneler hazırlanmıştır. Üretilen numuneler kalsinasyon işlemi sonrasında soğuk izostatik pres ile şekillendirilmiştir. XRD görüntülerinin alınması için preslenmiş numuneler tekrardan öğütülmüştür ve XRD görüntüleri toz numunelerden alınmıştır. Sinter işlemi sonrasında dielektrik spektroskopisi için istenilen boyutlara talaşlı şekillendirme ile getirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmadan önce numuneler metalografik işlemlerden geçirilip termal dağlama ile yüzeyleri parlatılmıştır. Dielektrik spektroskopisi ölçümü için numunelerin yüzeyleri fiziksel buharlaştırma biriktirme yöntemiyle 500 nanometre kalınlığında gümüş kaplanmıştır. Dielektrik sabiti ve kayıp faktörünün tayini ise broadband dielektrik spektroskopisi yöntemi ile sağlanmıştır.

4.1 BMT Numunelerinin Hazırlanması

Reaktan olarak $BaCO_3$ (%99.98), Ta_2O_5 (%99.99) ve MgO (%98.3) numune sentezi için kullanılmıştır. Dopant olarak kullanılan nadir toprak elementleri ise Y_2O_3 %99.99 ve La_2O_3 %99.99 özelliklerine sahiptir. Çalışma kapsamında üç set bileşim çeşitli kompozisyonlarda hazırlanmıştır.

Üretim yöntemi olarak literatürde daha önce kullanılmaya üç aşamalı ısıl işlem içeren bir yöntem kullanılmıştır. Kullanılan yöntemde iki aşamalı kalsinasyon işlemine tabi tutulan bileşim bilyalı değirmende öğütülerek sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. $BaCO_3$ 812 °C derecede erimekte, 1360 °C derecede ise kaynamaktadır. BMT'nin üretim sıcaklıkları göz önüne alındığında 1360 °C de kaynayan $BaCO_3$'ın yapı

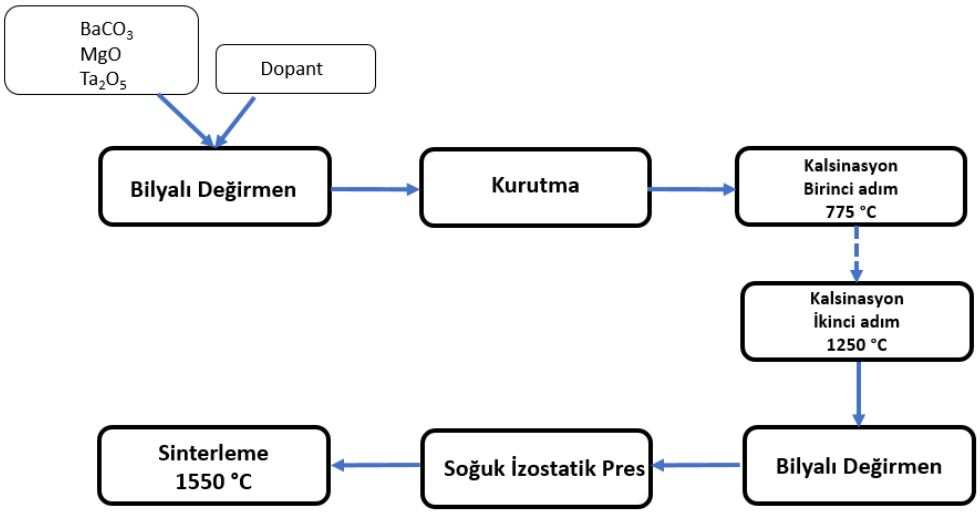
içerisinde bulunması sinterleme sırasında yıkıcı etkilere yol açacaktır. Bu sorunların üstesinde gelmek için literatürde daha önce uygulanmamış olan üç aşamalı ısıl işlem kullanılarak BMT sentezi yapılan çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. $BaCO_3$ 'ın erimeden parçalanarak BaO'e dönüşmesi için kalsinasyonunu ilk aşamasında 775 °C de belirli bir süre beklenerek $BaCO_3$'ın parçalanarak BaO'e dönüşmesi sağlamıştır. Bununla beraber kalsinasyon işleminin ikici kısmı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için kalsinasyon tamamlandığında ön reaksiyonlar tamamlanması ve kısmi olarak faz dönüşümlerinin gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu yöntemin bir diğer avantjı ise, kalsinasyon işlemi tamamlandığında $BaCO_3$'ın tamamen BaO'e dönüşmesi sağlanmasa bile, henüz kaynama noktasına ulaşılmadan üretilen toz numuneler fırından çıkarılarak bilyalı değirmende tekrardan öğütüldüğü için yapı içerisinde homojenizasyon sağlanmaktadır.

Reaktan olarak kullanılan tozların rutubetinin giderilmesi için 100°C sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Ardından bilyalı değirmende 14 saat zirko n bilyalar ile alkol ortamında öğütülmüştür. Sıvı ortamda öğütülen bileşimler tekrardan etüve konarak alkolün uzaklaşması sağlanmıştır ve takiben kuru öğütme işlemi bilyalı değirmende yaplmıştır. Tane boyutu küçülen bileşimler kalsine edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C de kalsinasyonun yapıya etkisi XRD görüntüleri ile incelenerek optimum sıcaklık olarak 1250°C seçilmiştir.



Şekil 4.1 : Tez çalışmasında kullanılan Retsch marka PM-100 bilyalı değirmen.

Kalsinasyon işleminde sonra elde edilen toz numuneler bilyalı değirmende kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Tane boyutu azalan kalsine olmuş toz numunelere silikon kalıplarda ön sıkıştırma uygulandıktan sonra soğuk izostatik pres yardımıyla 400MPa altında preslenmiştir.



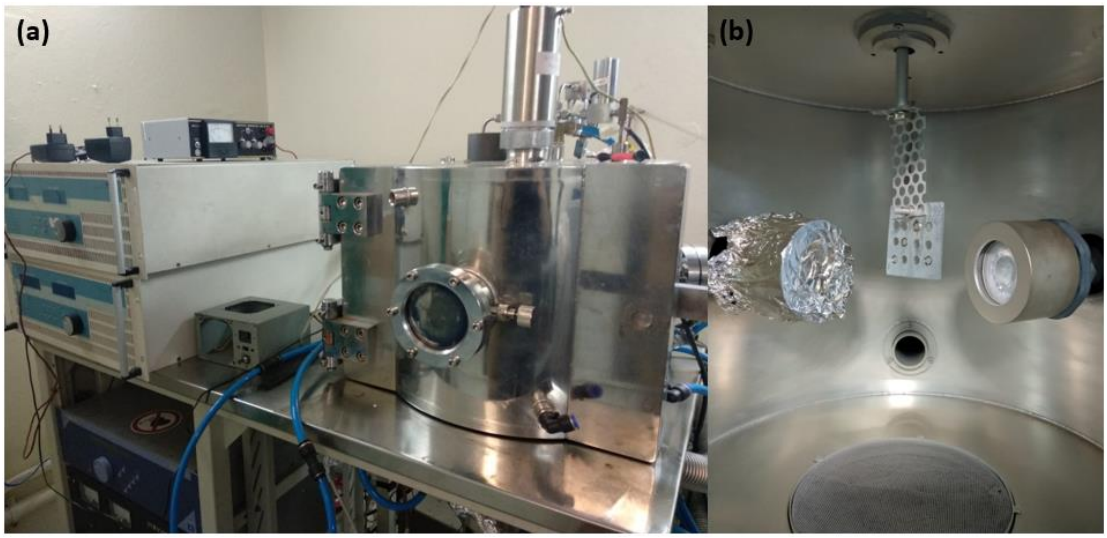
Şekil 4.2 : Üretim işleminin akış şeması.

Elde edilen numuneler 1550 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Çalışma kapsamında optimum sinter sıcaklığı ve sürsinin bulunması için 1450 °C ve 1550 °C sıcaklıkta numuneler sentezlenmiş ve optimum sıcaklık olarak 1550 °C seçilmiştir. Süre tayini için 1, 6 ve 10 saat sinterlenen numunelerin XRD görüntüleri kıyaslanmıştır ve optimum sinter süresinin 6 saat olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.3 : Talaşlı şekillendirme sonrası 5mm çapındaki numune.

Nihai şeklini alan numuneler dielektrik spektroskopisinde ölçümleri alınmadan önce fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile gümüş kaplanmıştır. Kaplama işlemi için kaplanacak numune boyutlarına göre bir kalıp tasarlanmıştır. Tasarımı İTÜ için özel yaptırılan bu cihazda numuneler 10^{-4} bar vakum ortamında magnetrom fışkırımlı bırakım yöntemi ile her iki yüzeyi 500 nanometre gümüş kaplanmıştır. Kullanılan düzenek Şekil 4.4' de gösterilmiştir.

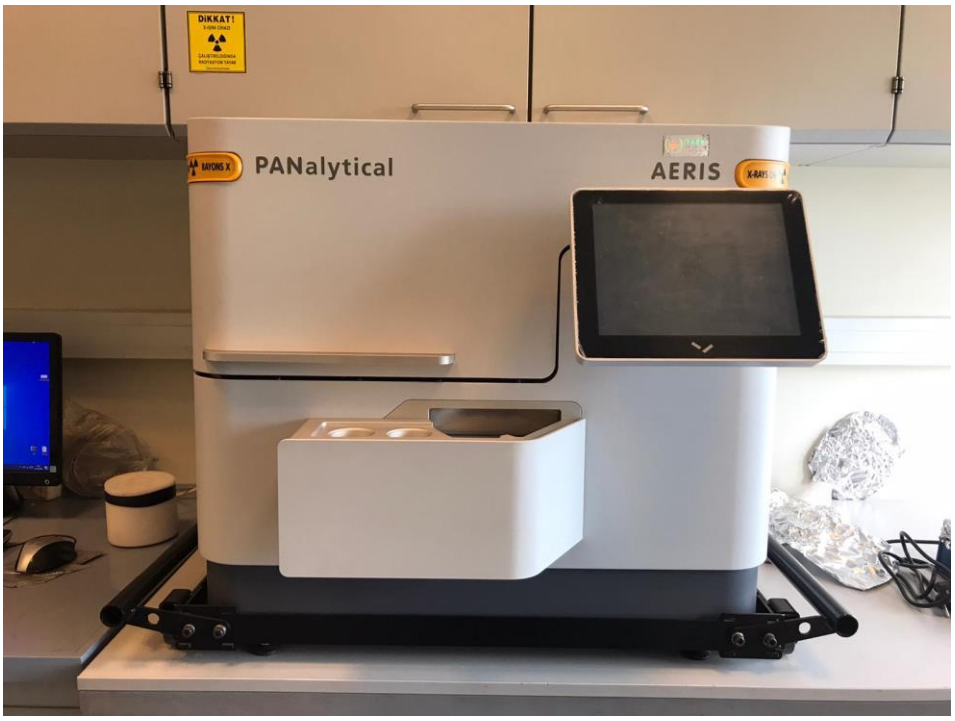


Şekil 4.4 : (a) Fiziksel buhar biriktirme düzeneğinin genel görüntüsü (b)kaplama odasının içinin görüntüsü.

4.2 X-Işını Difraksiyonu

X-Işını difraktometresi her kristalin kendine özgün kristal yapısına göre X ışınlarını kırmasıyla yapının kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Yapılan çalışmada numunelerin faz tayini Panalytical markasının AERIS modeli X ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Faz tayininde Cu-K_α (1,5418 Å) radyasyonu kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 4.5' de gösterilmiştir.

XRD ölçümleri 0-90 derece arasında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar JDPSD (Joint Committee of Power Diffraction Standarts) referans görüntüleriyle kıyaslanarak yorumlanmıştır. BMT için referans XRD görüntü kartı olarak 00-18-174 kodlu kart kullanılmıştır.



Şekil 4.5 : Tez çalışmasında kullanılan PANanalytical markasının ürettiği AERIS modeli X-Işını Difraktometresi.

Kristalin gelen X ışınını kırması ve kafes yapısı arasındaki ilişkiyi *Bragg Yasası* tanımlamaktadır ve Denklem 2.1'de gösterilmiştir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4.1}$$

Denklemde gösterien n bir sabit olup yansıma katsayısını, λ gelen x ışının dalga boyunu, d ışının katettiği mesafeyi ve θ yansıma açısını ifade etmektedir.

4.3 Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme sonrası fırından çıkarılan numunelerin yoğunluğu Arşimet Metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümü gerçekleştirebilmek için hassas terazi kullanılmıştır. Ölçümün doğruluğunu arttırmak için numuneler ölçüm öncesinde çapaklardan arınması için zımparalanmıştır. Yoğunluk ölçümünde kullanılan düzenek Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

Kurulan düzenekte önce numunelerin havadaki ağırlığı tartılıp ardından suda asılı ağırlıkları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Denklem 4.2'ye göre değerlendirilmiştir.



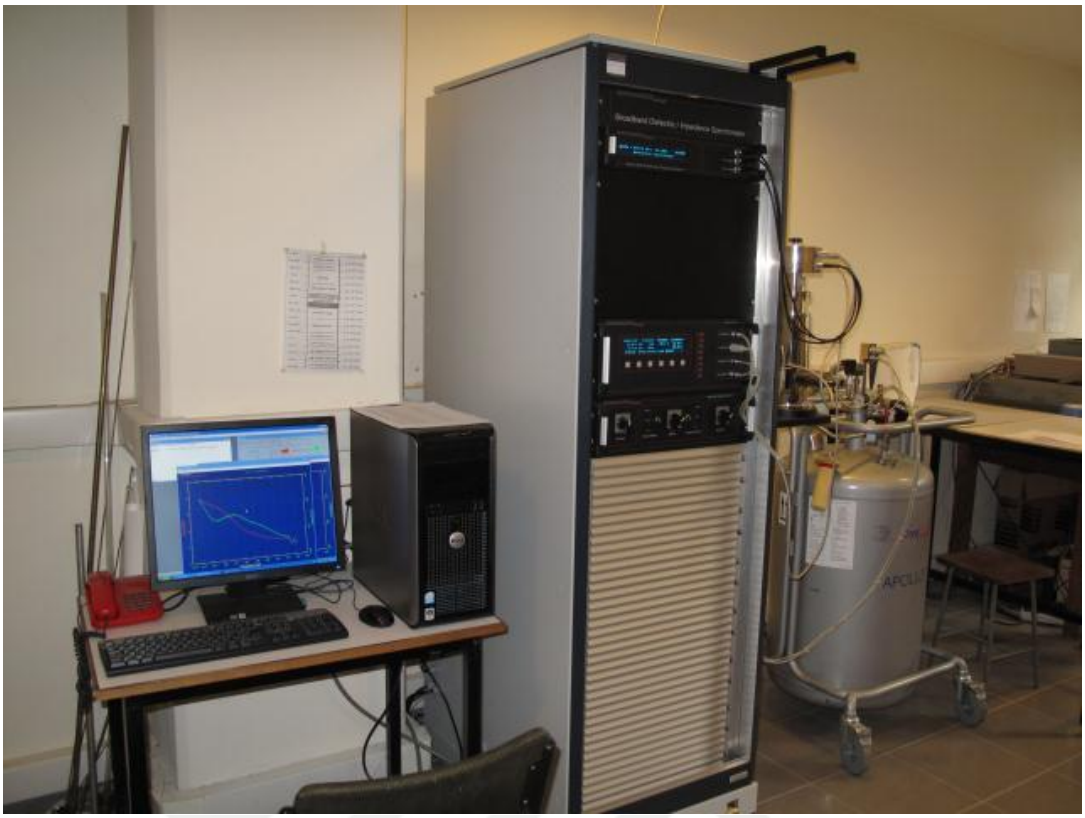
Şekil 4.6 : Yoğunluk tayinin kullanılan düzeneğin görüntüsü.

$$\rho = \rho_{su} \cdot \frac{W_h}{W_h - W_s} \tag{4.2}$$

Denklem 4.2'de ρ numunenin yoğunluğunu, W_h numunenin havadaki ağırlığını ve W_s numunenin suda asılı ağırlığını göstermektedir.

4.4 Dielektrik Özelliklerin Ölçümü

Yüksek frekansta dielektrik ölçümlerinin alınması istenen numuneler 5mm çap ve 5mm yüksekliğe sahip olacak şekilde üretilmiştir. İstenen boyularda üretilen numuneler ölçüm için gerekli olan boyutlara talaşlı şekillendirme ile getirimiştir. Dielektrik özellikleri ölçülecek numuneler fiziksel buhar biriktirme yöntemi her iki yüzeyi de gümüş kaplanmıştır. Numunelerin içerisindeki nem oranı dielektrik özellikleri etkileyeceği için ölçümden önce numuneler bir gün boyunca 100°C de etüvde bekletilmiştir.



Şekil 4.7 : Novocontrol firmasının BDS-40 modeli Broadband Dielektrik Spektroskopisi.

Dielektrik özellikler dielektrik spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında 10^6 Hz ile 10^9 Hz mertebesinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm yapan cihaz 10^3 ile 10^9 Hz aralığında çalışmaktadır. Yapılan ölçümde numuneye sabit bir frekansta V_0 voltajı uygulanır ve buna bağlı olarak numune üzerinde kendisiyle aynı frekansa sahip bir I_0 akımı oluşur. Bununla beraber numunenin geçirgenlik ve iletkinlik gibi özellikleri sebebiyle uygulanan V_0 voltajı ile elde edilen I_0 akımı arasında φ kadar faz farkı oluşmaktadır. Cihaz istenen frekans aralığında iletkenlik ve kapasitans değerliklerini toplayıp bilgisayardaki üretici tarafından sağlanan yazılımı yardımıyla toplanan verileri işlemektedir. Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımları ile beraber numunenin alternatif akım iletkenliği zamana bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda dielektrik sabiti, tanjant kayıp faktörü ve elektrik iletkenliği elde edilmiştir.

4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin mikroyapısı ve kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olmak için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kullanılan mikroskop İTÜ Kaplama

Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Jeol JSM-5410 modeli mikroskoptur ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



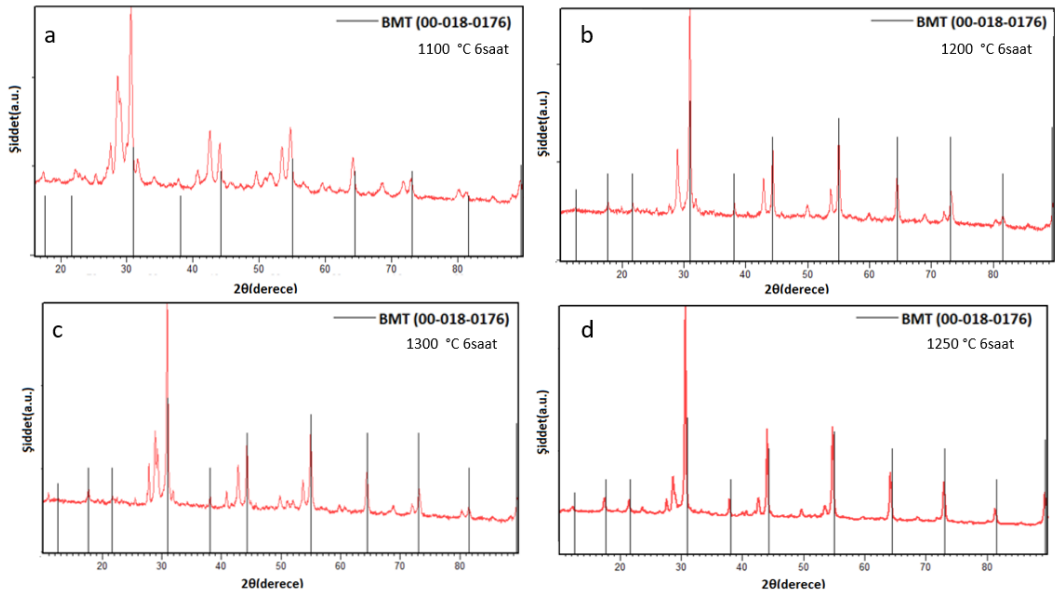
Şekil 4.8 : Jeol JSM-5410 Taramalı elektron mikroskobu

Görüntülüme için ikincil elektron ve geri saçılmış elektronlar kullanılmıştır. Mikroskop bünyesinde Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) bulundurmaktadır. Bu sayede elde edilen görüntülerde kompozisyonsal analiz yapılabilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1 X-Işını Difraksiyonu Sonuçları

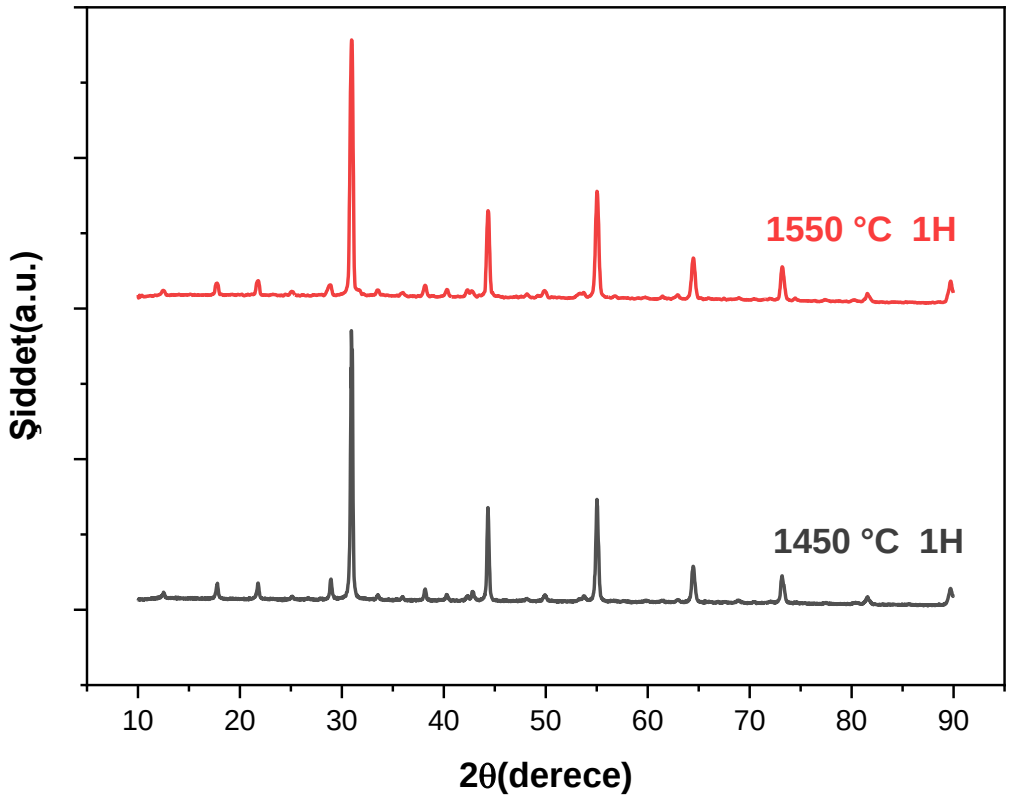
Üretim işlemi sırasında oluşan fazların tayini için kalsinasyon ve sinterleme işlemi sonrasında X-Işını difraktomeresi ile faz tayini yapılmıştır. Sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş numuneler agat havanda dövülerek toz haline getirildikten sonra faz tayini için XRD tekniği ile analiz edilmiştir. Üretim sürecinin ilk adımında kalsinasyon parametreleri değerlendirilmiştir. Bunun için 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C derece sıcaklıklarda numuneler sentezlenmiştir. Çalışılan her kalsinasyon parametresinin sonrasında XRD görüntüleri alınmıştır. Çalışmanın başında MgO'in kızdırma kaybı %1.7 olarak hesaplanmıştır ve bileşimler hazırlanmıştışr. Şekil5.1'de a,b ve c ile gösterilen XRD görüntüleri ilk bileşimin kalsinasyon sonuçlarını göstermektedir. Elde edilen ilk sonuçlarla reaksiyonun ilerleyişi hakkında bilgi sahibi olunsa da, MgO'in kalsiasyon sırasında beklenenden daha fazla uçtuğu XRD sonuçlarında görülmüştür. Buna bağlı olarak MgO içermeyen fazlar 28 derece civarında görülmektedir. 1100 °C ve 1200 °C altı saat boyunca yapılan kalsinasyon sonucunda istenilen bileşimlerin henüz oluşmadığı görülmüştür. 1300 °C de ise $Ba_4Ta_2O_8$ fazı görülmüştür. İkinci bileşimde MgO'in kızdırma kaybı %2 olarak hesaplanmıştır. Önceki sonuçlar incelenerek 1250 °C derecede 6 saat boyunca kalsinasyon ile devam edilmesi kararlaştırılmıştır. Alınan XRD patterininde referans BMT paternine kıyasla görülen piklerde sola doğru bir kayma olduğu görülmüş olup, bu kaymanın sebebi olarak reaksiyonların henüz sona ermediği sonucuna varılmıştır. Elde edilen patternlerde gözüken ekstra pikler ve pik pozisyonlarındaki kaymalar reaksiyonun halen devam etmekte olduğunu göstermektedir. Çift kademeli kalsinasyon sonucunda beklenildiği üzere $BaCO_3$'ın parçalandığı ve ön reaksiyolar tamamlanarak BMT fazının kısmen elde edildiği görülmüştür. Sinterleme sonrasında kalsinasyon sonucunda görülen ikincil piklerin azalması ya da kaybolması hedeflenmiştir.



Şekil 5.1 : İdeal kalsinasyon sıcaklığının tayin edilmesi için çalışılan kalsinasyon parametrelerinin XRD sonuçlarıı.

Artık piklerin reaksiyona girmemiş BaO, $BaTa_2O_6$ ve parçalanmamış $BaCO_3$ olduğu sonucu getirilmiştir. Kalsinasyon kinetiği gereği $BaTa_2O_6$ fazının piklerinin görülmesi beklenmektedir. $BaTa_2O_6$ fazı, 1350 °C derecenin üzerinden MgO ile birleşerek BMT fazının oluşmasını sağlamaktadır.

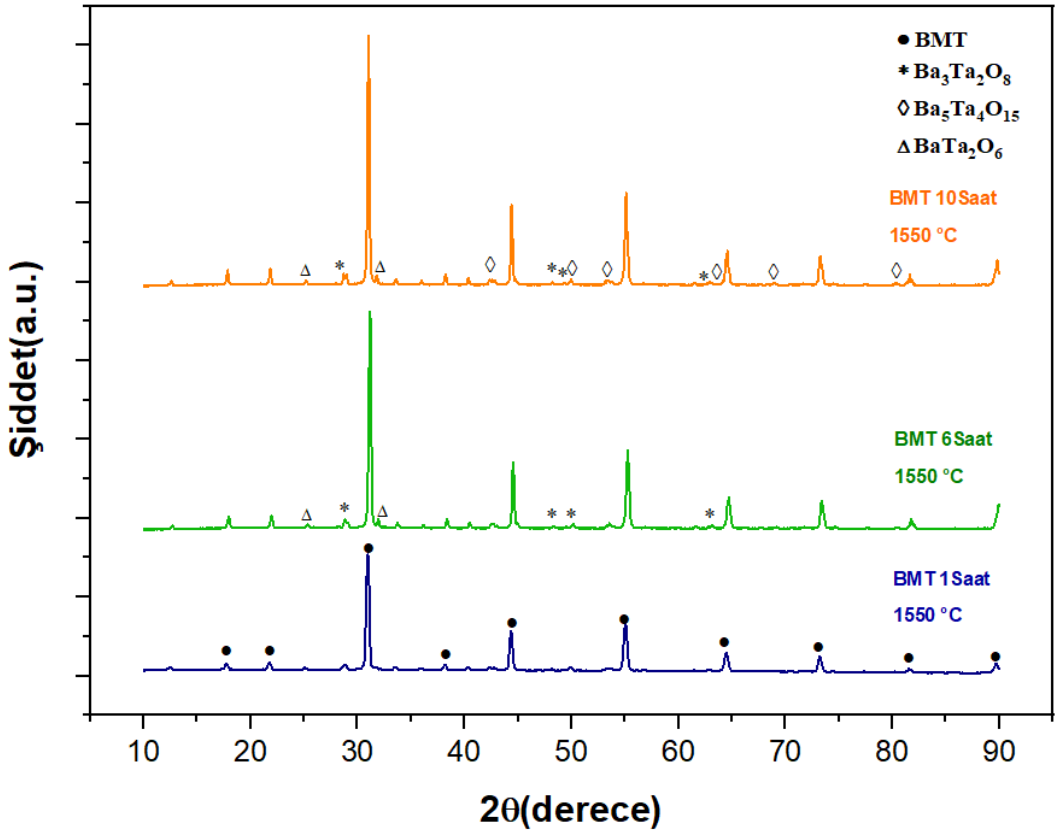
Kalsinasyon süresinin ve sıcaklığının kararlaştırılmasının ardından benzer süreç sinterleme sıcaklığı için uygulanmıştır. Sinter süresine karar vermek için 1450 °C ve 1550 °C derecelerde sinter sıcaklığının nihai yapı üzerindeki etkilerini kıyaslamak için her iki sıcaklıkta üretilen numuneler birer saat süreyle sinterlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla 1550 °C derecenin ideal sıcaklık olduğu ancak sinter süresinin yeterli olmadığı sonucuna varıldı. Sinterleme süresinin tayini için 6 ve 10 saatlik sürelerde numuneler çeşitli sürelerde sinterlendi ve ardından elde edilen XRD patternleri kıyaslanarak sinterleme için ideal süre ve zaman 1550 °C ve 6 saat olarak kararlaştırılmıştır.



Şekil 5.2 : 1550 °C ve 1450 °C derecede 1 saat sinterlenen numunelerin XRD patterni.

Hem 1550 °C hem de 1450 °C 1 saat boyunca sinterlenen numunelerde görülen pikler teorik yerlerinden sapmış olarak tespit edilmiştir ve bu sapma reaksiyonların halen devam ettiğini, nihai faz dengesinin sağlanmadığını göstermektedir. 1 saat boyunca sinterlenen numunelerde $Ba_3Ta_2O_8$ ikincil faz olarak düşük miktarda görülmüştür. 1 saat sinterlenen numunelerle 6 saat sinterlenen numunelerin XRD patternleri kıyaslandığında 1 saat sonucunda elde edilen piklerin genişliğini daha fazla olduğu ve bunun sonucunda kristalitenin 1 saatlik sürede yeteri kadar elde edilmediği sonucuna ulaşılmıştır. 1450 °C derecede sinterlenen numunenin XRD paterninde pik sapmasıyla beraber piklerde ayrışmalar görüldüğü için süreyle beraber sıcaklığın da yetersiz geldiği sonucuna varılmıştır. Bu sebepten dolayı ileriki numuneler 1550 °C derecede sinterlenmiştir. 6 saat ve 10 saat sinterlenen numuneler kıyaslandığında piklerin teorik yerlerine denk geldiği görülmüştür. Her iki sonuçta da ikincil faz olarak $Ba_3Ta_2O_8$ görülmüştür. Bununla beraber artan süre ile beraber MgO'in kısmi buharlaşmasının gerçekleştiği ve bunun sonucunda da $Ba_5Ta_4O_{14}$ fazının oluştuğu görülmüştür. 6 saat sinterlenen numunelerde $Ba_5Ta_4O_{14}$ oluşturduğu piklerin şiddeti daha düşükken, 10 saat sinterlenen numunelerde piklerin şiddeti artmıştır. Kolodiazhnyi ve diğ., yapmış olduğu çalışmada gösterdiği faz diyagramı

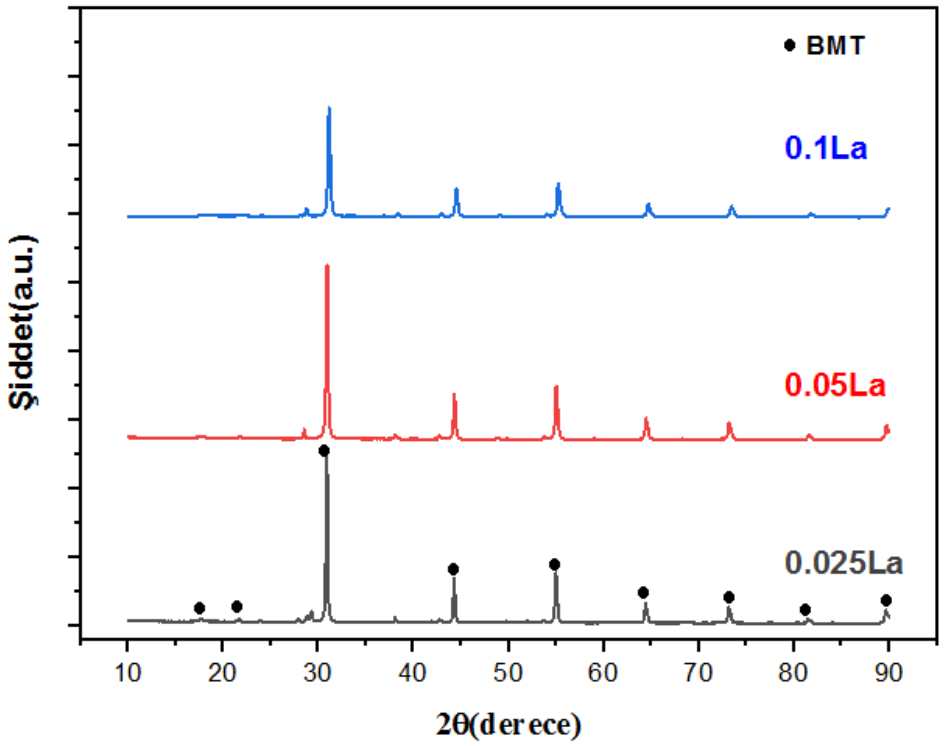
incelendiğinden MgO eksikliğinin oluşan yapıyı 3:1:1 yapısından bir miktar kaydırarak sağa doğru ötelediği ve bunun sonucunda da yapının $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$: $Ba_3Ta_2O_8$: $Ba_5Ta_4O_{14}$ alkamed çizgileri arasında kaldığı sonucuna varılmıştır. Şekil 5.3'de farklı sinterleme sürelerinde 1550 °C derecede elde edilen numunelerin karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Şekil 5.3'de farklı sürelerde sinterlenen bileşimlerin XRD paternleri kıyaslandığında optimum sürenin altı saat olduğuna karar verilmiştir. Burada artan sinter süresiyle beraber magnezyum içermeyen ikincil fazların arttığı görülmüştür. Bununla beraber artan sinter süresinin tane büyümesine sebep olacağı ve dielektrik kayıpları arttıracağı için optimum süre olarak altı saat belirlenmiştir.



Şekil 5.3 : 1550 °C derecede farklı sürelerede sinterlenmiş numunelerin XRD patternleri.

Sinter süresi ve sıcaklığının referans BMT numuneleri için ideal şartları kararlaştırıldıktan sonra dopantların etkileri incelenmiştir. $Ba_{1-x}La_x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ve $Ba_{1-x}Y_x$ $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ numuneleri hem kalsinasyon sonrasında hem de sinter işlemi sonrasında XRD paternleri elde edilmiştir.

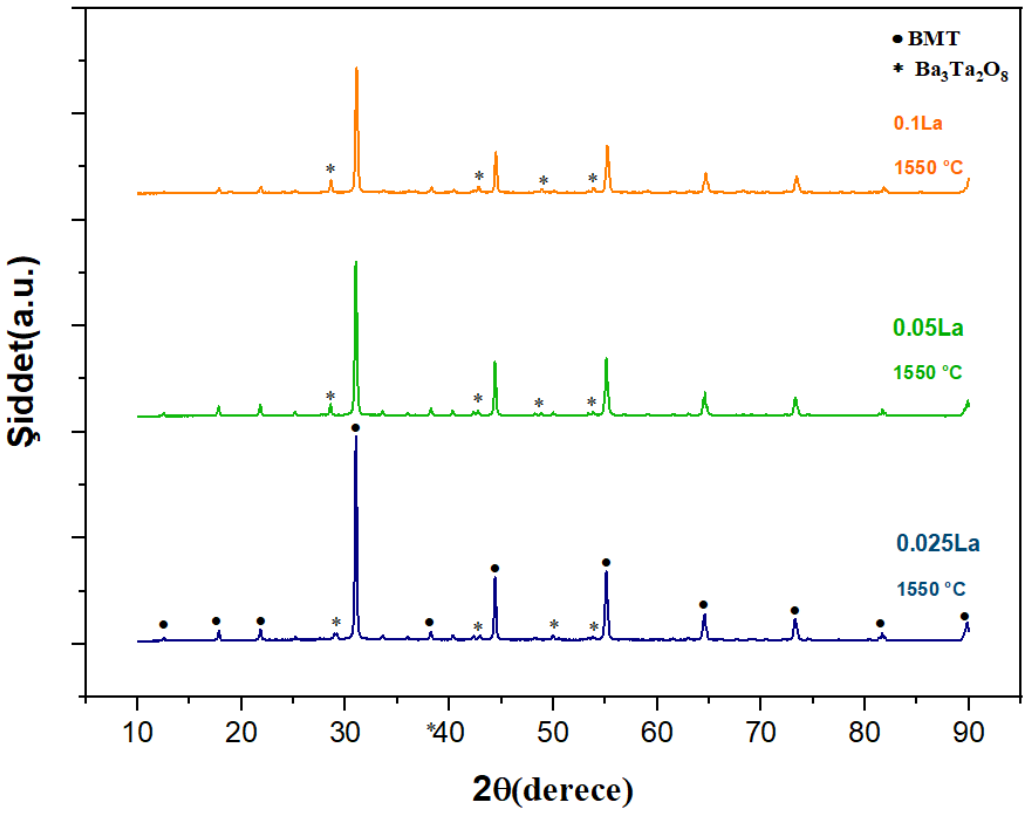
Lantan oksit dopantlı numunelerin kalsinasyon paternleri incelendğinde lantan dopantının x=0.025 miktarında referans BMT kalsinasyon paternine kıyasla pik kaymasının ve ikincil fazların bir miktar azaldığı görülmüştür. Bununla beraber artan lantan dopant miktarının pik pozisyonlarının teorik konumlarına denk gelmesine ve reaksiyona girmeyen fazların azalmasında olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Referans BMT paternine kıyasla yapıdaki lantan miktarının artması ile reaksiyonların hızlanmış olduğu görülmüştür.



Şekil 5.4 : Lantan katkılı numunelerin kalsinasyon sonrası XRD patternleri.

Buna rağmen sinterlenen numunelerin incelenmesinin ardından artık lantan oksitin yapıya katıldığı, kalsinasyon sonrasında görülen lantan oksit piklerinin yok olduğu ve lantanın yapı içerisine katılarak atom yarıçapı kendine göre daha büyük olan baryumun yerini alarak kafesin boyutunun küçülmesine sebep olmuştur. Bu sonuç artan lantan miktarıyla BMT piklerinin teorik pozisyonuna kıyasla sağa doğru yer almasıyla açıklanabilmektedir. Yine artan lantan miktarıyla beraber referans BMT paternlerinde de görülen $Ba_3Ta_2O_8$ fazının miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Lantan katkılı numunelerde $Ba_5Ta_4O_{14}$ ikincil fazı görülmemiştir.

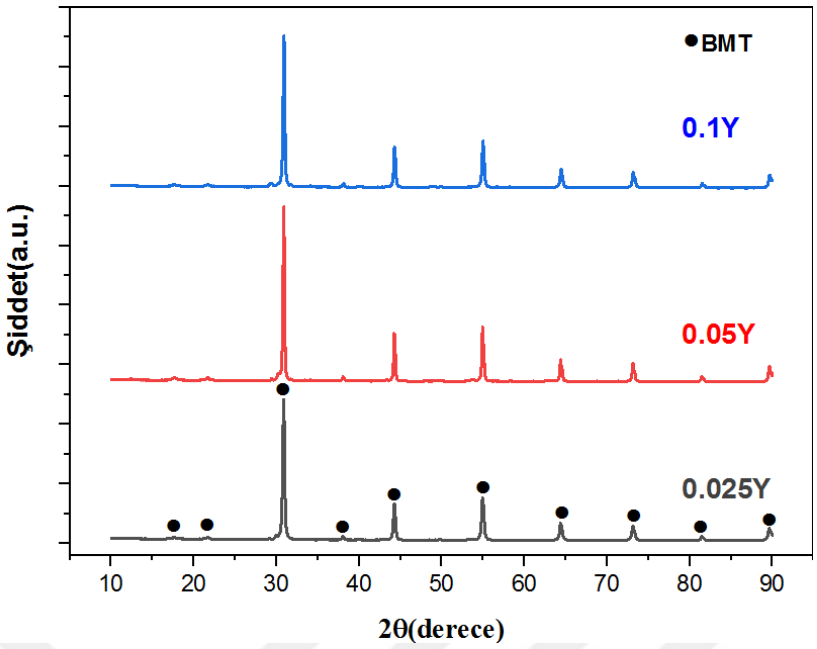
Artan lantan miktarıyla beraber 1:2 düzeninin azaldığı görülmüştür. X=0.025 katkılı numede süperlatis özelliklerine yansıtan (001),(100) ve (101) pikleri görülürken, artan katkı miktarıyal beraber bu piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 5.5 : Lantan katkılı numunelerin sinter sonrası XRD patternleri.

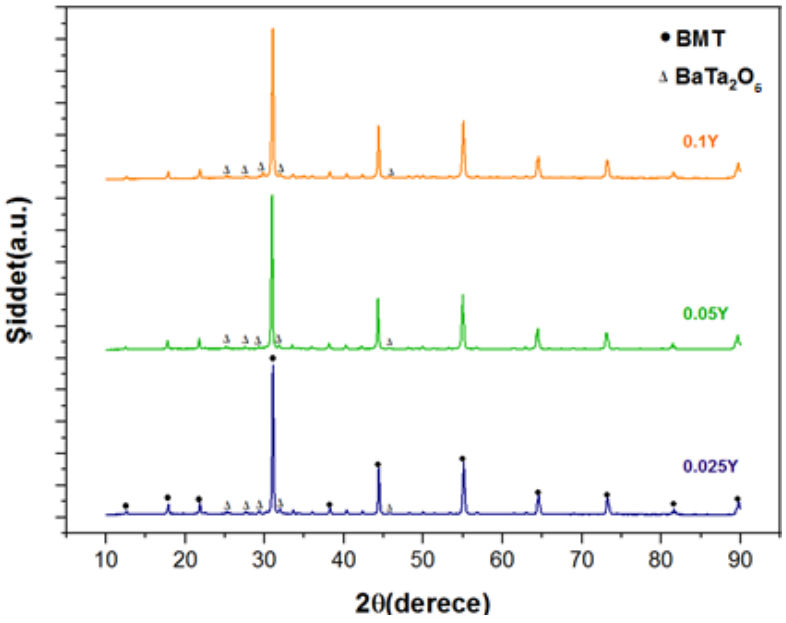
Kalsinasyon sonrasında elde edilen yitriyum katkılı numunelerde, 100 pikinin sol tarafındaki artık bir pik dışında ikincil bir faz görülmemiştir. Bu fazın karakterizasyonu elimizdeki XRD pattern veritabanına göre yapılamamıştır. Bahsi geçen artık pik dışında kalsinasyon sonrasında itriyimun kafes içerisinde çözündüğünü yorumu getirilmiştir.

Sinter sonrasında elde edilen patternler incelendiğinde yitriyum katkılı numunelerinde referans ve lantan katkılı numunelerdee görülen $Ba_3Ta_2O_8$ fazı görülmemiştir. Bunun yerine, yitriyum katkılı numunelerd $BaTa_2O_6$ fazı görülmüştür ve bu fazın şiddeti artan yitriyum katkısıyla orantılı bir şekilde artmıştır. Katkı miktarının artmasıyla beraber BMT piklerinde herhangi bir kayma görülmemiş olup, yitriyum katkısının kafes içerisinde çözündüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.6 : Yitriyum katkılı numunelerin kalsinasyon sonrası XRD patternleri.

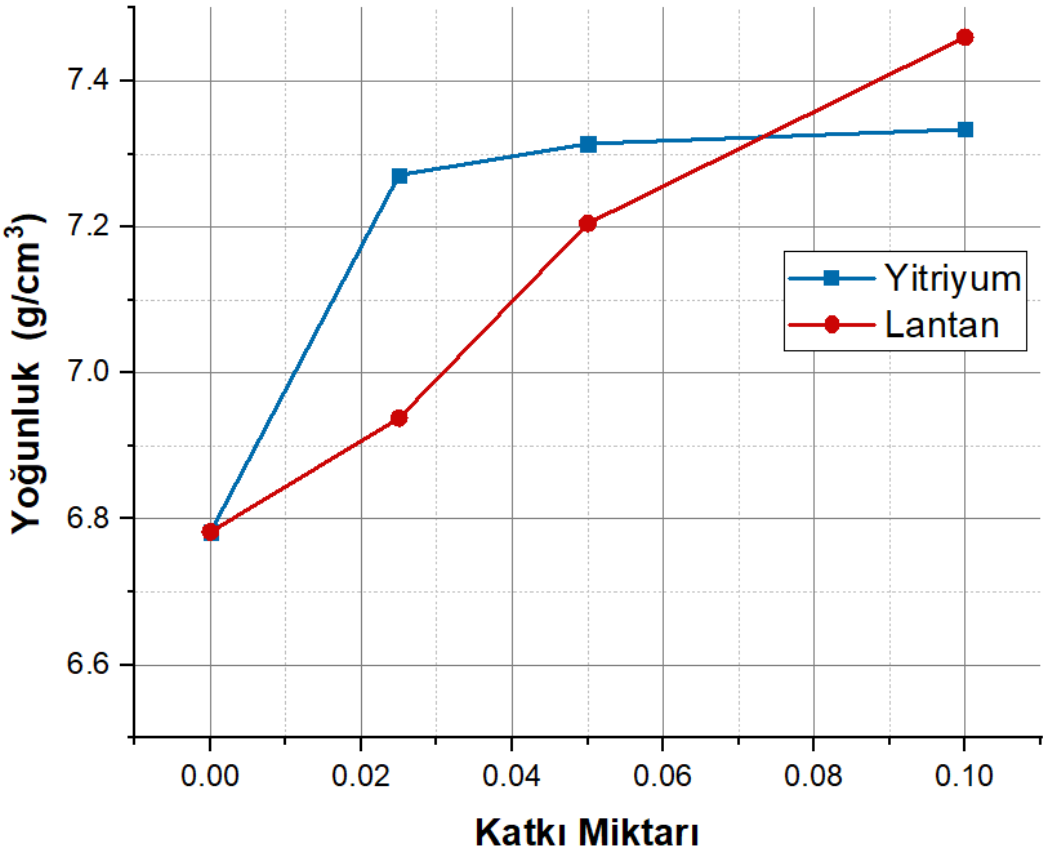
Sinterleme katkısı olarak kullanılan yitriyum ve lantanın tane sınırlarında difüzyon hızını arttırarak yapının sinterlenebilirliğini iyileştirdiği öngörülmektedir. Bununla beraber yapılan katkılarla sıvı faz sinterlemesi ile de yapının sinterlenebilirliğinin iyileştirilmesi mümkündür. Sıvı faz sinterlenmesi gerçekleştiğinde tane sınırlarında ergiyiklerin görülmesi beklenmektedir fakat elde edilen mikroskop görüntülerinde tespit edilmediği için sıvı faz sinterlemesinin gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.7 : Yitriyum katkılı numunelerin 1550 °C sinter sonrası XRD patternleri.

5.2 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Çalışılan kompozisyonlardan üretilen numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu ile hesaplanmıştır. Elde edilen yoğunluk değeri teorik yoğunluk değerine oranlanarak kıyaslanmıştır. BMT'nin teorik yoğunluğu 7.625 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Sonuçların karşılaştırılmalı grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 : Yitriyum ve lantan katkılı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.

Sonuçlar incelendiğinde katkısız BMT numuneleri için 6.782 g/cm^3 yoğunluk değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değer katkısız BMT numunelerinde teorik yoğunluğun %88.9'u olarak hesaplanmıştır. Lantan katkısı x=0.025 oranında katıldığında sinterlenme özelliklerini az bir miktarda iyileştirmiştir ve artan katkı miktaryla beraber sinterlenebilme özelliğinin daha fazla iyileştiği görülmüştür. Lantan katkısı x=0.1 miktarında olan kompozisyonlarda %97.8 oranında teorik yoğunluk elde edilmiştir.

Yitriyum katkılı numunelede katkı miktar ve yoğunluk oranı arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenmiştir. x=0.025 yitriyium katkısı ile %95.3 teorik yoğunluk elde edilmiş olup bu oran artan katkı miktarıyla bir miktar artarak %96.1'e yükselmiştir.

Çizelge 5.1 : Numunelerin arşimet yöntemiyle elde edilmiş yoğunluk değerleri.

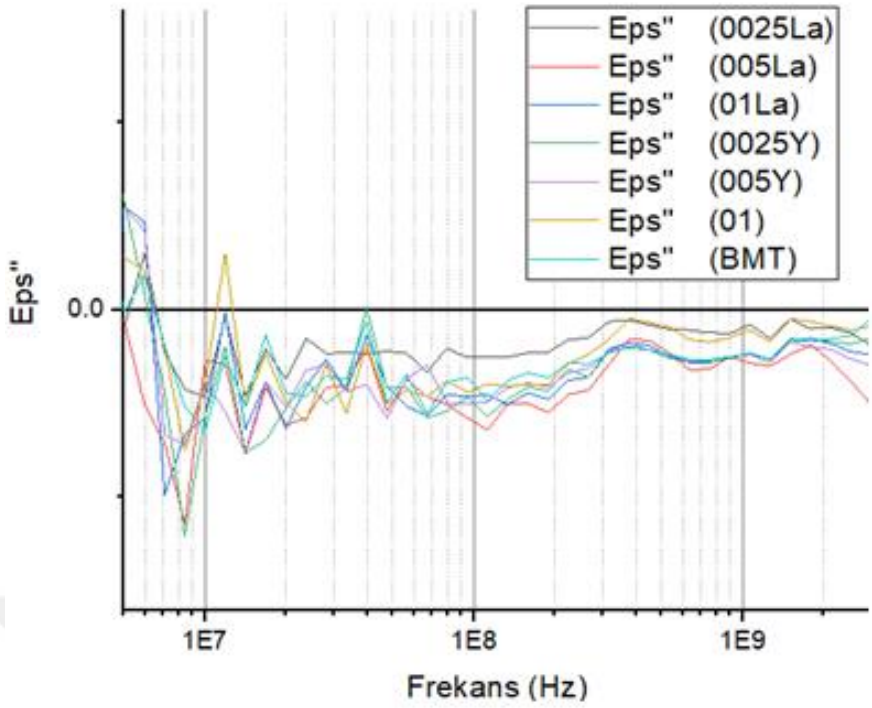
Katkı Miktarı	Yoğunluk g/cm^3	% Teorik Yoğunluk
BMT	6.782	88.9
0.025La	6.938	91.1
0.05La	7.205	94.4
0.1La	7.460	97.8
0.025Y	7.271	95.3
0.05Y	7.314	95.9
0.1Y	7.334	96.1

5.3 Dielektrik Spektroskopisi Sonuçları

Dielektrik ölçümler, Broadband Dielektrik Spektroskopisi ile 1MHz ile 3.2GHz arasında alınmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm bileşimlerde silindirik 5mmx5mm boyutlarında numunler hazırlanıp sonuçlar kendi aralarında kıyaslanmıştır. Boyut farkının sonuçlarıa etkisini görmek için bir takım numunler 3mmx5mm olarak da üretilip 5mm boyundaki denk bileşim ile karşılaştırılmıştır.

Literatürde yapılan bir çok çalışmada BMT malzemesinin dielektrik ölçümleri sabit 10GHz ve yukarısında tek bir frekansta yapıldığı için, malzemenin rezonans frekansı net olarak bilinmemektedir. Literatürde BMT dielektrik seramiğinin ε' ve ε'' değerleri broadband spektroskopisi ile daha önce çalışılmamıştır. Kullanılan altyapınn 3.2GHz'e kadar ölçüm alabilmesi nedeniyle 3-10 GHz arasında kesin bir kanıya varılamamıştır. 3.2GHz üstünde alınan ölçümlerde, yüksek frekanstan dolayı metaller iletkenliğini kaybettiğinden dolayı dielektrik ölçümler dalga kılavuzu yardımıyla Network Analizörleri ile temin edilebilmektedir. Network Analizörü ile alınan ölçümlerde belirli bir frekans bandı taraması yerine, belirlenen tek bir frekansta ölçüm alınmaktadır.

Yapılan çalışma kapsamında alınan Broadband Dielektrik Spektroskopisinin bir diğer eksisi ise, dielektrik kayıp faktörü ölçümlerinin cihazın kalibrasyon toleransının içinde kalarak parazitik sonuçlar vermesidir. Kalibrasyon sırasında vakum ortamının dielektrik özelliklerinin ölçen cihaz, ölçüm sırasında oluşan parazitler nedeniyle dielektirk kayıbı belli bir tolerans aralığında ölçmektedir.



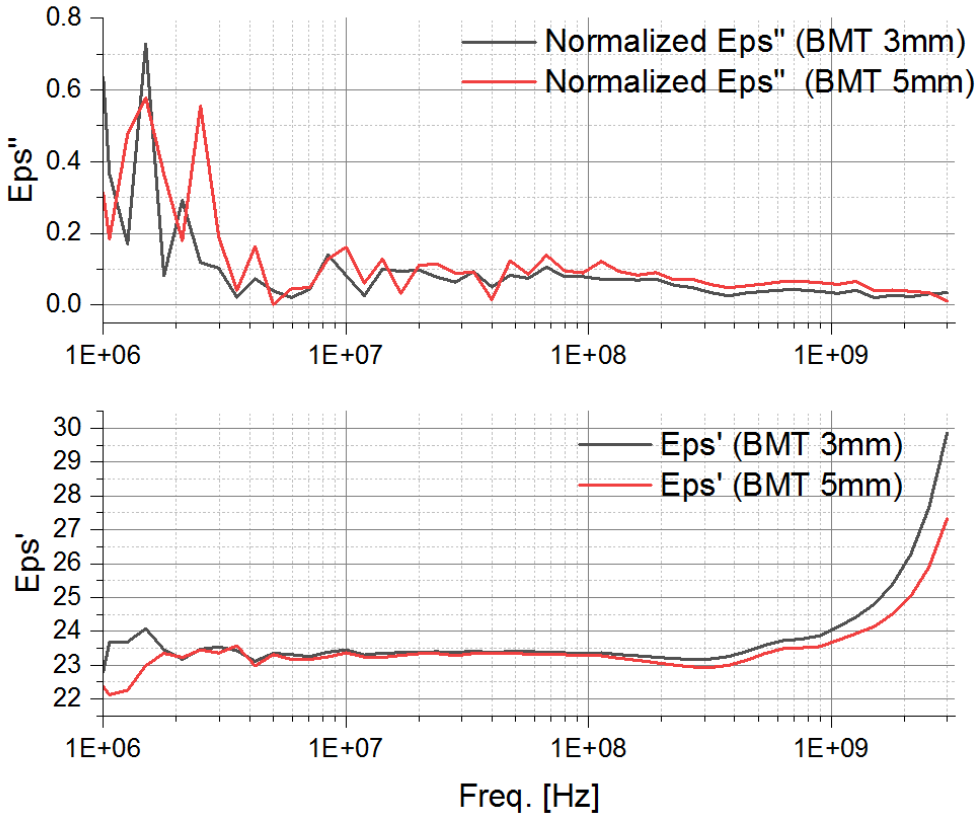
Şekil 5.9 : Normalizasyon öncesi dielektrik sabitinin sanal kısmı.

BMT çok düşük dielektrik kayıp faktörüne sahip olduğu için ölçülen kayıp faktörleri bu toleransın arasında kalmştır. Elde edilen sonuçlar, kendi aralarında kıyaslanmak için normalize edilmiştir. Normalizasyon öncesinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.9' da verilmiştir. Normalizasyon sonucunda elde edilen değerler mertede cinsinden kıyaslanmıştır. Literatürden elde edilen kayıp faktörü değerlerinden yola çıkarak katkısız elde edilen tüm dielektrik kayıp ölçümleri normalize edilmiştir.

Şekil 5.10'da frekansa bağlı olarak verilen dielektrik gerçirgenlik sonuçlarında 1MHz frekans aralığında görülen piklerin ölçüm hatası kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.10'da görülen ε'' değeleri de bu bulguyu desteklemektedir. Şekil 5.11'da tüm kompozisyonların karşılaştırmalı frekansa bağlı dielektrik spektroskopisi sonuçları incelendiğinde frekansın artmasıyla beraber 100MHz in üzerindeki frekanslarda ε' bir miktar azaldığı görülmektedir. Bu durum dielektrik malzemeler için artan frekansla beraber beklenen bir durumdur. Artan frekansla birlikte azalan dielekrik sabitinin kök nedeni *dielektrik rahatlamadır* [41]. Görülen frekansta dipollerin rotasyon hızı, elektrik alan değişim hızına yetişemediği için kutuplanamamakta ve ε' değeri bu sebeple azalmaktadır

Katkısız BMT numunesinde dielektrik sabiti 100MHz için dielektrik sabiti 23.2 olarak tespit edilmiş olup normalize edilmiş dielektri kayıp (ε'') değeri ile 0.003 olarak

hesaplanmıştır. Referans BMT bileşimi için 100MHzde elde edilen tanjant kayıp faktörü ise 1.32E-3 olarak tespit edilmiştir.

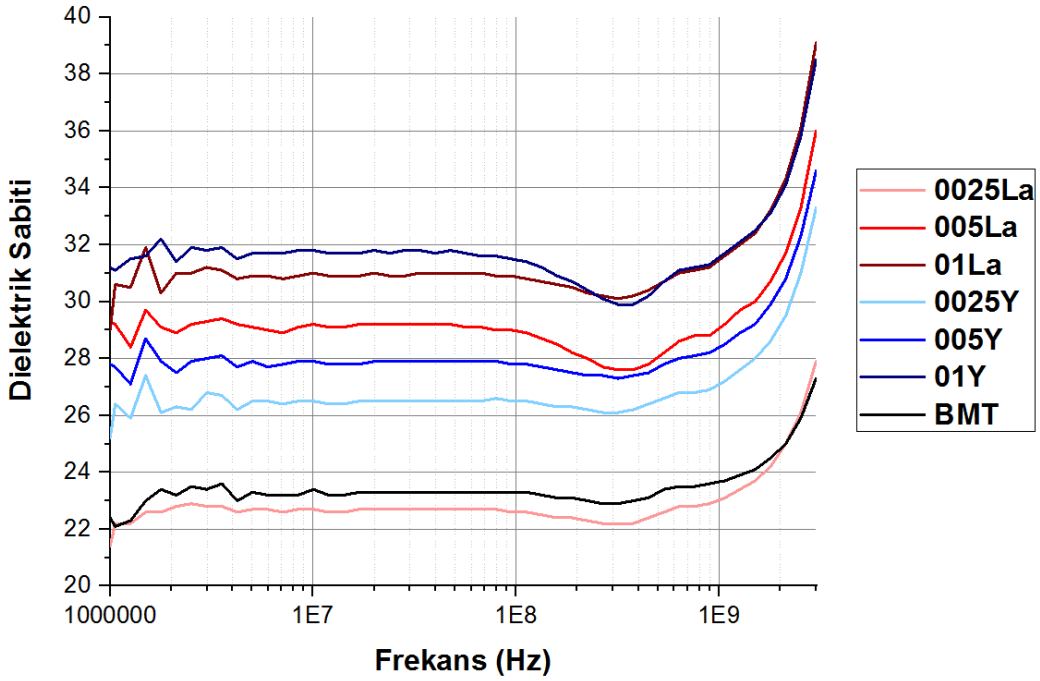


Şekil 5.10 : 3mm ve 5mm boylarındaki referans BMT numunelerinin rölatif geçirgenlik değerlerinin frekansa bağlı değişiminin karşılaştırmalı görseli.

Artan frekansla beraber dielektirk malzemelerde ε' değerinin her zaman dielektrik rahatlama nedeniyle azalması beklenir ancak bu durumu bozan faktör malzemenin rezonans duruma girmesidir. 500MHz den itibaren ε' değerinde görülen keskin artışın sebebini malzeme rezonans frekansına yakın bir frekansta dieelektrik özelliklerinin ölçüldüğünü göstermektedir. Bu frekansta hem Şekil 5.10' da görülen bir diğer bulgu ise değişen numune kesitiyle beraber rezonansa girme eğiliminin değişimidir. 3mm kesit kalınlığına sahip olan BMT numunesi, yine aynı bileşimli kompozisyondan üretilen 5mm kesit kalınlığna sahip olan numuneyle kıyaslandığında rezonans eğiliminin daha baskın olduğu görülmüştür. Şekil 5.10'da farklı kesitlerdeki numunelerde görülen ε'' değişimlerinin farkının normalizasyon hatasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hazırlanan tüm numunelerin karşılaştırılmalı dielektrik sabiti-frekans dielektrik spektroskopisi Şekil 5.11'de verilmiştir. Alınan ölçümlerin sonucunda numunelerin

dielektrik özellikleri rezonans bölgesinden kaçınmak için 100MHz mertebesinde karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.11 : Tüm numunelerin karşılaştırmalı frekansa bağlı dielektrik ölçüm sonuçları.

Lantan katkılı numunelerde, 0.025 katkılı bileşimde dielektrik sabiti 100MHz de 22.6 olarak tayin edilmiştir. Katkısız bileşimle kıyaslandığında çok küçük olan bu farkın bileşim üzerindeki etkisi hakkında kesin bir sonuca varılamamıştır. Ancak artan lantan katkısı miktarıyla beraber dielektrik sabiti değerinin arttığı görülmektedir. Dielektrik sabitindeki artışın sebebinin temelde iki sebebi olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, lantan katkısının kafes düzeninin 1:2 den 1:1 düzenine çevirerek kafes içerisindeki düzensizliği artırmasıdır. Diğer bir neden ise artan lantan miktarıyla beraber $BaTa_2O_5$ ve $Ba_3Ta_2O_8$ gibi oluşan ikincil fazların sahip olduğu yüksek dielektrik sabiti değerlerinin sistemin genel polarizasyonunu arttırdığı ve bu sebeple dielektrik sabitinin artmasıdır. Fakat yapıda görülen ikincil fazın miktarının düşük olduğu sonucu XRD patterninden çıkarıldığı için baskın mekanizmanın ilk durum olduğu düşünülmektedir. $BaTa_2O_5$ fazının dielektrik sabiti literatürde çalışılmış olup 70 olarak bulunmuştur ancak $Ba_3Ta_2O_8$ fazının dielektrik sabiti hakkında bir araştırma yapılmamıştır [42,43]. Lantan katkılı numuenelerin dielektrik spektroskopisi ölçüm sonuçlarının özeti Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Lantan katkılı numunelerin 100MHz'de dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri.

Katkı Miktarı	Dielektrik Sabiti	Tanjant Kayıp Faktörü
0.025	22.5	2.8E-3
0.05	28.7	4.8E-5
0.1	30.0	1.3E-5

Yitriyum katkılı numuneler incelendiğinde, hazırlanan tüm bileşimlerde tespit edilen dielektrik sabiti değeri katkısız bileşime kıyasla yüksek çıkmıştır. Yitriyium katkısının dielektrik sabiti üzerindeki etkisinin birinci sebebi yapıda oluşan $BaTa_2O_5$ fazı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber, literatürde BZT ve BMT seramiklerine yitriyum katkısını inceleyen çalışmalarda, yitriyium katkısının ufak iyonik yarıçapı nedeniyle kafes içerisine çözüldüğü ancak sinterlenebilirliği arttırdığı için sinter süresi ve sıcaklığının azaldığı görülmüştür [7,44]. Yapılan bu çalışmada yitriyum katkısı diğer bileşimlerle aynı koşullarda ısıl işlemlere tabi tutulduğundan dolayı yapısındaki $BaTa_2O_6$ fazının arttığı düşünülmektedir. Yitriyum katkılı numuenelerin dielektrik spektroskopisi ölçüm sonuçlarının özeti Çizelge 5.3' de verilmiştir.

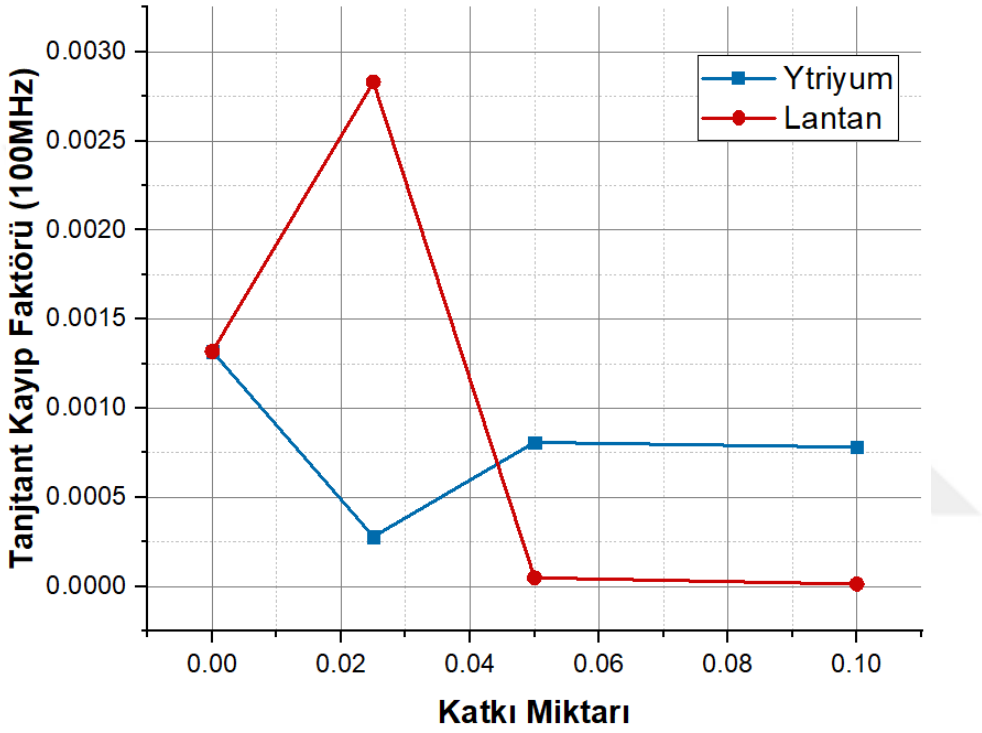
Çizelge 5.3 : Yitriyum katkılı numunelerin 100MHz'de dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri.

Katkı Miktarı	Dielektrik Sabiti	Tanjant Kayıp Faktörü
0.025	26.3	8.9E-3
0.05	27.6	1.1E-3
0.1	30.9	8.8E-4

Her iki katkı ailesinde de ortak görülen özelliklerden biri artan dielektrik sabiti iken diğeri de rezonansa girme eğiliminin katkı miktarıyla artması olarak gözlemlenmiştir. Dielektrik sabitinin, bir diğer deyişle polarizasyon kapasitesinin artmasının bir diğer sebebi her iki katkı ailesinde de Ba^{+2} iyonu yerine katılan La^{+3} ve Y^{+3} iyonlarının yapıda serbest elektron yaratması olarak yorumlanmıştır

Bunula beraber, lantan katkısının yitriyum katkısına oranla dielektrik katsayısı değişmine olan katkısının daha yüksek olduğu görülmüştür. Her iki katkının da Şekil 5.11'de görülen 300MHz mertebesindeki dielektrik sabitinin azalmasının güçlendirdiği görülmüştür. Dielektrik sabitindeki ani düşüşün sebebinin safsızıklar olduğu ve katkıların da bu safsızlığa etki ederek katkısız bileşimde görülen bu durumu güçlendirdiği düşünülmüştür.

Şekil 5.12'de katkılı numunelerin 100MHz için tanjant kayıp faktörü değerleri kıyaslanmıştır. Sonuçlar kıyaslandığında en düşük kayıp faktörü $Ba_{.95}La_{.05}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ bileşiminde elde edilmiştir. Kayıp faktörü katkısız referans numuneyle karşılaştırıldığında $Ba_{.95}La_{.05}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ bileşiminde %33 oranında iyileştirilmiştir ancak kayıp faktöründeki iyileştirmeyle beraber dielektrik sabitinde %25 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Yitriyum katkılı $Ba_{.975}Y_{.025}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ bileşiminde en yüksek tanjant kayıp faktörü elde dilmiş olup, artan katkı miktarı ile birlikte kayıp faktörünün azaldığı gözlemlenmiştir.

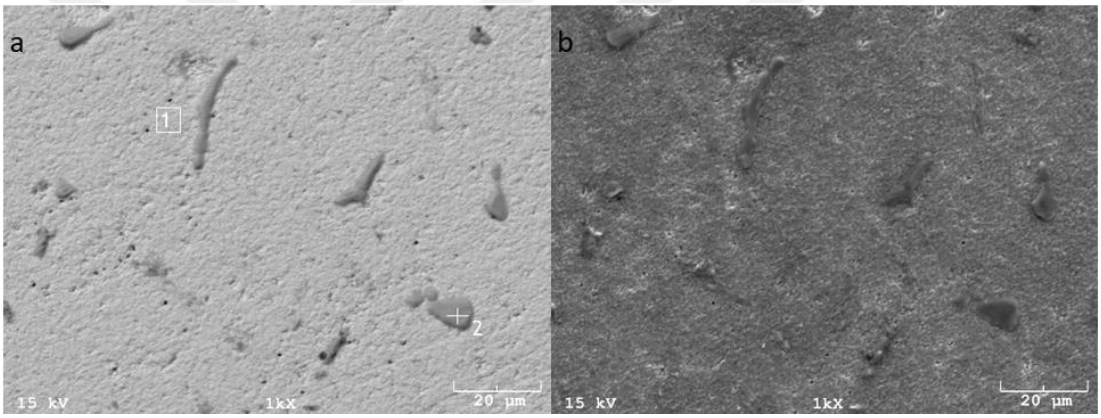


Şekil 5.12 : Katkıların tanjant kayıf faktörü üzerindeki etkisi.

Yoğunluk ve tanjtant kayıp faktörü arasındaki ilişki incelendiğinde yitriyium katkısının 0.025 oranında katılmasının optimum miktar olduğu gözlemlenmiştir. Yoğunluk farkı artan yitriyium katkısı miktarıyla neredeyse değişmemekte beraber tanjtant kayıp faktörünün arttığı gözlemlenmiştir. Lantan katkılı numunelerde ise artan lantan miktarının hem numunelerin sinterlenebilme özelliğini arttırdığı hem de dielektrik kayıp faktörlerinin azaldığı görülmektedir.

5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları

Görüntülenecek numuneler metalografik ön işlemlere tabi tutularak yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatma işlemi geleneksel metal yüzeyler gibi devam ettirilmiş olup kalın zımparadan ince zımparaya doğru ilerlenmiştir. Zımpara ile parlatma işleminde sonra numuneler termal dağlama işlemine tutulmuştur. Termal dağlama için 1200 °C de numuneler 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Termal dağlama işleminde sonra numunelerin yüzeyi 20 nanometre kalınlığında platin kaplamıştır.Çalışma kapsamında elde edilen tüm numeler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülerde enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi sayesinde kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Kimyasal karakterizasyon yardımıyla XRD verilerinin çapraz kontrolü yapılmış olup yapı içerisindeki katıkıların kafes içerisinde hangi miktarlarda çözüldüğü görülmüştür.

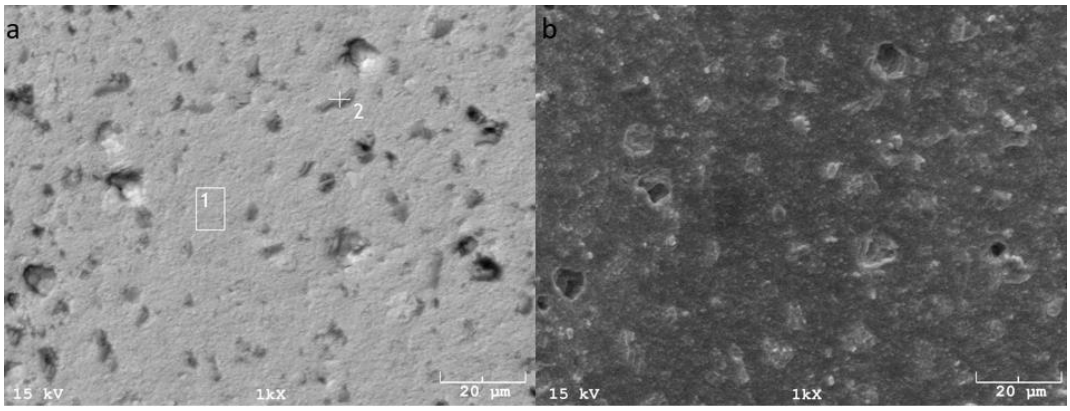


Şekil 5.13 : Katkısız BMT numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Katkısız BMT numunesinin Şekil 5.13'de sol köşede ikincil elektronlar ile görüntülenen, sağ köşede ise geri saçılan elektronlar ile görüntülenen numune yüzeyleri gösterilmektedir. 1 numaralı bölgenin elemental analiz sonuçların incelendiğinde, katyonların yüzde dağılımı Çizelge 5.4'de verildiği üzere stokiyometrik BMT ile örtüşmektedir.

Çizelge 5.4 : Katkısız BMT numunesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS	Atomik % Teorik
Mg^{+2}	19.2	16.6
Ta^{+5}	35.1	33.3
Ba^{+2}	45.9	50



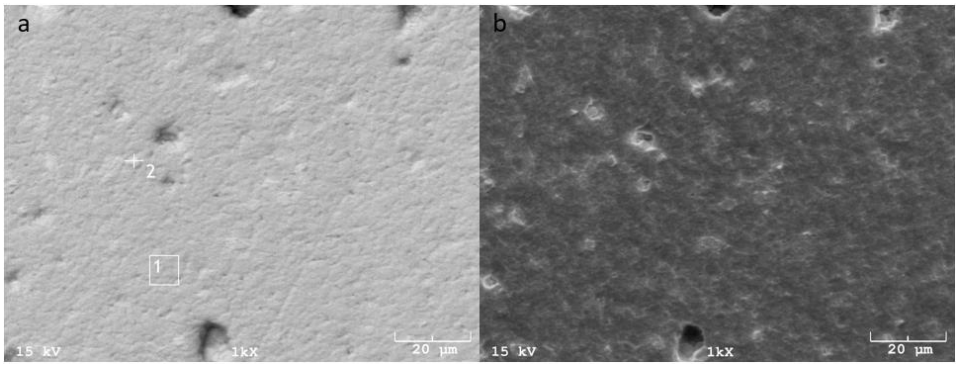
Şekil 5.14 : 0.025 Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 5.14' de 0.025Y numunesinin taramalı elektron görüntüleri ve EDS sonuçları verilmiştir. İlgili şekilde 1 ile gösterilen ana matrisin elemental analizi incelendiğinde kafes içerisinde %6.6 oranında yitriyum çözüldüğü görülmektedir. İkincil faz olan iki bölgesi incelendiğinde referans BMT numunesinde görülen impürite görülmekle beraber yitriyum miktarının %11 civarında olduğu görülmektedir. Şekil 5.14'de 1 ile gösterilen bölgenin elemental analiz sonuçları Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : 0025Y numunesinin 1 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	15.3
Ta^{+5}	34.8
Ba^{+2}	43.45
Y^{+3}	6.25

Şekil 5.15'de verilen 005Y numunesinin EDS sonuçlarında 1 ve 2 bölgesinin aynı matrise sahip olduğu ortaya konulmuştur. 0025Y numunesiyle kıyaslandığında, ana matriste %6 civarında yitriyum çözüldüğü görülmektedir.



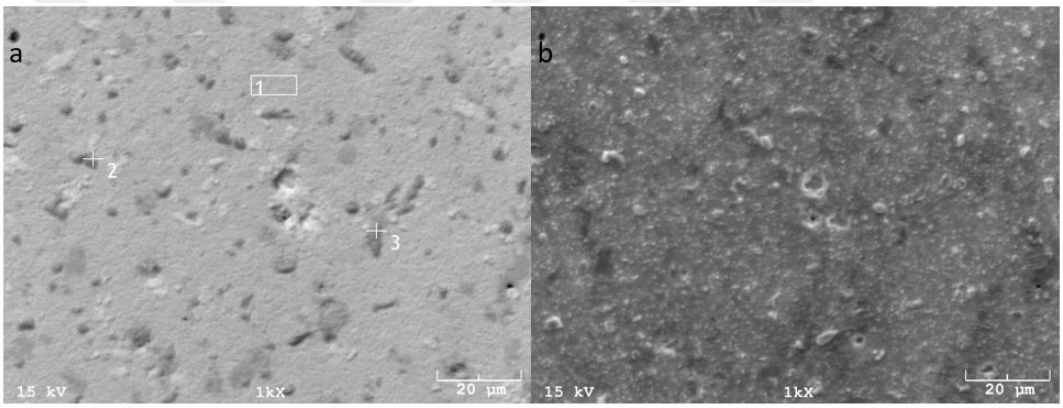
Şekil 5.15 : 0.05 Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Ana matris içerisinde çözülebilecek yitriyum miktarının ağırlıkça %6 olduğu iki katkı miktarı kıyaslandığında görülmüştür. İlgili şekilde 1 bölgesinin yüzdece katyon oranları Çizelge 5.6 da verilmiştir.

Çizelge 5.6 : 005Y numunesinin bir numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	15.3
Ta^{+5}	34.8
Ba^{+2}	43.45
Y^{+3}	6.25

Şekil 5.16'de verilen 01Y numunesinin EDS sonuçlarında ana matrin olan 1 bölgesinin diğer yitriyum katkılı numuneleriyle aynı bileşime sahip olduğu, ağırlıkça %6 civarında yitriyum içerdiği görülmüştür.



Şekil 5.16 : 0.1Yitriyum katkılı numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

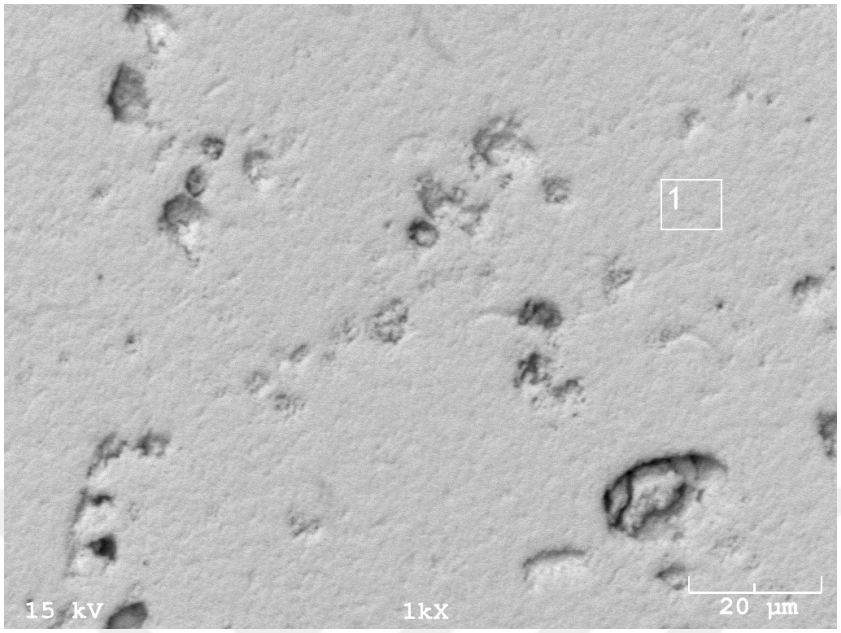
Şekil 5.16'de iki ile gösterilen bölgenin katyon kompozisyonu Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 : 01Y numunesinin 2 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	20.3
Ta^{+5}	21.9
Ba^{+2}	47.8
Y^{+3}	21.9

Şekil 5.17' da 0.025La numunesinin taramlı mikroskop görüntüsü ve bir bölgesinin EDS sonuçları verilmiştir. Numunenin yüzeyinde parlatma işleminde kaynaklandığı

düşünülen boşluklar bulunmaktadır. Bununla beraber, EDS sonuçlarına göre katyon kompozisyonu Çizelge 5.8'de verilmiştir.



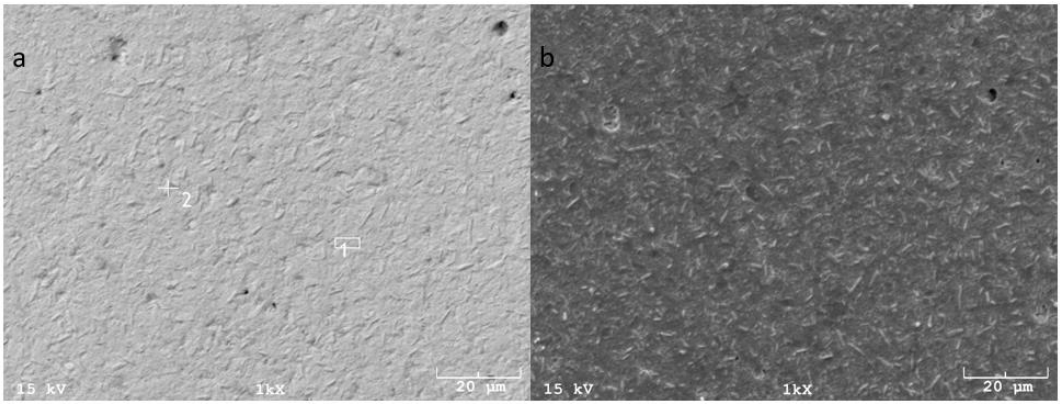
Şekil 5.17 : 0.025La katkılı numuenin taramalı mikroskop görüntüsü.

Elemental analiz sonuçları incelendiğinde, yapı içerisine katılan lantanın baryum yerini aldığı görülmektedir. Teorik katyon komposizyonuna oldukça yakın bir elemental komposizyon sağlanmıştır.

Çizelge 5.8 : 0025La numunesinin 1 numaralı bölgesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	16.75
Ta^{+5}	34.8
Ba^{+2}	42.38
La^{+3}	6.45

Şekil 5.18'de 0.05La numunesinin taramalı mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bununla beraber sol üst köşede bir ve iki ile gösterilen bölgelerin EDS sonuçları verilmiştir. Bir bölgesi 0025La numunesinin bir bölgesiyle aynı bileşime sahiptir. İki bölgesinde ise, lantan miktarı bir miktar artmıştır.



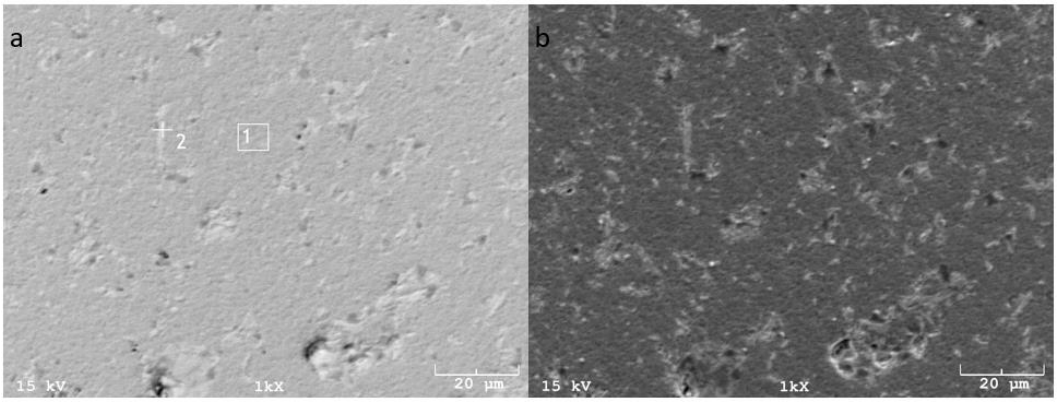
Şekil 5.18 : 0.05La katkılı numunenin taramalı mikroskop görüntüleri.

Şekil 5.18'de hafifce daha açık görülen iki bölgesinin elemental kompozisyonu geri kalan yapıya kıyasla daha az magnezyum içermektedir. Lantan miktarı ise ana matrisin iki katı kadar bulunmaktadır.

Çizelge 5.9 : 005La numunesinin iki bölgesinin katyon kompozisyonu.

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	11.75
Ta^{+5}	38.8
Ba^{+2}	37.38
La^{+3}	12.92

Şekil 5.19'de 0.1La numunesinin taramalı mikroskop görüntüsü verilmiştir. Lantan katkılı numunelere kıyasla, bir ile gösterilen ana matriste bir miktar daha yüksek lantan bulunmakla beraber , benzer bir kompozisyona sahiptir.



Şekil 5.19 : 0.1La katkılı numunenin taramalı mikroskop görüntüleri.

01La numunesinin iki bölgesinde 005La numunesinde görülen aynı faz tespit edilmiştir. 01La iki bölgesi için elde edilen katyon kompozisyonu Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 : 01La numunesinin iki bölgesinin katyon kompozisyonu

Katyon	Atomik % EDS
Mg^{+2}	11.01
Ta^{+5}	44.1
Ba^{+2}	32.0
La^{+3}	12.75

Mikroskop görüntüleri ve EDS sonuçları incelendiğinde, yitriyum katkılı numunelerde XRD datalarından yola çıkılarak yapılan yitriyumun kafes içerisinde çözündüğü yorumu teyit edilmiştir. Ana matris içerisinde ağırlıkça %6 oranda yitriyum bulunmaktadır. İlk katkı oranından itibaren aynı oranda yitriyum çözüldüğü için, BMT içerisinde çözülebilecek maksimum yitriyum miktarı %6 olarak tespit edilmiştir. Yitriyumun kafes içersinde A yeri katyonun yerini almadığı, B yeri katyonlarının yerine geçebildiği tespit edilmiştir.

Lantan katkılı numunelerde, lantanın yalnızca A yeri katyonunun yerini aldığı tespit edilmiştir. Artan lantan miktarı ile beraber ana matristeki lantan miktarı da artmıtşır. Kafes içerisinde çözülen lantanın doygunluk oranı hakkında bir yorum yapılamamıştır.XRD verileri sonucunda lantanın kafes yapısına dahil olup kafes düzenini değiştirdiği yorumu teyit edilmiştir. Yine XRD verilerinde ikincil faz olarak tespit edilen Mg içermeyen $Ba_3Ta_2O_6$ fazı olarak tanımlanan piklerin, 005La ve 01La numunelerininin iki bölgesinde tespit edilen magnezyum içeriği düşük olan fazlar olabileceği ortaya konulmuştur

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Yapılan çalışma kapsamında baryum magnezyum tantalat dielektrik seramikleri literatürde yeni bir yöntem olan üç kademli ısıl işlem ile başarıyla sentezlenmiştir. Geliştirilen metot sayesinde literatürde çalışılan karışık oksit yöntemine ilave bir operasyonla baryumun ergimesi ve yapıdan uzaklaşması kontrol altına alınmıştır. Böylece başarılı bir şekilde stokiyometri kontrolü sağlanmıştır.
- Literatürde belirtilen üretim zorluklarının üstesinden gelmek için yeni bir üretim metodu olan iki kademeli kalsinasyon kullanılmış olup, kalsinasyon işleminin birinci kısmında $BaCO_3$'ın parçalanarak BaO'e dönüşmesi ve takibinde belirlenen sıcaklıkta ön bileşimlerin sentezlenip yapının soğutulmasını içeren çift kademeli kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon yapılmış numuneler incelenerek kalsinasyon işleminin ikinci kademesi için optimum sıcaklığın 1250 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Sinterleme süresi ve sıcaklığı da XRD patterninde yola çıkılarak 1550 °C de 6 saat olarak belirlenmiştir.
- Yoğunluk ölçümleri sonucunda yapı içerisine katılan nadir toprak elementi katkılarının sinterlenebilme özelliklerini arttırdığı ortaya konulmuştur. Referans olarak üretilen katkısız BMT seramiğinde %88.9 teorik yoğunluğa ulaşılmış olup, lantan ve yitriyum katkılarında bu oran %97'ye kadar arttırılabilmiştir.
- Üretilen numunelerin dielektrik karakterizasyonu broadband dielektrik spektroskpisi yöntemi ile dielektrik 1MHz ile 3.2GHz arasında yapılmıştır. Tüm bileşimlerde üretilen numuneler 500MHzden itibaren rezonans bölgesinin etkisinde kaldığı için numuneler 100MHz'de özellikleri tanımlanmıştır.
- 100MHz frekansta katkısız BMT numunenin dielektrik sabiti 23.7 olarak tespit edilmiştir. Bu değer literatürde bir çok kaynakta verilen değerler ile örtüşmektedir. Yapı içerisinde katkı miktarının artmasyıal beraber dielektrik sabitinin arttığı gözlemlenmiştir.

- Katkı miktarı ile dielektrik sabitinin artmasının temel sebebi +2 değerlikli Ba iyonları yerine yapı içerisinde +3 değerlikli La ve Y iyonlarının girmesidir. Katkılar sonucunda yapı içerisinde serbest elektronların olduğu ve kutuplanabilme özelliğinin arttığı düşünülmektedir.
- Çalışma sonucunda BMT dielektrik seramiklerinin tekrarlanabilir bir şekilde üç kademeli ısıl işlem ile üretilebildiği ortaya konulmuştur. Yapılan nadir toprak elementi katkılarıyla tanjant kayıp faktörü değerinin iyileştirildiği ve sinterlenebilirliğinin arttırıldığı gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, baryum magnezyum tantalat seramiklerinin tekrarlı bir şekilde iki kademeli kalsinasyon işlemini takiben sinterleme uygulanarak üretilebilirliği ortaya konmuştur. Literatürde yapılan benzer çalışmalardan daha kısa sürelerde aynı ya da daha yüksek teorik yoğunluğa ulaşıldığı görülmüştür. Yapılan nadir toprak elementi katkılarıyla beraber dielektrik sabitinin istenilen miktarlarda değiştirilmesinin mümkün olduğu ortaya konulmuştur. Dielektrik sabitinin tek bir değere sabit kalması yerine belirli bir aralıkta bulunması, mikrodalga devre üretiminde devre parçalarının boyutlarının üretim kısıtlamasının önüne geçmektedir.

Nadir toprak elementi katkılarının dielektrik sabiti üzerindeki etkisiyle beraber malzemenin sinterlenebilirliğinin arttığı görülmüştür. Gelecek çalışmalarda yapılan nadir toprak elementlerinin yapınını sıcaklık kararlığı üzerindeki etkisinin incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Surenderan, K.P.** (2004).Investigations on low loss dielectric ceramic materials for wireless communciation. (Doktora Tezi). Kerala Üniversitesi, Seramik Teknolojileri Bölümü, Kerala, Hindistan

[2] **Harrop, P. J**. (1972). Dielectrics. Butterworths.

[3] **Zhangi, L**. (1972). (2013). Fundemantal study and devolepment of 0-3 dielectric composites with high dielectric constant.(Doktora Tezi). Auburn University, Alabama, Amerika Birleşik Devletleri

[4] **Akhtaruzzaman, Md.** (1989). Dielectric studies of some oxide materials, nitride ceramics and glasses.(Doktora Tezi). Durham Üniversitesi, Durham, İngilitere.

[5] **Ohsato, H.** (2011). Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties and Applications, *ExLi4EvA,* Open Access.

[6] **Shriey, H.M.** (2002). Low Temperature Synthesis of the Microwave Dielectric Material, Barium Magnesium Tantale(BMT). (Yüksek Lisans Tezi). Pittsburgh Üniversitesi, Mühendislik Yüksek Lisans Fakültesi, Pittsburgh, Amerika Birleşik Devletleri.

[7] **Korkmaz, E.** (2010). Effect of different dopants on the sintering behaviour and dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave dielectric ceramics.(Yüksek lisans tezi). Marmara Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, İstanbul

[8] **Bundestein, P.P.** (1980). On the Mechanism of Dielectric Breakdown of Solids. IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-15(3), 225–240

[9] **Buchanan, R.C.** (1996)**.** Ceramic Materials for Electronics, *Marcel Dekker,* New York.

[10] **Jones, S.B., Friedman, S.P.** (2000). Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic or istropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles. *Water Resources Research,* 36(10), 2821-2833.

[11] **Zhi, D.H., San, X.X., Sun, Z.H.** (1993). Dynamic aspects of linear elastic fracture mechanics applied to dielectric breakdown. *Journal of Physics D: Applied Physics, 26,* 829-836.

[12]**Çinkaya, H.** (2011). Hidrojen bağlı termotropik yan zincirli sıvı kristalik polimerlerin dielektrik spektroskopisi. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

[13] **Lökçü, E.** (2013). Spinel mikrodalga dielektrik seramiklerinin polimerik jel yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[14] **Cohen, S.B.** (1968). Microwave band pass filters containing high Q dielectric resonators,*IEEE Microwave Theory and Techniques MMT,16,*218-227

[15] **Masse, D.J., Puccel, R.A., Readey, D.W., Maigure, E.A, Hartwig, C.P.** (1971). A new low-loss high-k temperatıre-compensated dielectric for microwave applications, Microwave band pass filters containing high Q dielectric resonatros, *IEEE Microwave Theory and Techniques MMT, 16,* 218-227.

[16] **Sebastian, T.M., Ubic, T., Jantunen, H.** (2017). Microwave Materials and Applications. *John Wiley & Sons,* New Jersey

[17] **Richtmyer, R.D.** (1939). Dielectric Resonators, *Journal of Applied Physics, 10,* 391-398.

[18] **Url-1** <http://www.skyworksinc.com/-media/Skyworks/Images/Products/1701-1800/TTI_Dielectric.png>, erişim tarihi 12.09.2019.

[19] **Sebastian, M.T**. "Dielectric Materials for Wireless Communication", *1stEd.*, *Elsevier,* (2008) 305-308.

[20] **Roy, R.** (1954)**.** Multiple ion substitution in the perovskite lattice. Journal of American Ceramic Society, *(37)*, 581–588.

[21] **Galasso, F.**, **Katz, L.** (1961). Prepartion and structure of $Ba_5Ta_4O_{15}$ and related compounds, *Acta Crystallographica, 14*, Vol14 Issue6, 647-650.

[22] **Galasso, F., Pyle, Jane.** (1963). Ordering in Compounds of the $A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ Type. *Inorganic Chemistry,* 2,3, 482-484

[23] **Roth, R.S.** 'Phase Equilibria of Experimental Ceramic Systems',NIST Project Report, Report No. 1, Contract No. SB1341-02-W-0787, National Institute of Standards and Technology, CeramicsDivision; Gaithersburg, Maryland; 2 pp. (2003).

[24] **Kolodiazhny, T.**, **Belik, A.A., Ozawa, T.C., Muromachi, E.T.** (2009). Phase equilibria in the BaO-MgO-Ta_2O_5 system, *Journal of Materials Chemistry,19*(43), 8212-8215.

[25] **Fang, Y., Hu, A., Gu, Y., Oh., Y.J.** (2003). Synthesis of Ba(Mg1/3Ta2/3)O3 microwave dielectrics by solid state processing. *Journal of the European Ceramic Society*. 23. 2497-2502

[26] **Lei, C.H., Amelinckx, S., Tendeloo, G.V.** (2001). Disordered $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ and its ordering transition, *Philosophical Magazine A*, 82, 2321-2332.

[27] **Davies,P.K.** (1995). Influence of structural defects on the dielectric properties of ceramic microwave resonator, *Joint American Ceramic Society Electronics Division/ISHM Fall,* Boston, MA, USA: August 1

[28] **Kawasihma S., Nishida, M., Ueda, I., Ouchi, H.** (1983), $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies, *Journal of the American Ceramic Society*, *66*(6),

[29] **Renoult, O.**, **Boilot, J.P., Chaput, F., Papiernik, R.** (1992). Sol-Gel processing and microwave characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ dielectrics, *Journal of the American Ceramic Society, 75*(12), 3337-3340.

[30] **Ra, S.H., Phulé, P.P.** (2011). Processing and microwave dielectric properties of barium magnesium tantalate ceramics for high-quality-factor personal communication service filters, *Journal of Materials Resarch, 14*(11), 4259-4265. doi:

[31] **Matsumato, H., Tamura, H., Wakino, K.** (1991). $Ba(Mg,Ta)O_3$-$BaSnO_3$ High-Q Dielectric Resonator, *The Japan Society of Applied Physics, 30*(1), 2347-2349

[32] **Nomura, S. Toyama, K., Kaneta, K.** (1982). $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics with tempereture-stable high dielectric constant and low microwave lost, *Japanese Journal of Applied Physics, 21*(10), 624-626.

[33] **Nomura, S., Konishi, Y.** (1984). Low loss dielectric material. *US Patent No, 44,878,42*(A).

[34] **Ravichandran, D., Meyer, R., Roy, R., Guo, R., Bhalla, A.S., Cross, L.E.** (1996). Sol-Gel synthesis of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ phase pure powder and thin films. *Materials Research Bulletin*, 31, 817-825.

[35] **Lu, C.H., Tsai, C.C.** (1998). Homogeneous precipitation synthesis and sintering behavior of microwave dielectrics: $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$,*Material Scienc and Engineering:B*, 55, 95-101

[36] **Katayama, S., Yoshiniga, I., Yamada, N., Nagai, T.** (1996). Low-temperature synthesis of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics from Ba-Mg-Ta alkoxide precursor, *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 2059-2064.

[37] **Chen, X.M., Wu, Y.J.** (1996). Dielectric characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics sintered at low temperatures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 7*(6), 369-371

[38] **M. Li.** (1997). Synthesis of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ with complex perovskite structure, *Ferroelectrics, 195*(1), 87-91

[39] **Lee, J.-A., Kim, J.-J., Lee, H.-Y., Kim, T.-H.,Choy, T.-G.** (1994) Effect of MgO content on microstructural evolution and microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics. *Journal of Korean Ceramic Society, (31)*, 1299–1306.

[40] **Surendran, K.P., Sebastian, M.T., Mohanan, P., Moreira, R.L., Dias, A.** (2005) Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O_3$.*Chemistry of Materials, (17)*,141–151

[41] **Lı, H.M., Ra, C.H., Zhang, G., Yoo, W.Y.**(2003) Frequency and temperature dependence of the dielectric properties of a PCB substrate for advanced packaging applications.*Journal of the Korean Physical Society, (54)*,1096-1099.

[42] **Yunfei, D., Yangzhen, L., Liangliang Y., Jiangjiang, B.**(2008) Microwave dielectric properties of $Ba_{1-3x/2}La_x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.*Journal of the Chinese Ceramic Society*, 36,739-742.

[43] **Tien, L.C., Chou, C.C., Tsai D.S.**(2000) Ordered structure and dielectric properties of lanthanum-substitued $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.*Journal of the American Ceramic Society*, 83,2074-78.

[44] **Liang, M.H., Hu, C.T., Chiou, C.G., Chang, H.Y., Lin I.N.** (1999) Enhancing the densification process on BMT microwave dielectric by Y2O3 incorporation.*Ferroelectrics,* 231,1,103-108.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Berhan Şener

Doğum yeri ve Tarihi: Kadiköy - 1995

Adres: Üsküdar / İstanbul

Eposta: senerberhan@gmail.com

senerb17@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans :** 2017, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- Aralık 2018 tarihinden günümüze Ford Otosan Ar-Ge merkezinde Yapısal Dayanım Analisti olarak çalışmaktadır.