

**KATIHAL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN BİZMUT MAGNEZYUM
NİOBAT PİROKLORLARIN KARAKTERİZASYONU VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuna ÖZKAR
ESKİŞEHİR 2017**

**KATIHAL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN BİZMUT MAGNEZYUM NİOBAT
PİROKLORLARIN KARAKTERİZASYONU VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

TUNA ÖZKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ

ESKİŞEHİR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Aralık, 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuna Özkar' ın “ Katıhal Yöntemi ile Elde edilen Bizmut Magnezyum Niobat Piroklorların Karakterizasyonu ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezi 22/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ
Üye	: Doç. Dr. Şenol AYBEK
Üye	: Yrd. Doç. TEVFİK ÜNALDI

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

KATIHAL YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN BİZMUT MAGNEZYUM NİOBAT PİROKLORLARIN KARAKTERİZASYONU VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUNA ÖZKAR

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık, 2017

Danışman: Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ

Bu çalışmada, katı hal yöntemi ile elde edilen $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8.5-1.5d}$ ($d = 0,7, 0,9, 1, 1,2, 1,4, 1,6$) formülüne uygun olarak hazırlanmış ve $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenmiş bizmut magnezyum niobat piroklorların yapısı, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıpları incelenmiştir.

Elde edilen numunelerin yapısı XRD, SEM, EDX, Raman spektroskopisi karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiş ve numunelerdeki magnezyum miktarı ve sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin yapısının nasıl değiştiği araştırılmıştır. Aynı magnezyum miktarına sahip numunelerin, farklı sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıplarının nasıl değiştiği ve aynı sıcaklıkta sinterlenmiş farklı magnezyum miktarına sahip numunelerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarının nasıl değiştiği ve bu değişimlerin sebepleri araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Dielektrik sabiti, Kayıp tanjant, Kondansatör, Empedans.

ABSTRACT
CHARACTERIZATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH
MAGNESIUM NIOBATE PROCHLORINE STRUCTURES OBTAINED BY SOLID
STATE REACTION

TUNA ÖZKAR

Department of Physics

Anadolu University, Graduate School of Sciences, December, 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ertuğrul İZCİ

In this study, structure, the dielectric constant and dielectric loss of bismuth magnesium niobate prochloros that were prepared with solid state method, according to $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2.5-d}\text{O}_{8.5-1.5d}$ ($d = 0,7, 0,9, 1, 1,2, 1,4, 1,6$) formula and sintered at 1050 °C and 1100 °C.

The structures of the obtained samples were analyzed by XRD, SEM, EDX, Raman spectroscopy characterization methods and the amount of magnesium and sintering temperature in the samples were investigated how the structure of the samples changed. Firstly, it was investigated how the dielectric constant and dielectric loss of samples with the same amount of magnesium change. Secondly, the dielectric constant and dielectric losses of samples with different amounts of magnesium sintered at the same temperature were investigated, and the results were discussed.

Keywords: Dielectric constant, Loss tangent, Capacitance, Impedance.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim. Çalışma boyunca bana yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ' ye teşekkür ederim.

Ayrıca XRD ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Şenol AYBEK ve Hilal RÜZGAR' ve Raman ölçümlerinde yardım eden Uzman Tülay TIRAŞ' a teşekkür ederim.

Empedans ölçümleri ve SEM ölçümlerini almamda yardımcı olan Cem Eren ÖZBİLGİN' ve Araştırma Görevlisi Burak DERMENCİ' ye de ayrıca teşekkür ederim.

TUNA ÖZKAR

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “ bilimsel intihal tespit programı ” yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....
(İmza)

Tuna ÖZKAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Seramikler	1
1.2. Bizmut Magnezyum Niobat Proklorlar	2
1.3. Dielektrikler	4
1.3.1. Dielektrik ve yalıtkanlar	4
1.3.2. Elektrik dipol ve elektrik dipol moment	4
1.3.3. Elektrik akım yoğunluğu	5
1.3.4. Elektriksel polarizasyon ve çeşitleri	6
1.3.4.1. Elektronik polarizasyon	7
1.3.4.2. İyonik polarizasyon	7
1.3.4.3. Yönsel (dipolar) polarizasyon	8
1.3.4.4. Yerel yük (yüzeyler arası) polarizasyonu	8
1.3.5. Paralel plakalı kondansatör	9
1.4. Kompleks dielektrik sabiti ve kayıp tanjantı	11
1.5. Amaç	13
2. NUMUNE HAZIRLAMA, ÖLÇÜM VE	
KARAKTERİZASYON CİHAZLARI	14
2.1. Numunelerin hazırlanması	14
2.2. X ışını toz kırınım ölçüm sistemi(XRD)	15

2.3. Raman cihazı ölçüm sistemi	16
2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçüm sistemi	17
2.5. Empedans ölçüm sistemi	17
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	19
3.1. X-Işımları Analizi (XRD)	19
3.1.1. Kırınım ve Bragg yasası	19
3.1.2. X-Işımlarının oluşturulması	21
3.2. Raman Spektroskopisi	22
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi	24
3.3.1. SEM analizi	24
3.3.2. EDX analizi	26
3.3.3. SEM için numune hazırlama	26
3.3.4. Sıçratma (sputter) yöntemi	27
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	28
4.1. XRD Sonuçları	28
4.1.1. $d=0,7$ için XRD sonuçları	28
4.1.2. $d=0,9$ için XRD sonuçları	30
4.1.3. $d= 1$ için XRD sonuçları	31
4.1.4. $d=1,2$ için XRD sonuçları	33
4.1.5. $d=1,4$ için XRD sonuçları	34
4.1.6. $d=1,6$ için XRD sonuçları	36
4.1.7. $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında $0,7 \leq d \leq 1,6$ için XRD sonuçları	37
4.1.8. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında $0,7 \leq d \leq 1,6$ için XRD sonuçları	38
4.2. Raman Sonuçları	38
4.3. SEM ve EDX Sonuçları	46
4.3.1. $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları	47
4.3.2. $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları	49
4.3.3. $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları	51
4.3.4. $1,2 \leq d \leq 1,6$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında SEM ve EDX sonuçları	53
4.3.5. $1,2 \leq d \leq 1,6$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında SEM ve EDX sonuçları	53
4.4. Dielektrik Ölçümlerin Sonuçları	54

4.4.1. $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	54
4.4.2. $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	56
4.4.3. $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	57
4.4.4. $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	58
4.4.5. $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	60
4.4.6. $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi	62
4.4.7. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin değişimi	63
4.4.8. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin değişimi	63
4.5. Dielektrik Kayıp Sonuçları	64
4.5.1. $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	64
4.5.2. $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	65
4.5.3. $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	67
4.5.4. $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	68
4.5.5. $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	69
4.5.6. $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi	71
4.5.7. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kayıpların değişimi	72
4.5.8. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kayıpların değişimi	72
5. TARTIŞMA	73
KAYNAKÇA	75
ÖZGEÇMİŞ	78

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1.	1050 °C sinterleme sıcaklığı için raman titreşim modları	40
Tablo 4.2.	1100 °C sinterleme sıcaklığı için raman titreşim modları	40
Tablo 4.3.	d=1,2 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	49
Tablo 4.4.	d=1,2 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	49
Tablo 4.5.	d=1,4 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	51
Tablo 4.6.	d=1,4 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	51
Tablo 4.7.	d=1,6 için 1050°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	53
Tablo 4.8.	d=1,6 için 1050°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Piroklor yapının şematik gösterimi	3
Şekil 1.2.	Aralarında L mesafesi olan iki elektrik yükün ürettiği dipol momentin şematik gösterimi	4
Şekil 1.3.	Elektronik polarizasyonun şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.4.	İyonik polarizasyonun şematik gösterimi	7
Şekil 1.5.	Yönel polarizasyonun şematik gösterimi	8
Şekil 1.6.	Yerel yük polarizasyonu şematik gösterimi	8
Şekil 1.7.	Paralel plakalı kondansatör (a)vakum bulunması (b) Dielektrik malzeme bulunması	9
Şekil 1.8.	(a)Vakum durumunda kapasitörde depolanan yük (b)Polarize olmamış dielektrik malzemede dipollerin düzenlenmesi (c)Dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yükün şematik gösterimi	11
Şekil 3.1.	Bragg yasasının şematik gösterimi	20
Şekil 3.2.	X-ışını tüpünün kesit görüntüsü	22
Şekil 3.3.	Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes geçişlerinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.4.	Raman cihazının şematik gösterimi	23
Şekil 3.5.	SEM cihazının şematik gösterimi	27
Şekil 4.1.	0,7BMN1050C numunesi için XRD grafiği	29
Şekil 4.2.	0,7BMN1100C numunesi için XRD grafiği	29
Şekil 4.3.	0,9BMN1050C numunesi için XRD grafiği	30
Şekil 4.4.	0,9BMN1100C numunesi için XRD grafiği	31
Şekil 4.5.	1,0BMN1050C numunesi için XRD grafiği	32
Şekil 4.6.	1,0BMN1100C numunesi için XRD grafiği	32
Şekil 4.7.	1,2BMN1050C numunesi için XRD grafiği	33
Şekil 4.8.	1,2BMN1100C numunesi için XRD grafiği	34
Şekil 4.9.	1,4BMN1050C numunesi için XRD grafiği	35
Şekil4.10.	1,4BMN1100C numunesi için XRD grafiği	35
Şekil4.11.	1,6BMN1050C numunesi için XRD grafiği	36
Şekil4.12.	1,6BMN1100C numunesi için XRD grafiği	37

Şekil 4.13.	d=0,7 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	41
Şekil 4.14.	d=0,7 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	41
Şekil 4.15.	d=0,9 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	42
Şekil 4.16.	d=0,9 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	42
Şekil 4.17.	d=1 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	43
Şekil 4.18.	d=1 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	43
Şekil 4.19.	d=1,2 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	44
Şekil 4.20.	d=1,2 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	44
Şekil 4.21.	d=1,4 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	45
Şekil 4.22.	d=1,4 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	45
Şekil 4.23.	d=1,6 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	46
Şekil 4.24.	d=1,6 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği	46
Şekil 4.25.	d=1,2 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.26.	d=1,2 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.27.	d=1,4 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.28.	d=1,4 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.29.	d=1,6 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	52
Şekil 4.30.	d=1,6 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü	52
Şekil 4.31.	d=0,7 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	55
Şekil 4.32.	d=0,7 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	55
Şekil 4.33.	d=0,9 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	56
Şekil 4.34.	d=0,9 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	57
Şekil 4.35.	d=1 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	58

Şekil 4.36.	d=1 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	58
Şekil 4.37.	d=1,2 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	59
Şekil 4.38.	d=1,2 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	60
Şekil 4.39.	d=1,4 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	61
Şekil 4.40.	d=1,4 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	61
Şekil 4.41.	d=1,6 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	62
Şekil 4.42.	d=1,6 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti	63
Şekil 4.43.	d=0,7 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	64
Şekil 4.44.	d=0,7 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	65
Şekil 4.45.	d=0,9 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	66
Şekil 4.46.	d=0,9 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	66
Şekil 4.47.	d=1 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	67
Şekil 4.48.	d=1 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	68
Şekil 4.49.	d=1,2 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	69
Şekil 4.50.	d=1,2 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	69
Şekil 4.51.	d=1,4 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	70
Şekil 4.52.	d=1,4 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	70
Şekil 4.53.	d=1,6 için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	71
Şekil 4.54.	d=1,6 için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant	72

GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 2.1. Bruker D8 Advance ışınları cihazı	16
Görsel 2.2. Senterra Dispersive Raman Spectrometer cihazı	17
Görsel 2.3. Gemini ZEİSS Supra 50 VP SEM cihazı	17
Görsel 2.4. Gamry Instruments Referance 600 model empedans cihazı	18

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: Alan
Å	: Angstrom
a	: örgü sabiti
B	: Süseptans
C	: Sığa
C₀	: Vakum durumundaki sığa
c	: ışık hızı
D	: Yüzey yük yoğunluğu
D₀	: Vakum durumunda yüzeydeki yük yoğunluğu
L	: İki yük arasındaki mesafe
d_i	: Bağlı öteleme
E	: Elektrik alan
ε₀	: Boşluğun dielektrik sabiti
ε	: Dielektrik ortamın geçirgenliği
ε_r	: Bağlı geçirgenlik
ε[*]	: Kompleks dielektrik sabiti
ε'	: Kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmı
ε''	: Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
f	: Frekans
G	: Kondüktans
h	: Planck sabiti
λ	: Dalga boyu
n	: Yansıma mertebesi
v	: Fotonun frekansı
v₀	: Gelen ışığın frekansı
v_{tit}	: Molekülün titreşim frekansı
p	: Dipol moment
P	: Polarizasyon
P_e	: Elektronik yük polarizasyonu
P_i	: İyonik yük polarizasyonu
P₀	: Yönsel yük polarizasyonu

- P_y : Yerel yük polarizasyonu
 π : Pi sayısı
 q : Elektriksel yük
 Q : Kondansatörde depolanan elektriksel yük
 δ : Kayıp açısı
 $\tan\delta$: Kayıp tanjantı
 θ : Bragg açısı
 V : Potansiyel fark
 w : Açısız frekans
 $Y(w)$: Admittans
 $Z(w)$: Empedans
 $Z'(w)$: Empedansın reel kısmı
 $Z''(w)$: Empedansın imajiner kısmı

1. GİRİŞ

1.1. Seramikler

Yunancada keramos sözcüğünden gelen seramik, bir veya birden fazla metalin metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik yapılardır. Ve çoğunlukla bileşen sayısı iki veya daha fazla olduğundan genel olarak seramik kristal yapıları metallerin kristal yapılarından daha karmaşıktır. Bu malzemelerin atomik bağları saf iyonik ile tamamen kovalent aralığındadır ve çoğu seramikler bu iki bağ tipini bir arada gösterir. Atomların iyonik karakter derecesi elektronegativitelerine bağlıdır. Seramikler geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana gruba ayrılır [1].

Bunlardan geleneksel seramikler, genel olarak hammaddesi doğal olarak elde edilen silikatlar ve alimina silikatlar olan seramiklerdir. Ve porselen, tuğla, yer duvar kerosu ve refrakterler gibi oldukça geniş uygulama alanları vardır. Geleneksel seramikler karmaşık bir mikro yapıya sahiptir. Yaptığı oluşum, fazlar bölgeden bölgeye farklılık gösterebilir. Bu yüzden geleneksel seramiklerin özellikleri de değişiklik gösterir [1].

İleri teknoloji seramikleri ise geleneksel seramiklere göre daha yüksek saflık değerlerine ve kontrol edilebilir bir bileşim yapısına sahiptir. Bu tür seramiklerin üretiminde genellikle yapay olarak veya doğal hammaddelerin sentezlenmesiyle elde edilen yüksek saflıkta hammaddeler kullanılmaktadır. Ayrıca kristal yapıları genellikle basittir ve ortalama tane boyutları geleneksel seramiklere göre küçüktür. İstenilen özellikleri elde edebilmek için üretim esnasında müdahale edilebilir. En büyük dezavantajları ise geleneksel seramiklere göre girdi maliyetinin yüksek olmasıdır. İleri seramiklerin üretiminde özellikle düşük atom numarasına sahip 3,4 ve 5. Grup elementleri ve bu elementlerin birbiri ile yapmış olduğu malzemeler kullanılmaktadır. Bu elementlerin kullanılmasıyla elde edilen ileri teknoloji seramikleri; borürler, karbürler, nitrürler, alüminyum oksit, berilyum oksit, magnezyum oksit gibi metal oksitler ve titanyum oksit, zirkonyum oksit gibi isimler almaktadır. İleri teknoloji seramiklerin en önemli gruplarından biri elektroseramiklerdir. Elektroseramikler, dielektrik seramikler manyetik seramikler, optik seramikler ve iletken seramikler gibi alt gruplara ayrılabilir. Bizmut magnezyum niobat proklorler elektroseramiklerin alt grubunun bir üyesidir [1].

1.2. Bizmut Magnezyum Niobat Proklorlar

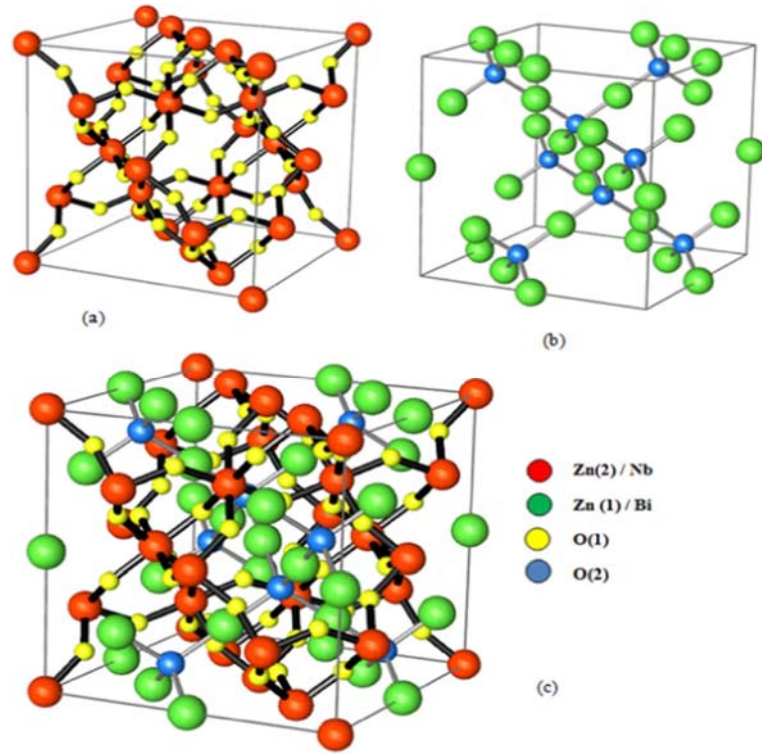
Kablosuz ağ teknolojilerinin son yıllarda hızlı büyümesi sonucunda araştırmacılar mobil ve uydu iletişim cihazlarına uygun dielektrik malzemeler üretmek konusunda ilham almışlardır [2]. Cihazların minyatürizasyonu ve yüksek verimliliği için dielektrik malzemelerin geniş dielektrik sabitine, düşük dielektrik kayıplarına küçük sızıntı akımına ve mikrodalga frekansı uygulamalarında rezonans frekansının sabit sıcaklık sabitine gereksinim duyulmaktadır [3, 4]. Ayrıca, çok katmanlı mikrodalga cihazların uygulamasında, düşük sinterleme sıcaklıklı dielektrik malzemeler, gümüş ve altın gibi düşük erime sıcaklığına sahip elektrotlar ile ön ateşleme için ihtiyaç duyulmaktadır. Bi-tabanlı piroklor oksit üzerine yapılan son zamanlardaki araştırmalar $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ve $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ gibi malzemelerin oda sıcaklığında önemli frekans aralığı üzerinde yüksek dielektrik sabitine (50-200) düşük dielektrik kayıplarına (10^{-2} - 10^{-4}), düşük sinterleme ve kristalizasyon sıcaklığına ve de önemli derecede dielektrik permitivitesinin elektrik alan bağıllığına sahip olduğunu göstermiştir. Bu yüzden Bi-tabanlı piroklor oksit malzemeler çok katmanlı seramik kapasitörler ve ayarlanabilir mikrodalga cihazlarda umut vaat eden uygulamalara sahiptir [3, 5, 6, 7].

Genel formülü ile piroklor, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, B_2O_6 oktahedral ve $\text{A}_2\text{O}'$ tetrahedral içiçe geçmiş zincir ağların kompleks kristal yapısının oluşumu şeklinde gösterilebilir [9-12, 13-15]. Piroklor oksit ailesi etkileyici çok fonksiyonlu malzemelerdir çünkü A ve B bölgesi dielektrik, magnetik, optik ve katalitik özellikler gibi büyük çeşitlilikte fiziksel özelliklerin değişimine olanak sağlayan elementlerin geniş aralığı tarafından işgal edilebilir [13].

Bu zamana kadar $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ nispeten yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kayıpları kompozisyonel olarak dielektrik sabitinin elektrik alan ile değiştirilebilir olması sonucunda çok fazla ilgi çekmiştir. $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 'nin özelliklerini geliştirmek için sistemdeki iyon yerleşiminin etkisi araştırılmaya başlanmıştır. Açık kanıtlar özellikle sıcaklık katsayısı ve diğer dielektrik özelliklerin $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 'ye bazı katyonlar yerleştikten sonra ilgi çekici şekilde geliştiğini göstermiştir [10, 14]. Ancak yüksek elektrik alan gereksinimi $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 'nin ileri uygulamalarını entegre cihazlar için kısıtlar. Ayrıca $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ malzemeler seramik üretimi esnasında kompozisyonu düzgün kontrol etmekte zorluk çıkaran uçucu (Bi ve Zn) elementleri barındırır. Son zamanlarda kompozisyonuna benzer Mg katkılı $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ 'nin daha düşük dielektrik kayıplarına (yaklaşık0.0018), orta

dielektrik sabitine (yaklaşık 86-179) ve özellikle 1.5MV/cm elektrik alan etkisinde %50 oranında dielektrik değiştirilebilirliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum onu entegre rezonatörler ve çiftlenmiş kapasitörler için potansiyel malzeme yapar [6, 12].

$\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ de kristal kimyası prensiplerine göre Bi^{+3} iyonları geniş çapları yüzünden A bölgesinde olmaya; Nb^{+5} iyonları küçük çapları yüzünden B bölgesinde olmaya meyilliyken; Mg^{+2} iyonları orta büyüklükteki çapları yüzünden hem A hem de B bölgesini işgal ederler [13]. $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ seramiklerin $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ den bile daha iyi özelliklerinin olduğu görülmüştür. Bu durum Mg^{+2} iyonunun Zn^{+2} iyonundan daha küçük olmasından dolayı sıçrama yapmada daha esnek olmasından kaynaklanır [4, 6].



Şekil 1.1. a) B_2O_6 oktahedral yapı b) $\text{A}_2\text{O}'$ tetrahedral yapı c) Piroklor yapının şematik gösterimi [9]

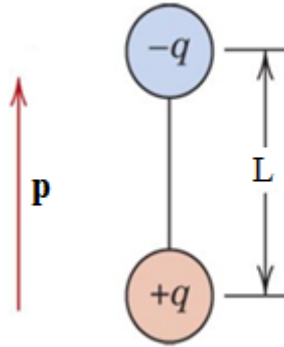
1.3. Dielektrikler

1.3.1. Dielektrik ve yalıtkanlar

Bir madde, dış bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahipse bu malzeme dielektrik olarak adlandırılır. Bu tip malzemeler, bir dış elektrik alan altında hareket edebilen serbest taşıyıcılar bulundurmamalarından dolayı iletkenlerden ayrılırlar. Dielektrikler bir başka ifade ile yalıtkanlar, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest taşıyıcıya sahip değildirler. Bu tip malzemelerde tüm yükler, belirli atom ve moleküllere bağlıdır ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Dielektriklerde iletkenlik atomların difüzyonu veya daha doğrusu kristalde iyon hareketler ile gerçekleşebilir. İyonların mobiliteleri elektronlarınkinden çok daha küçük olduğu için yalıtkanlarda mobilite yarıiletkenlerden ve iletkenlerden çok küçüktür [16].

Yalıtkanlardaki elektronlar atomlara o kadar sıkı bağlıdırlar ki, normal sıcaklıklarda ne termal titreşimlere ne de normal elektrik alan değerleri ile elektronlar atomlardan koparılamazlar. Negatif ve pozitif yükler kristalin her noktasında merkezde toplanmış olarak kabul edilebilirler ve iletkenlik mümkün olmadığı için yerleşmiş yükler daimi olarak o bölgede kalırlar. Kristale bir elektrik alan uygulandığında, pozitif yük merkezleri alan yönünde, negatif yük merkezleri de alana zıt yönde hafifçe yer değiştirirler. Bu durum kristal boyunca yerel dipoller oluşturur ve kristalde bu tür dipollerin indüklenmesi işlemi polarizasyon olarak adlandırılır [16].

1.3.2. Elektrik dipol ve elektrik dipol moment



Şekil 1.2. Aralarında l mesafesi olan iki elektrik yükün ürettiği dipol momentin şematik gösterimi [1]

Bir dipol (kutup çifti), büyüklükleri aynı ve işaretleri zıt iki noktasal yükten oluşur. Dipolde, parçacıklardan birinin yükü $+q$ diğeri ise $-q$ 'dur. Elektrik

dipol vektörel bir büyüklüktür. Yönü, pozitif yükten negatif yüke doğrudur. Bir polar molekülün, elektrik momentinin büyüklüğü ise,

$$\mathbf{p}=\mathbf{qL} \quad (1.1)$$

formülü ile verilir ve dipol momentin birimi Coulomb.metre' dir, sembolü ise (Cm)' dir. Burada \mathbf{L} yükler arasındaki mesafedir. Belirli atom gruplarının önceden kalıcı dipol momentlerine sahip olmaları mümkündür. Bu tür atom gruplarını içeren kristallerde uygulanan dış bir elektrik alan dipolleri alana paralel doğrultuda yönlendirme özelliğine sahiptir. Dış elektrik alan yokken, dipoller rastgele yönelmişlerdir. Çünkü kristalin net olarak sıfır olan bir momente sahip olduğu dikkate alındığında, termal hareketin sonucunda yönelimlerin rastgele olması beklenir. Polar kristaller olarak adlandırılan bu tür malzemelerde kutuplanma sıcaklığa kuvvetlice bağlıdır, çünkü dış elektrik alan olmasa bile, termal hareket dipol yönelimlerini rastgele yapma eğilimindedir. Diğer taraftan kutuplanmamış kristallerin kutuplanması sıcaklıktan bağımsızdır. Çünkü dış elektrik alan yokken kristalde dipoller bulunmazlar. Bu yüzden kutuplanmanın sıcaklığa bağlılığı polar yalıtkanları polar olmayan yalıtkanlardan ayırmak için kullanılabilir [17].

1.3.3. Elektrik akım yoğunluğu

Elektrik akı yoğunluğu veya yüzeydeki yük yoğunluğu (D), elektrik alan ile orantılıdır. Vakum bulunması durumunda,

$$\mathbf{D}_0=\epsilon_0\mathbf{E} \quad (1.2)$$

şeklindedir. ϵ_0 orantı sabitidir ve boşluğun dielektrik sabiti adını alır ve de $8,854.10^{-12}$ F/m 'dir. Dielektrik malzeme bulunması durumunda aşağıdaki benzer bir ilişki kullanılabilir [1].

$$\mathbf{D}=\epsilon\mathbf{E} \quad (1.3)$$

Burada ϵ dielektrik ortamın geçirgenliğidir.

1.3.4. Elektriksel polarizasyon ve çeşitleri

Vektörel büyüklük olan elektrik alanın \mathbf{E} etkimesi sonucunda oluşan bir kuvvet elektrik dipolünü, uygulanan alan doğrultusunda yönlendirir. Bu şekilde dipollerin düzenlenmesi durumuna polarizasyon denir.

Bir kondansatörün levhaları arasında dielektrik malzemenin bulunması durumunda, levhalarının yüzeyindeki yük yoğunluğu

$$\mathbf{D}=\epsilon_0\mathbf{E}+\mathbf{P} \quad (1.4)$$

ile gösterilir [1].

$P=Q/A$ dır. Burada A her bir levhanın alanını, Q ise her bir levhada depolanan yükü göstermektedir. P'nin birimi D ile aynıdır (C/m^2). P polarizasyonu, aynı zamanda, dielektrik malzemenin birim hacmi başına toplam dipol momenti veya dışarıdan uygulanan elektrik alan şiddeti etkisiyle birçok atom veya molekül dipollerin birlikte dizilmesi sonucu dielektrik malzemedeki meydana gelen polarize olmuş elektrik alanı olarak düşünülebilir. Polarizasyon vektörü;

$$\mathbf{P}=\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\sum_i \mathbf{p}_i}{\Delta v} \quad (1.5)$$

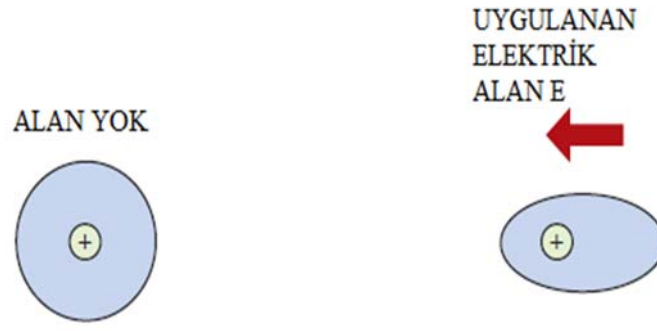
şeklinde gösterilebilir. Burada p_i dipol momenti, Δv birim hacimi, \mathbf{P} polarizasyon vektörünü göstermektedir. Birçok dielektrik malzeme için \mathbf{P} aşağıdaki ilişkiye göre \mathbf{E} ile orantılıdır.

$$\mathbf{P}=\epsilon_0(\epsilon_r-1)\mathbf{E} \quad (1.6)$$

Burada ϵ_r bağıl geçirgenlik olup genellikle dielektrik sabiti olarak adlandırılır. Bu durumda ϵ_r , elektrik alanın büyüklüğünden bağımsızdır. Polarizasyonun dört çeşidi vardır [1].

1.3.4.1. Elektronik polarizasyon

Şekil 1.3.' de elektronik polarizasyon gösterilmektedir. Elektronik polarizasyon, bütün atomlarda farklı mertebelerde meydana gelebilir ve uygulanan elektrik alan vasıtası ile atomdaki negatif yüklü elektron bulutunun pozitif çekirdeğe göre ötelenmesi sonucu ortaya çıkar. Bütün dielektrik malzemelerde bulunan bu polarizasyon oluşumu, doğal olarak elektrik alanının varlığına bağlıdır. Elektronik polarizasyon $10^{15} - 10^{16}$ Hz frekansları arasında görülür [1].

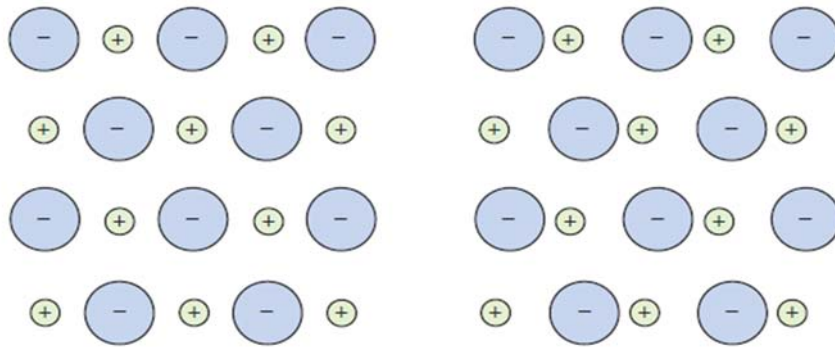


Şekil 1.3. Elektronik polarizasyonun şematik gösterimi [1]

1.3.4.2. İyonik polarizasyon

İyonik polarizasyon sadece iyonik malzemelerde meydana gelir. Uygulanan bir elektrik alan, katyonları bir yöne, anyonları ise tersi yöne öteler ve bu şekilde net bir dipol momenti oluşumuna neden olur. Her bir iyon çifti için dipol momentinin büyüklüğü p_i , bağıl ötelenme d_i ve her iyon yükünün çarpımına eşittir. İyonik polarizasyon katyonların elektronlara göre daha ağır olmalarından dolayı elektronik polarizasyona göre daha düşük frekanslarda görülür. İyonik polarizasyon 10^9 Hz- 10^{11} Hz aralığında görülmektedir. Şekil 1.4.' de iyonik polarizasyon gösterilmektedir [1].

$$p_i = qd_i \quad (1.7)$$



Şekil 1.4. İyonik polarizasyonun şematik gösterimi [1]

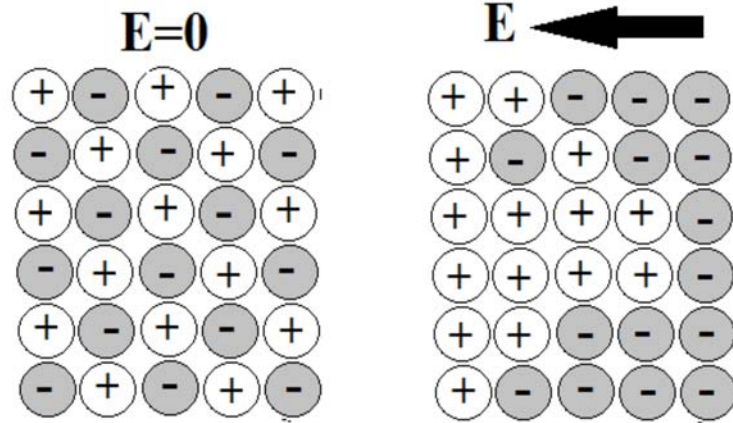
1.3.4.3. Yönsel (dipolar) polarizasyon

Şekil 1.5.' de yönsel polarizasyon gösterilmektedir. Su gibi bazı moleküller asimetrik yapısı yüzünden kendiliğinden dipol momentine sahiptir. Yönsel polarizasyon sadece kalıcı dipol momentine sahip maddelerde bulunur. Polarizasyon, kalıcı momentlerin uygulanan alan doğrultusunda dönmesi sonucunda meydana gelir. Bu düzenlenme atomların ısı titreşimi tarafından önlenir. Dolayısıyla artan titreşim ile polarizasyonun azalması söz konusudur. Dipolar polarizasyon, genel olarak, 1kHz ile 1MHz arasındaki frekans değerlerinde gözlenir [1].



Şekil 1.5. Yönsel polarizasyonun şematik gösterimi [1]

1.3.4.4. Yerel yük (yüzeyler arası) polarizasyonu



Şekil 1.6. Yerel yük polarizasyonu şematik gösterimi [17]

Şekil 1.6.' da yerel yük polarizasyonu gösterilmektedir. Hareketli yüklerden kaynaklanan polarizasyondur. Bir malzemede, safsızlıkların varlığından dolayı, fazlar arasındaki ara yüzeylerde, bir yük oluşabilir. Malzeme elektrik alana yerleştiği zaman yük yüzeyde hareket edebilir. Dielektriklerin çoğunda bu tip polarizasyon büyük önem

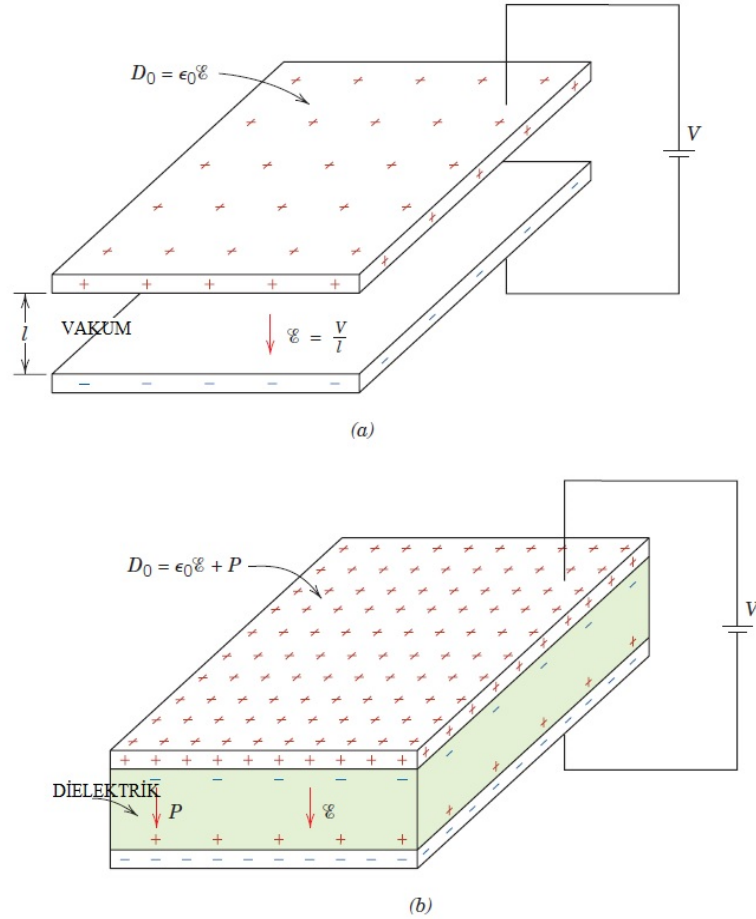
taşımaz. Yerel yük polarizasyonu 10^{-2} Hz civarındaki frekanslarda ve genel olarak elektriksel açıdan heterojen materyallerde gözlenir [17].

Bir maddenin toplam polarizasyonu P sırasıyla elektronik, iyonik ve yönsel, yerel yük polarizasyonu (P_e, P_i, P_o, P_y) polarizasyonun toplamına eşittir.

$$P = P_e + P_i + P_o + P_y \quad (1.8)$$

Toplam polarizasyon ifadesinde bileşenlerin birbiri üzerinde herhangi bir etkisi yoktur veya ihmal edilebilir mertebededir. Örneğin iyonik polarizasyon kovalent bağlı malzemelerde mevcut değildir [1].

1.3.5. Paralel plakalı kondansatör



Şekil 1.7. Paralel plakalı kondansatör (a)vakum bulunması (b) Dielektrik malzeme bulunması [1]

Kondansatörün üzerine bir voltaj uygulandığında, pozitif kutuptan negatif kutba oluşan elektrik alanın etkisiyle levhanın birisi pozitif diğeri negatif yük ile yüklenir. Bu durumda sığa C , her bir levha üzerinde depolanan Q yükü ile

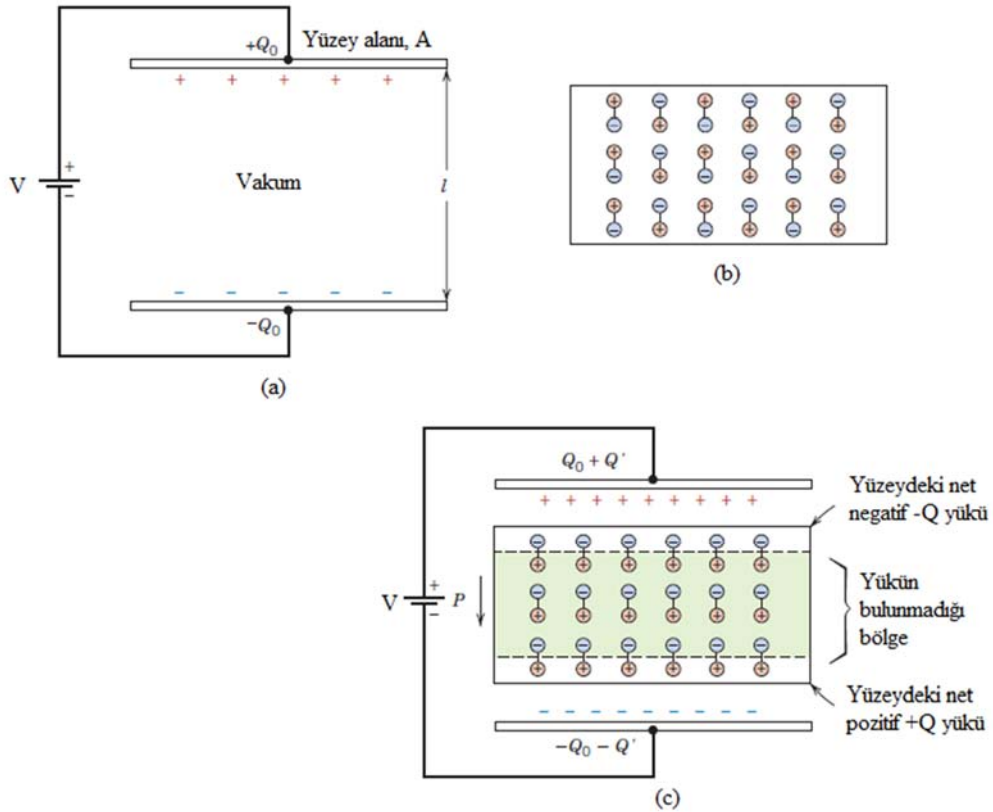
$$C=Q/V \quad (1.9)$$

şeklinde ilişkilidir. Burada V kondansatör üzerine uygulanan voltajdır. Sığa birimi coulomb/volt' dur ve farad (F)' adı verilir. Şekil 1.7. de paralel plakalı bir kondansatör görülmektedir [1].

A alanına sahip, birbirinden d uzaklıkta bulunan paralel plakalı bir kondansatör bir sinüzoidal voltaj kaynağına bağlandığında depolanan yük,

$$Q=C_0.V \quad (1.10)$$

şeklinde olacaktır. Bu formülde C_0 sığayı, V ise plakalardaki voltajı göstermektedir.



Şekil 1.8. (a) Vakum durumunda kapasitörde depolanan yük (b) Polarize olmamış dielektrik malzemede dipollerin düzenlenmesi (c) Dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yükün şematik gösterimi [1]

Bir kondansatör ele alırsak, vakum durumunda üst plaka $+Q_0$ yükü, alt plaka ise $-Q_0$ yükü depolamıştır. Levhalar arasına bir dielektrik malzeme konur ve bir elektrik

alan uygulanırsa, levhalar arasındaki katı malzeme tamamen polarize olur. Polarizasyon sonucu olarak pozitif yüklü levhaya yakın dielektrik yüzeyinde toplam $-Q'$ büyüklüğünde negatif bir yük, benzer şekilde negatif levhaya yakın dielektrik katı yüzeyinde $+Q'$ büyüklüğünde pozitif bir yük depolanır. Dielektrik katının bu yüzeyleri dışında kalan bölgeleri polarizasyon açısından önemli bir etkiye sahip değildir. Buna göre her bir levha ve onun komşu yüzeyi tek bir eleman olarak düşünülürse, dielektrik katının sağladığı yüklerin büyüklüğü yanında, başlangıçta vakum durumundaki mevcut yükler önemsiz mertebede kalır. Levhaların üzerine uygulanan voltajın vakumdaki mevcut değeri, negatif levhada $-Q'$ kadar, pozitif levhada $+Q'$ kadar yükü artırır. Dışarıdan uygulanan voltajın etkisiyle Elektronlar pozitiften negatife doğru hareket ederler. Bu durumda levhalar üzerindeki yük Q_0+Q' değerine ulaşır [1].

1.4. Kompleks Dielektrik Sabiti ve Kayıp tanjantı

Kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.11)$$

şeklinde gösterilir. Burada ε' (dielektrik sabiti) kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ε'' (kayıp faktörü) ise sanal kısımdır. Kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmı, gelen enerjinin dielektrikle etkileşimini ifade eder. Sanal kısmı ise malzeme içinde ısıya dönüşerek harcanan enerjiyi ifade eder. Dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp (ε''), kayıp açısı ($\tan\delta$) değerleri Z' -f ve Z'' -f ölçümleri kullanılarak elde edilebilir.

Alternatif akım devrelerinde direnç, kondansatör ve bobin gibi elemanların yerine geçebilecek tek bir eşdeğer dirence empedans adı verilir. Admittans ise empedansın tersidir. AC devrelerinde admittans matematiksel olarak;

$$Y(w) = G + jB \quad (1.12)$$

olarak tanımlanır. Burada G kondüktansı, B ise süseptansı göstermektedir.

Empedans ise;

$$Z(w) = \frac{1}{Y} = Z'(w) - jZ''(w) \quad (1.13)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada $Z'(w)$ empedansın reel kısmını, $Z''(w)$ ise empedansın imajiner kısmını ifade eder. Kolaylık olması açısından $Z'(w) = a$ ve $Z''(w) = b$ dersek;

$$Y(w) = \frac{1}{a-jb} = G+jB \quad (1.14)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda;

$$Y(w) = \frac{a+jb}{a^2+b^2} = G+jB \quad (1.15)$$

$$Y(w) = \frac{a}{a^2+b^2} + j\frac{b}{a^2+b^2} = G+jB \quad (1.16)$$

olur. Bu durumda;

$$G = \frac{a}{a^2+b^2} = \frac{Z'(w)}{Z'(w)^2+Z''(w)^2} \quad (1.17)$$

$$B = \frac{b}{a^2+b^2} = \frac{-Z''(w)}{Z'(w)^2+Z''(w)^2} \quad (1.18)$$

ifadeleri elde edilir.

G ve B cinsinden dielektrik sabitinin reel ve kompleks bileşenlerini yazarsak;

$$\varepsilon'(f) = \frac{Bl}{A\varepsilon_0 w} \quad (1.19)$$

$$\varepsilon''(f) = \frac{Gl}{A\varepsilon_0 w} \quad (1.20)$$

ifadelerini elde ederiz. Burada l paralel plakalı kondansatörün kalınlığı (m), A bu kondansatörün bir iletken yüzeyinin alanı, w açısal frekans ($w = 2\pi f$) ve ε_0 ise boşluğun dielektrik sabitidir [18].

Kayıplardan dolayı, akım ile voltaj arasında θ ile ifade edilen ve frekans ile sıcaklığa bağlı bir faz farkı açısı oluşur. Faz açısı bir dielektrikteki kayıplar yönünden kondansatörü tanımlar. Faz açısı ne kadar 90° 'ye yakınsa dielektrik o kadar kalitelidir denebilir. Faz açısını 90° ye tamamlayan açığa kayıp açısı denir ve δ ile gösterilir.

$$\delta = 90^\circ - \theta \quad (1.21)$$

Bu açının tanjantı, dielektrikte ısı olarak açığa çıkan enerjinin büyüklüğünü değerlendirmekte kullanılır. Kayıp tanjantı kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmının, gerçel kısmına oranıdır [19].

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1.22)$$

1.5. Amaç

Bu tez çalışmasının amacı, bizmut magnezyum niobat piroklorların $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ formülüne uygun şekilde hazırlanarak 1050°C ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında magnezyum miktarı değiştirildiğinde, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarının, karakterizasyon yöntemlerinin de yardımıyla değişimini incelemektir. $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ formülündeki d , sırasıyla 0,7-0,9-1-1,2-1,4-1,6 değerlerini almaktadır.

2. NUMUNE HAZIRLAMA, ÖLÇÜM VE KARAKTERİZASYON CİHAZLARI

2.1. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ ($0,7 \leq d \leq 1,6$) bileşikleri, geleneksel katıhal yöntemi (conventional solid-state reaction) kullanılarak elde edildi. Bu hazırlama tekniği malzemelerin birbiriyle homojen olarak karışmasını ve bu karışan numunelerin yüksek sıcaklık fırınlarında bir takım ısısal işlemlere tabi tutulmasını içermektedir. Bu ısısal işlemler kalsinasyon ve sinterleme olmaktadır.

Bu yöntemde istenilen numuneyi elde edecek şekilde yüksek saflıkta olan başlangıç oksitleri kullanılarak stokiometrik hesaplar yapılır. Bu çalışmada ise istenilen numuneleri elde etmek için kullanılan başlangıç oksitleri % 99,9 saflıkta Across Bi_2O_3 , % 99,9 saflıkta ALFA AESER Nb_2O_5 , % 99 saflıkta ALFA AESER MgO ' dur. Bu yöntemde göre elde edilmek istenen numuneye göre hesaplanan başlangıç oksitlerinin miktarı bir hassas terazide tartılır ve öğütme işleminin yapılacağı bir aget havana veya bir değirmene yerleştirilir. Bu tezde başlangıç oksitlerinin miktarı Sartorius marka CP225D model terazi kullanılarak tartıldı ve başlangıç oksitleri MM400 model RETSEM marka değirmenin haznesine yerleştirildi ve üzerlerine etil alkol ilave edildikten sonra zirkonyum bilyeler ile öğütüldü. Öğütme işleminin süresi hazırlanacak malzemenin cinsine ve miktarına göre değişiklik göstermektedir. Burada 10Hz frekansta 7 saat öğütme işlemi yapıldı. Öğütme işleminden sonra bu yöntemde ilk ısısal işlem olan kalsinasyon işlemine geçilir. Kalsinasyon işleminde amaç, öncelikle karbondioksit ve oksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamak ve toz karışımında homojenliği sağlamaktır. Kalsinasyon işlemi için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir bir fırın içerisinde belli bir sıcaklıkta belirlenen bir sürede tutulur. Bu çalışmada kalsinasyon için Nabertherm marka bir fırın kullanıldı. Tozlar 1700 °C sıcaklığa dayanıklı bir potaya konuldu ve fırın sıcaklığı dakikada 3 °C artacak şekilde 950 °C sıcaklığa ulaştırıldı. Tozlar, 950 °C sıcaklıkta 2 saat kalsine edildi. Bu yöntemde kalsinasyondan sonra fırından çıkartılan tozlar tekrar bir aget değirmende öğütülür. Bu çalışmada da benzer şekilde kalsine edilen tozlar tekrar aget havanda öğütülerek toz haline getirildi.

Bu yöntemde öğütülen kalsine tozlara uygulanacak sinterleme işlemi için şekil vermek amacıyla presleme yapılır. Presleme sonucunda toz numuneler tablet haline

getirilir. Bu tez çalışmasında öğütülen kalsine edilmiş tozlar, Specac Marka Atlas model manuel hidrolik press kullanılarak tablet haline getirildi.

Her tablet için 0,75 gram kalsine edilmiş toz pres kalıplarına konuldu ve 340 mega pascal basınç, 3 dakika uygulanarak tozlar tablet haline getirildi.

Bu yöntemde son aşamada ise malzemenin kristal yapısını oluşturmak için oksijen ortamında ve yüksek sıcaklıkta hazırlanan tabletler belirli bir süre sinterlenir. Bu sinterleme işlemi, numunenin oda sıcaklığından, belirlenen sıcaklığa belirli bir hızla artırılması ve sinterleme süresi dolduktan sonrada oda sıcaklığına ek bir işlem uygulanmadan kendi haline bırakılarak soğutulmasını içermektedir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan tabletler kalsinasyon için kullanılan fırın kullanılarak sinterlendi. Fırın sıcaklığı, oda sıcaklığından dakikada 3 °C hızla $Bi_{1.5}Mg_dNb_{2,5-d}O_{8,5-1,5d}$ formülündeki $0,7 \leq d \leq 1,6$ değerleri için sırasıyla 1050 °C, 1100 °C sıcaklık değerlerinde sinterlendi. Bütün numuneler için sinterleme süresi 2 saat olarak ayarlandı.

2.2. X Işını Toz Kırınım Ölçüm Sistemi(XRD)

Tablet halinde elde edilen BMN elektroseramikler, havan içerisinde öğütülüp toz haline getirildi. X ışınları toz kırınım difraksometresinde ölçüm $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında yapıldı. Elde edilen veriler ICDD Powder Diffraction File FDF2 ve Bruker Eva programları ile bunlara ait kütüphaneler kullanılarak analizleri gerçekleştirildi ve elde edilen numunelerin fazları belirlendi.

Bu çalışmalar Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Bruker D8 Advance cihazları kullanılarak ($CuK\alpha$, 15405 Å, 40kV, 30Ma, tarama hızı 6°/dakika) ile yapıldı. Çizilen grafiklerde düşey eksen kırınım ışık şiddetini, yatay eksen ise Bragg kırılma açısı olan 2θ ' yı göstermektedir. . Bulunan 2θ ve d değerleri bizmut magnezyum niobat' ın PDF#00-060-0283 kartındaki değerler ile karşılaştırılarak birbirleriyle uyumlu olduğu ve bizmut magnezyum niobat seramiklerin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu görüldü. Görsel 2.1.' de Bruker D8 Advance cihazının resmi görülmektedir.



Görsel 2.1. Bruker D8 Advance X ışınları cihazı

2.3. Raman Cihazı Ölçüm Sistemi

Raman ölçümleri Anadolu Üniversitesi fizik bölümünde bulunan Senterra Dispersive Raman Spectrometer cihazı ile, 532nm 3B Diode Laser kullanılarak alındı. Çizilen grafiklerde dikey eksen ışık şiddetini, yatay eksen ise dalga sayısını göstermektedir. Görsel 2.2.' de Senterra Dispersive Raman Spectrometer cihazı görülmektedir.



Görsel 2.2. Senterra Dispersive Raman Spectrometer cihazı

2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçüm Sistemi

SEM ölçümleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği bölümünde alınmıştır. Bölgesel yük birikmesini önlemek için numuneler sputter yöntemi ile altın ve platin kullanarak kaplanmıştır. Ölçümler Gemini marka ZEISS Supra 50 VP model SEM cihazı kullanılarak, 5000X büyütme gücü ve geri saçılan elektronlar kullanılarak alınmıştır. Görsel 2.3.' de Gemini Supra 50 VP SEM cihazı görülmektedir.



Görsel 2.3. Gemini ZEISS Supra 50 VP SEM cihazı

2.5. Empedans Ölçüm Sistemi

Empedans ölçümleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği bölümünde alınmıştır. Numunelerin frekansa bağlı dielektrik ve kayıp ölçümleri Gamry Instruments marka, Reference 600 model cihaz ile 100Hz ve 1MHz aralığında alınmıştır. Çizilen grafiklerde dikey eksen, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarını, yatay eksen frekansın logartmik değerini göstermektedir. Görsel 2.4.' de Gamry Instruments Reference 600 cihazının resmi görülmektedir.



Görsel 2.4. *Gamry Instruments Referance 600 model empedans cihazı*

3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

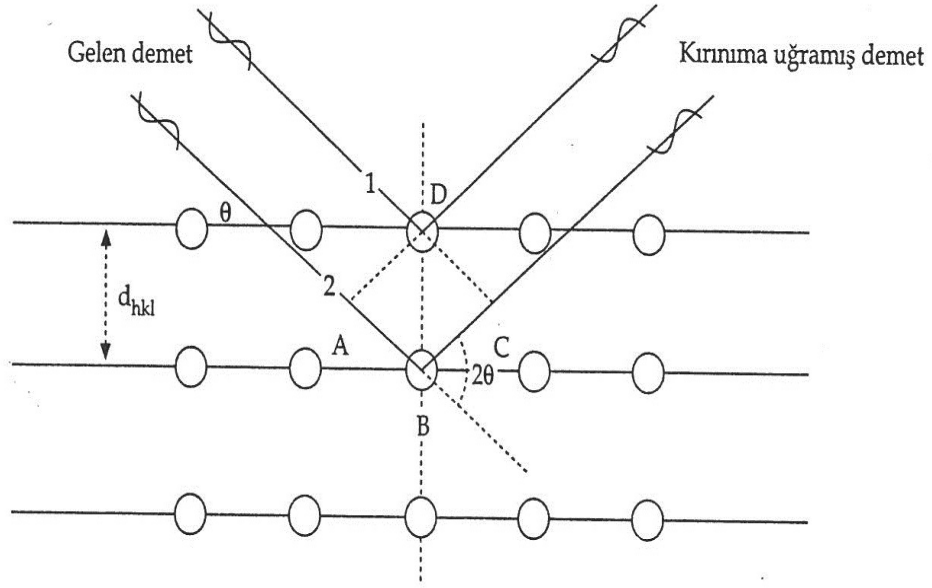
3.1. X-Işınlari Analizi (XRD)

Kristallerin yapısı foton, nötron ve elektronların kırınımı ile incelenir. Kırınım kullanılan dalğanın dalga boyuna ve kristalin yapısına bağıdır. Atomik yapı düzeninin analizi için X-ışınlarının fazlaca kullanılması dalgaların, kullanılan ışının dalga boyu dalga boyu mertebesindeki mesafelere yerleşmiş sistemlerle etkileştiği zaman, kırınım olarak adlandırılan olaya maruz kalmaları temeline dayanır. Kristal katılarda X-ışınları kırınımı gerçekleşebilir, çünkü atomik yerleşim X-ışınlarının dalga boyu olan 10^{-10} m mertebesinde dir.

3.1.1. Kırınım ve Bragg yasası

Kristal katıların atomik yapısı genellikle bazı farklı X-ışınları kırınım tekniklerinden birinin kullanılması ile belirlenir. Her örnekte kullanılan ışın $0,1-10\text{\AA}$ mertebesinde dalga boyuna sahip olmalıdır. Çünkü faydalı olabilecek ışının çözünürlüğü yaklaşık olarak ışının dalga boyuna eşittir ve katılarda komşu atomlar arası mesafe ortalama olarak 1\AA civarındadır. X-ışınlarını merceklerle odaklamak ve büyötmek mümkün olmadığı için atomlara direkt olarak bakmaya çalışmayız. Daha ziyade kristal örgüyü oluşturan atomlar tarafından X-ışınlarının girişim etkilerini dikkate alırız. Bu, görünür ışığın bir ekran üzerine düşürölmesi ile oluşan girişim deseninin incelenmesindeki optik kırınım çalışmasına benzerdir. Bir ekrandaki çizgiler arası mesafe $0,5-1\ \mu\text{m}$ civarındadır. Ve görünür ışığın dalga boyu da $0,4-0,8\ \mu\text{m}$ arasında değişir. Optik ekranda, spektrumdaki çizgiler saçılma merkezi olarak davranırken, bir kristalde ise bu gelen ışını saçan atomdur [16].

Bir kristalde kırınımın oluşması için gerekli olan geometrik şartlar ilk kez Bragg tarafından kanıtlanmıştır. Bragg bir kristal üzerine gelen koherent monokromatik X-ışınları demetini kullanmıştır. Ayrıca Bragg ardışık saçılma merkezlerinin X-ışınlarını yansıtan veya kıran paralel düzlem takımları ile temsil edilebileceğini kanıtlamıştır. Kübik sistemlerde bu düzlemler arası mesafe $d_{(hkl)}$ örgü sabiti (a) ile orantılıdır [16].



Şekil 3.1. Bragg yasasının şematik gösterimi [16]

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (3.1)$$

Saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimi için ardışık düzlemlerden yansıyan demetlerin kristal yüzeyini terk ettikten sonra, aynı fazda olmaları gerekir. Bu şartlar altında Şekil 3.1.'de 1 ve 2 numaralı demetler için, $AB+BC$ toplamının gelen ışığın dalga boyu olan λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekmektedir. Böylece;

$$AB+BC=n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.2)$$

Buradaki n değeri yansıma mertebesi, λ dalga boyu olarak bilinir.

$AB=BC$ olduğundan;

$$\sin \theta = \frac{AB}{d_{(hkl)}} \quad (3.3)$$

$$AB=d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (3.4)$$

$$n\lambda=2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (3.5)$$

olur. Bu ifade Bragg yasası olarak bilinir ve λ gelen ışığın dalga boyu ile $d_{(hkl)}$ düzlemler arası mesafe için kırınım uğrayan demetin açıl pozisyonunu tanımlar. Burada θ kırınım açısıdır. İlgilenilen çoğu örnekte ilk kırınım mertebesi ($n=1$) alınır ve böylece;

$$\lambda=2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (3.6)$$

olur.

3.1.2. X-Işınlarnın oluşturulması

Tüm elektromanyetik radyasyon kendi dalga boyu veya frekansı kullanılarak ya dalga karakteri ile ya da foton enerjisi özelliği ile karakterize edilir. Denklem 3.7 ve 3.8 bu nicelikler arasındaki ilişkileri göstermektedir.

$$E=h\nu \quad (3.7)$$

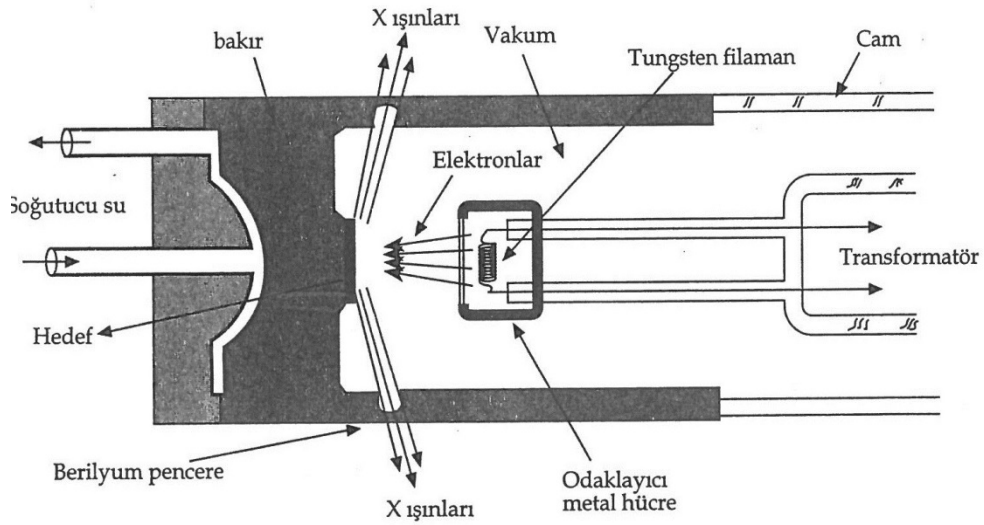
$$\nu=c/\lambda \quad (3.8)$$

Burada E fotonun enerjisini, h Planck sabitini, ν fotonun frekansını, c ışık hızını ve λ fotonun dalga boyunu göstermektedir. X-ışınları genel olarak yüksek hızlı elektronların metal bir hedefe çarpması ile oluşur. Bu yüzden herhangi bir X-ışını tüpü; bir elektron kaynağı, yüksek bir hızlandırıcı voltaj ve bir metal hedef içermelidir. Ayrıca tüp düşük basınçta tutulur. Elektronların kinetik enerjilerinin çoğu hedefte ısıya dönüştüğu için, hedefin erimesini engellemek için su ile soğutulması gerekir. X-ışınlarının içinden geçtiği pencere genellikle berilyumdan yapılır. Çünkü berilyumun atom numarası 4'tür ve böylece çok düşük soğurma olur [16].

Bütün x-ışınları tüpleri iki tane elektrot içerir. Bunlardan biri birkaç istisnası ile, toprak potansiyeline tutulan anot, diğer de kırınım çalışması için normal olarak 30000-50000 volt mertebesinde yüksek bir negatif gerilimde tutulan bir katottur. X-ışını tüpleri elektron oluşturma biçimine göre iki temel tipe ayrılabilir. Bunlar elektron tüplerinin sıcak bir filaman olduğu filaman tüpleri ve elektronların tüpte küçük bir miktarda gazın iyonlaşması ile oluşturduğu gaz tüpleridir [16].

1913 yılında Coolidge tarafından icat edilen filaman tüpleri şimdiye kadar en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu tüpler bir taraftaki anodu diğer taraftaki katottan izole eden havası boşaltılmış bir cam kaptan ibarettir. Katot tungsten filaman, anot ise bir uçta istenen hedef metali içeren su soğutmalı bir bakır bloktan ibarettir. Yüksek gerilimli transformatörün bir ucu filamana, diğer ucu toprağa bağlanır. Hedef, kendi su soğutucu ucu ile topraklanmıştır. Filaman yaklaşık olarak 3 amperlik filaman akımıyla ısıtılır ve elektronlar tüp boyunca yüksek gerilim tarafından hedefe doğru hızlı bir şekilde sürüklenir [16].

Filamanı çevreleyen metal kap, filamanla aynı değerdeki yüksek gerilimde tutulur. Dolayısıyla, filaman elektronları iter ve elektronları hedefin odak noktası olarak adlandırılan dar bir bölgesine doğru odaklamaya meyleder. X-ışınları odak noktasında her doğrultuda yayılırlar ve tüpteki iki ya da daha fazla pencere içinden tüpü terk ederler. Bu pencereler iyi derecede vakumlu olmaları gerektiğinden ve ayrıca X-ışını geçirecek şekilde şeffaf olması gerektiğinden genellikle, berilyum, alimünyum veya mikadan yapılırlar. Şekil 3.2.' de X-ışınları tüpünün kesit görüntüsü verilmiştir [17].



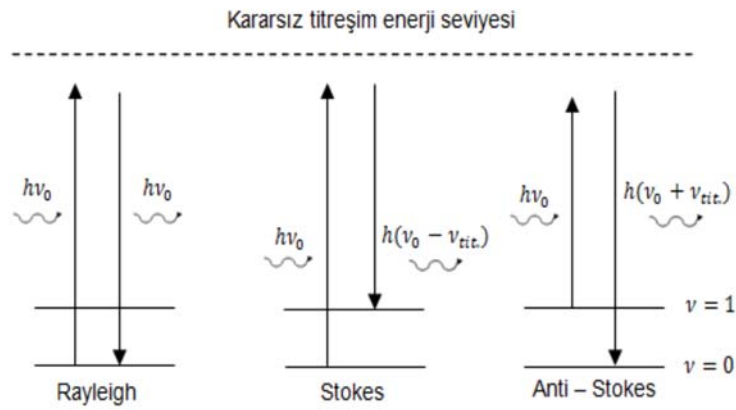
Şekil 3.2. X-ışını tüpünün kesit görüntüsü [16]

3.2. Raman Spektroskopisi

Bir madde üzerine monokromatik bir ışık gönderildiğinde, ışık demeti soğurulabilir, geçirilebilir veya saçılabilir. Raman spektroskopisinde, tek dalga boylu bir ışık demeti numune üzerine gönderilir ve saçılan ışık incelenir. Gönderilen ışık demetinin dalga boyu saçılan ışığın dalga boyuna eşit ise elastik saçılma gerçekleşmiştir. Bu tip saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma gerçekleştirir, bu durumda bu tip saçılma türlerine Raman saçılması denir. Raman saçılması ölçümlerinde numuneyi uyaran lazerin dalga boyu ile numuneden saçılan ışığın dalga boyu farkı ölçülür. Buna Raman kayması denir ve cm^{-1} ile ifade edilir [20].

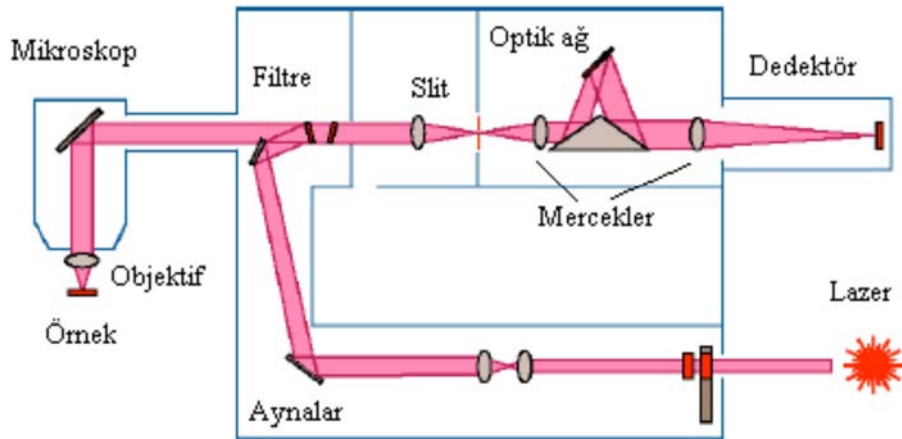
Moleküller $h\nu_0$ enerjili elektromanyetik dalga ile etkileşime girdiğinde elastik saçılma ve elastik olmayan saçılma meydana gelebilir. Burada h Planck sabiti, ν_0 ise

ışığın frekansıdır. Taban titreşim seviyesindeki moleküller ile elektromanyetik dalg arasında bir enerji alışverişi oluyorsa elastik olmayan saçılma gerçekleşir ve saçılan ışığın enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ şeklinde olur. Burada ν_{tit} molekülün titreşim frekansıdır. Bu tür saçılmalara Stokes saçılması denir. Uyarılmış molekül ile elektromanyetik dalg etkileşir ve molekül taban durumu enerjisine geçerse gene elastik olmayan saçılma gerçekleşir ancak saçılan ışığın enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ olur. Bu tip saçılmalara anti-Stokes saçılması denir. Şekil 3.3. 'de Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları görülmektedir.



Şekil 3.3. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes geçişlerinin şematik gösterimi [20]

Raman türü saçılmaların gerçekleşebilmesi için gönderilen fotonun elektrik alanı, titreşim yapan molekül ile etkileşime girdiğinde, molekülde periyodik ve geçici bir dipol moment oluşturması gerekmektedir.



Şekil 3.4. Raman cihazının şematik gösterimi [21]

Raman spektrofotometre üç ana bileşenden oluşur. Lazer ışık kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılması Rayleigh saçılma sinyallerinden daha düşük olduğu için spektrometrenin hassas olması gereklidir. Şekil 3.4. 'de raman cihazının şematik gösterimi görülmektedir [21].

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi

3.3.1. SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ilk kez 1935 yılında Knoll adlı bir Alman araştırmacı tarafından icat edilmiştir. Knoll televizyonlarda görüntü elde edilmesinde kullanılan katot ışın tüpü metodundan yararlanmıştı. Araştırmalarının sonucunda, elektronların enerjisinden faydalanarak görüntü elde edilebileceğini keşfetmiştir. Sonraki yıllarda von Ardenne, Zworykin, Hiller and Snyder gibi araştırmacılar Knoll'un tekniğini geliştirerek daha fazla büyütme gücüne ve daha iyi çözünürlüğe sahip olan SEM'i geliştirmişlerdir. SEM ilk geliştirilen elektron mikroskobudur. Elektron mikroskobu, görüntü oluşturmak için ışıktan daha çok elektronları kullanan bir mikroskoptur. Elektron mikroskobu, ışık mikroskobuyla (Optik mikroskop) karşılaştırıldığında bir çok avantaja sahiptir. Elektron mikroskobu da, optik mikroskobun aksine aydınlatma kaynağı olarak ışık yerine vakum içinde hızlandırılmış elektron demeti kullanılır. Elektronların dalga boyu $4 \cdot 10^{-11}$ m'dir, görünebilen ışığın dalga boyundan yaklaşık olarak 10^5 kez daha küçüktür. Elektronların dalga boyu, görünür ışığın dalga boyundan daha kısa olduğundan, elektron mikroskobunun olanak sağladığı büyütme oranı ve çözünürlük, standart ışık mikroskoplarına oranla daha fazladır. Elektronlar kullanılarak elde edilen görüntü büyütmesinin temel mekanizması, ışık kullanılarak elde edilen mekanizmalara benzemektedir ancak elektron mikroskobu için uygulanan teknolojik yaklaşım farklıdır [22].

Taramalı elektron mikroskobunda, vakum ortamında, bir elektron tabancasından çıkan elektronlar, bir anot yardımı ile hızlandırılır ve manyetik mercekler ile toplandıktan sonra bobinler vasıtası ile elektron demetine yön verilir. Yön verilen elektronlar numune üzerine gönderilerek numune üzerindeki atomlar ile etkileşime girerler. Elektronlar numune yüzeyi ya da numune yüzeyine yakın atomlar ile etkileşerek yüzeyin topografisi, kompozisyonu ve diğer özellikleri hakkında bilgiler

verir. Daha sonra bu etkileşimler detektörler ile toplanır ve bu bilgiler sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot tüpü ışınının ekranına aktarılır. SEM tarafından üretilen sinyaller geri saçılan elektronları, ikincil elektronları, karakteristik x-ışınlarını, numune akımını ve geçen elektronları içerir [23].

Demetten gelen elektronlar numuneyi oluşturan atomların yörüngesindeki elektronlar ile elektrostatik etkileşime girebilirler. Bu durumda demetten gelen elektronlar yön değiştirir ve enerjilerinde çok bir değişim gözlenmez. Bu şekilde etkileşime giren elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Geri saçılan elektronların miktarı numuneyi oluşturan elementlerin sayısı ile ilişkilidir. Numunede ne kadar büyük atom numarasına sahip element varsa, o kadar fazla geri saçılan elektron elde edilir [23].

Atomların dış yörüngelerindeki elektronları koparmak için gerekli olan enerji miktarı azdır. Demetten gelen elektronlar dış yörüngedeki elektronlar ile çarpıştıklarında, bu elektronları sökebilirler. Sökülen bu elektronların enerjisi azdır. Bu şekilde oluşan elektronlara ise ikincil elektronlar denir [23].

Demetten gelen elektronlar iç yörüngelerdeki elektronlar ile etkileşime girmeleri sonucunda iç yörüngedeki elektronları sökebilirler. Bu durumda dış yörüngedeki elektronlar iç yörüngedeki boşlukları doldururlar ve oluşan enerji farkı x ışını olarak yayınlanır. Bu şekilde yayınlanan x ışınlarına karakteristik x ışınları adı verilir. Karakteristik x ışınları, numunedeki elementlerin miktarını belirlemede kullanılır [23].

Taramalı elektron mikroskobu için hazırlanacak numunelerin vakuma dayanıklı, katı halde temiz yüzeyli ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Günümüzde düşük vakum kullanan elektron mikroskopları da vardır. Bu yüzden vakum koşulu biraz daha esnek bir koşuldur. Vakum altında numunenin buharlaşmaması gerekmektedir. Buharlaşmanın olması mikroskobun kirlenmesine sebebiyet vermektedir. Ayrıca fazla buharlaşma vakum koşulunu olumsuz yönde etkiler. Numunenin yüzeyinin kirli olması, yapılan analizde alınan görüntüleri güvenilir kılar ve elektron-optik sistemde kirlenmelere yol açar. Numunenin iletken olması demetten gelen elektronların numune üzerinden akmasını sağlar. Numune yeterince iletken değilse yüzeyde biriken elektronlar alınan sinyallerin zayıflamasına neden olur ve elektron boşalmasına yol açarak görüntüde kirliliğe ve süreksizliğe sebep olur [23].

SEM' de sağlıklı bir görüntü alınabilmesi için numunenin yüzeyinin düzgün bir biçimde taranabilmesi gerekmektedir. Bunun için demetten gelen elektronların

numunede birikerek, numune üzerinde elektrostatik alanlar oluşturmaması gerekir. Numuneye gelen elektronlar, demet elektronları, numuneden çıkanlar ise geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve absorbe edilen elektronlardır. Geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar, numuneden çıkarken, absorbe olanlar numunede kalır ve toprağa aktarılır. Yalıtkan malzemelerde absorbe edilen elektronlar toprağa tam olarak iletilemezler, bundan dolayı üzerleri iletken ince bir film ile kaplanır [23].

3.3.2. EDX analizi

Taramalı elektron mikroskopunun içerisinde yer alan bir tekniktir. Bu teknikte hızlandırılan elektronlar numuneyi oluşturan atomların iç yörüngelerindeki elektronlar ile etkileşime girerek, elektronların kopmalarına sebep olur. Atomda kararlılığın sağlanabilmesi için dış yörüngedeki elektronlar iç yörüngeye sıçrama yaparlar. Bu sıçrama esnasında dış yörüngedeki elektronlar fazla olan enerjilerini ışına yaparak kaybederler. Bu ışına karakteristik X-ışınları şeklinde olur. Oluşan X-ışınları algılayıcılar ile toplanır ve veriler bilgisayar monitöründe pikler oluşturur ve bu sayede elemental analiz yapılmış olur [23].

3.3.3. SEM için numune hazırlama

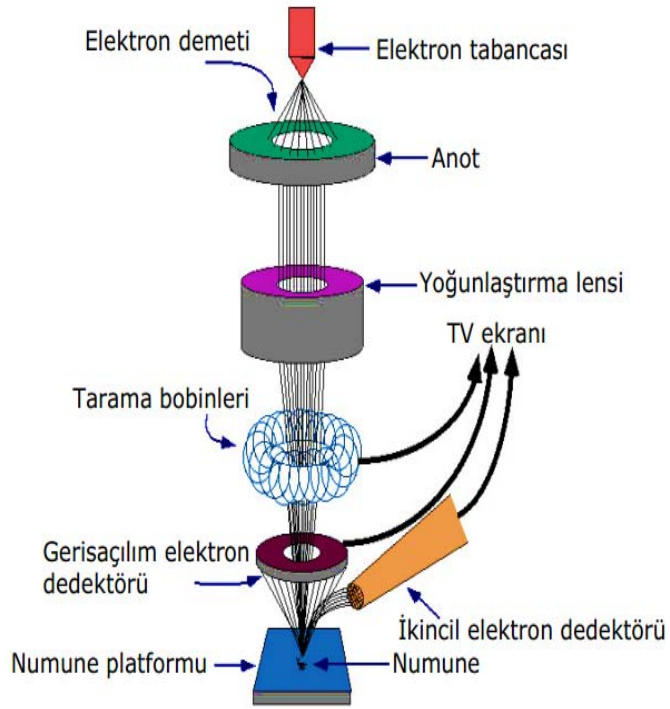
Numune yüzeyi, saf su, deterjan, alkol, aseton gibi malzemeler ile temizlenebilir. Bu sayede numuneye ait olmayan toz, kir, yağ gibi numune harici bileşenler arındırılmış olur. Temiz numunelerin yüzeyine sonradan dokunulmamalıdır [23].

Yalıtkan numuneler ile yalıtkan fazlar içeren numuneler absorbe edilen elektronları toprağa aktarabilmek için ince bir metal tabaka ile kaplanır. Bu işlem için genel olarak yüksek atom numarasına sahip iletken elementler tercih edilir. Yüksek atom numarasına sahip elementlerin etkileşim hacmi daha küçüktür bundan dolayı daha yüksek sinyal üretirler [23].

Kaplama işlemi iki şekilde yapılabilir. Bunlar, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleridir. Buharlaştırma yönteminde vakum koşulunda kaplanacak olan metal buharlaştırılarak numune üzerinde biriktirilir. Sıçratma yönteminde ise yüksek hızlı iyonlar numune yüzeyine çarptırılır. Bu çalışmada kaplama işlemi sıçratma yöntemi ile yapılmıştır. Şekil 3.5 'de SEM cihazının şematik gösterimi görülmektedir [23].

3.3.4. Sıçratma (sputter) yöntemi

Sıçratma yönteminde katot hedef plakası olan metale, negatif gerilim uygulanır. Kaplanacak numune ise anot plakasının üzerindedir. Katottan sökülen elektronlar, plakalar arasındaki argon gazını iyonlaştırırlar ve iyon halindeki argon metal hedefe yönelerek hedeften metal atomlarını söker. Sökülen metal atomları numune üzerinde birikerek kaplamayı oluşturur. Sıçratma yönteminde genel olarak altın ve platin kullanılır. Bu çalışmada da altın ve platin kullanılmıştır [23].



Şekil 3.5. SEM cihazının şematik gösterimi [23]

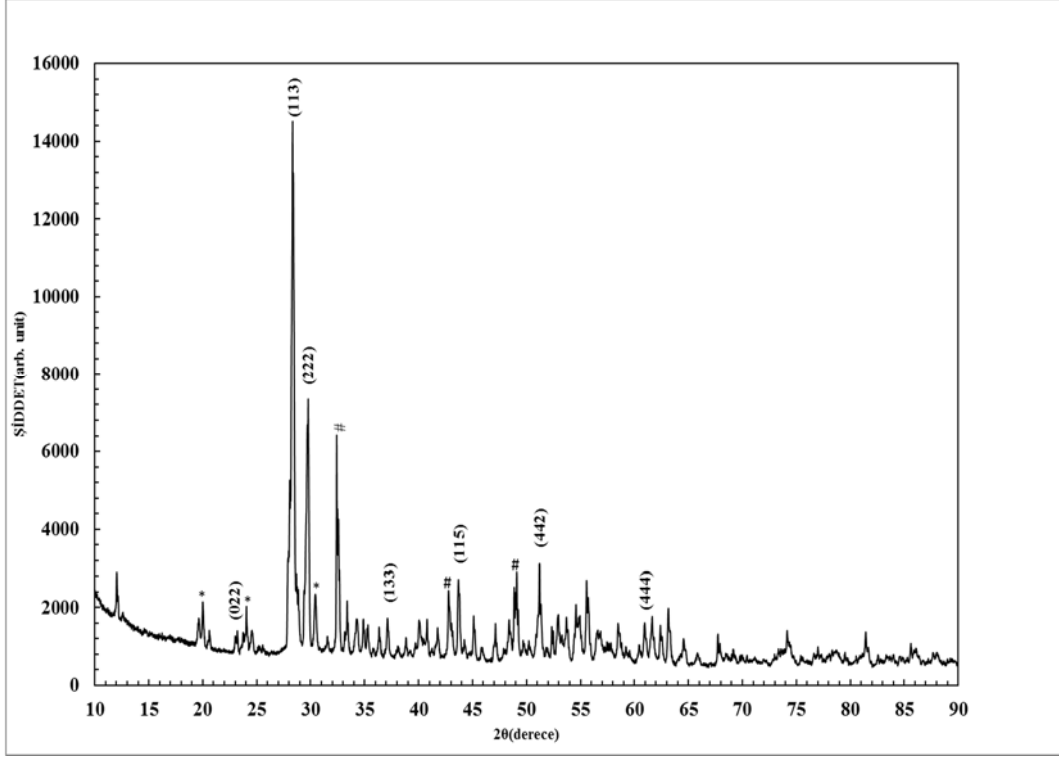
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1. XRD Sonuçları

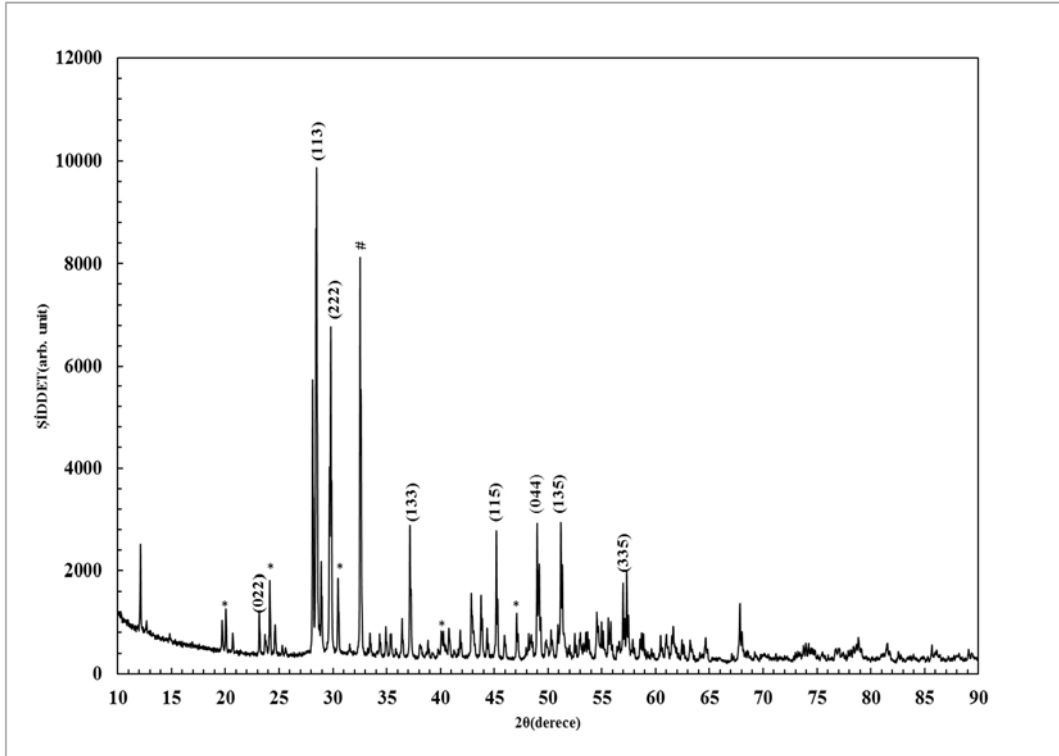
$d=0,7$ ve $d=1,6$ arasındaki değerlerde $Bi_{1,5}Mg_dNb_{2,5-d}O_{8,5-1,5d}$ formülüne uygun olarak hazırlanmış numunelerin XRD sonuçları sinterleme sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Her malzeme katıhal metodu ile hazırlanmış ve sırasıyla 1050 °C-1100 °C sıcaklıklarda 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Numuneler, dBMN1050C ve dBMN1100C biçiminde isimlendirilmiştir. Numunelerdeki $Mg_{0,652}Nb_{0,598}O_{2,25}$ safsızlık fazına ait pikler * sembolü, $Bi(NbO_4)$ safsızlık fazına ait pikler ise, # sembolü ile gösterilmektedir.

4.1.1. $d=0,7$ için XRD sonuçları

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de sırasıyla, 0,7BMN1050C ve 0,7BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görünmektedir. Grafiklerdeki %100 olan pik $Bi_{1,5}Mg_{0,7}Nb_{1,8}O_{7,45}$ fazına aittir. Bu verilere göre $Bi_{1,5}Mg_{0,7}Nb_{1,8}O_{7,45}$ malzemesine ait (113) piki 1050°C sıcaklığında en yüksek değeri almıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça pikin şiddetinde de azalma meydana gelmiştir. (222) piki 1050 °C ve 1100 °C sıcaklığında hemen hemen aynı şiddet değerinde gözlenmiştir. $Bi(NbO_4)$ fazına ait 1050 °C sinterleme sıcaklığında 3 farklı pik gözlenmekteyken, 1100 °C sinterleme sıcaklığında tek bir pik gözlenmektedir ve şiddeti 1050 °C sinterleme sıcaklığına göre daha fazladır. $Mg_{0,652}Nb_{0,598}O_{2,25}$ fazına ait piklerin şiddet değerinde ise 1100 °C sinterleme sıcaklığında (113) pikinin şiddeti azalırken diğer piklerin değerinde ciddi bir değişiklik olmamıştır.



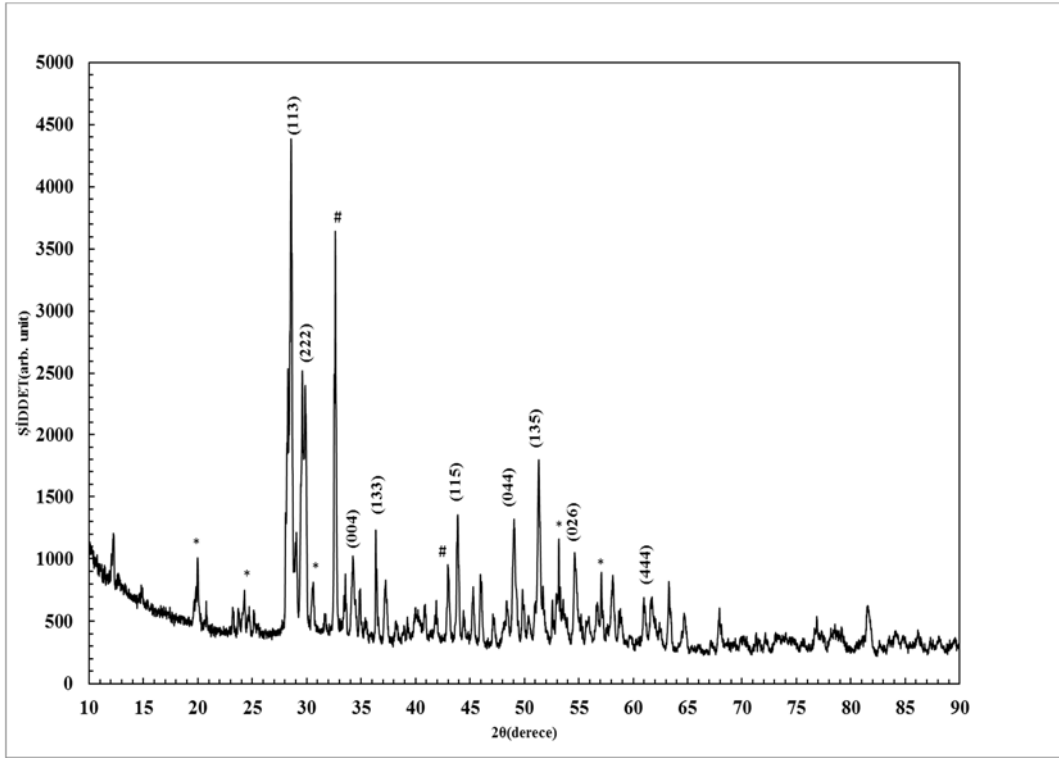
Şekil 4.1. 0,7BMN1050C numunesi için XRD grafiği



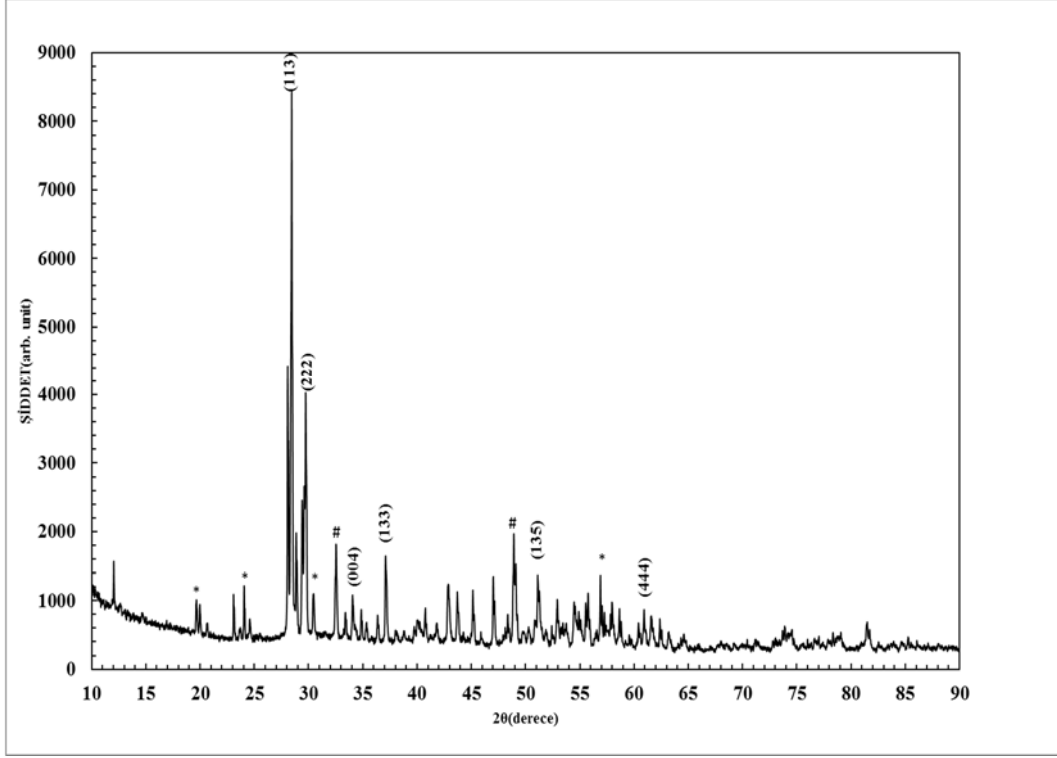
Şekil 4.2. 0,7BMN1100C numunesi için XRD grafiği

4.1.2. d=0,9 için XRD sonuçları

Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de sırasıyla 0,9BMN1050C ve 0,9BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki %100 pik $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,15}$ fazına aittir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça (222) pikinin şiddet değeri büyümüştür. Ancak (113) pikinin şiddet değeri 1050 °C sıcaklığında azalırken, 1100 °C sinterleme sıcaklığında ise 1050 °C sıcaklığına göre daha yüksektir. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazına ait piklerin şiddeti ise 1050 °C sıcaklığında artmış, 1100 °C sinterleme sıcaklığında ise azalmıştır. $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ fazına ait pikler ise sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber (113) pikinin şiddeti artarken, diğer piklerin sayısında azalma olduğu görülmüştür.



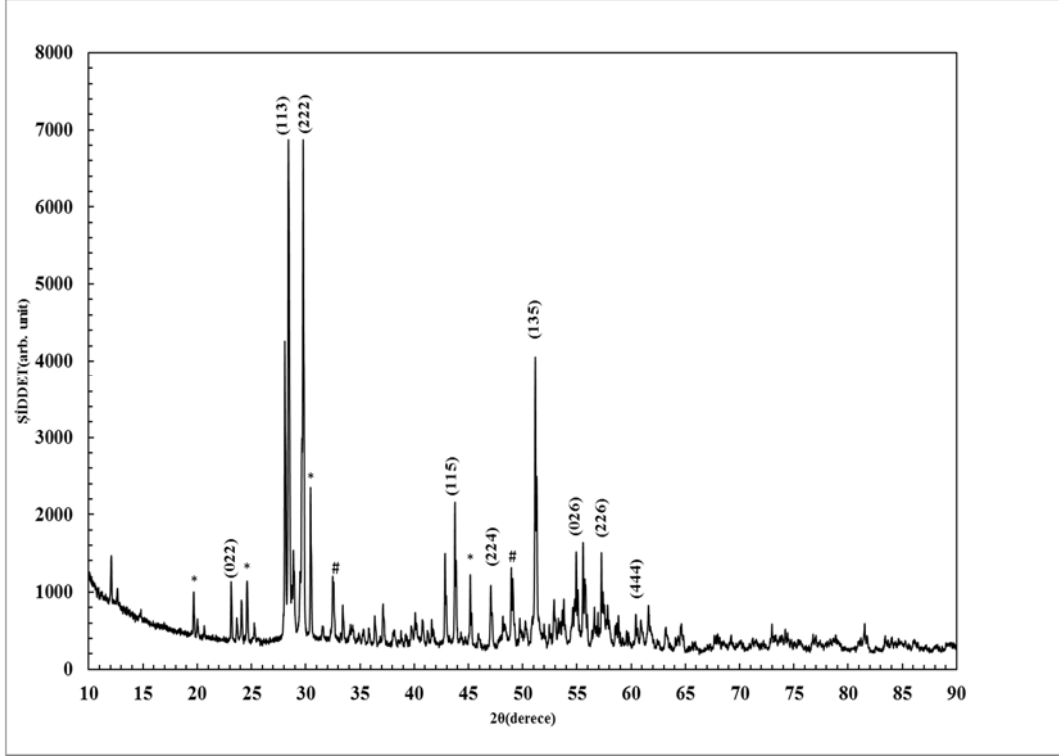
Şekil 4.3. 0,9BMN1050C numunesi için XRD grafiği



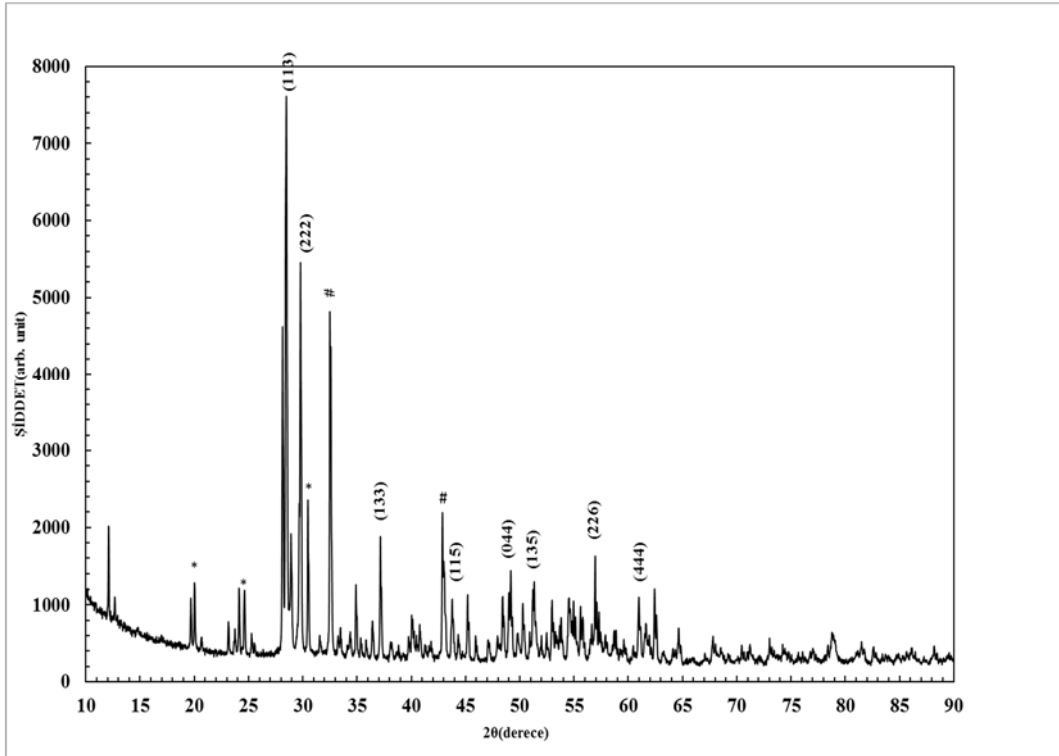
Şekil 4.4. 0,9BMN1100C numunesi için XRD grafiği

4.1.3. d= 1 için XRD sonuçları

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da sırasıyla 1BMN1050C ve 1BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki %100 pik $\text{Bi}_{1,5}\text{MgNb}_{1,5}\text{O}_7$ fazına aittir. Bu verilere göre $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ malzemesine ait (113) ve (222) pikleri bütün sıcaklık değerlerinde en yüksek şiddete sahiptirler. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazına ait pik değerleri 1100 °C sinterleme sıcaklığında 1050 °C sinterleme sıcaklığına göre daha fazla şiddete sahiptir. Bunun sebebi malzemeyi oluşturan bileşenlerin erime sıcaklığı ile alakalı olabilir. Numuneyi oluşturan bileşenler Bi_2O_3 , MgO ve Nb_2O_5 bileşenleridir. Bu bileşenlerin erime sıcaklıkları sırasıyla, 817 °C, 2800 °C, 1512 °C sıcaklıklarıdır [24]. Bi_2O_3 ilk başta Nb_2O_5 ile etkileşime gireceği için, $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazının ilk başta oluşması beklenebilir [26]. Daha sonra $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ ana fazı oluşabilir. Sinterleme süresi yetmediyse bu durumda Bi_2O_3 ve Nb_2O_5 yeterince MgO bileşeni ile etkileşime girmemiş olabilir. $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ fazında ise piklerin şiddetlerinde ciddi bir değişiklik yoktur.



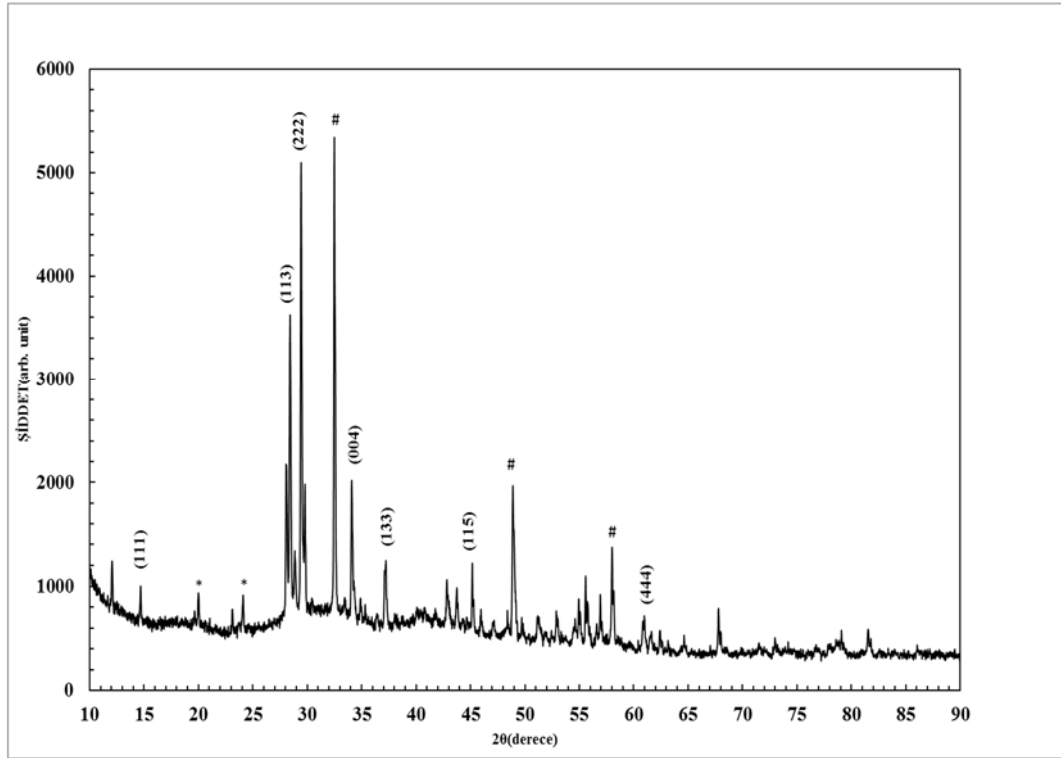
Şekil 4.5. 1,0BMN1050C numunesi için XRD grafiği



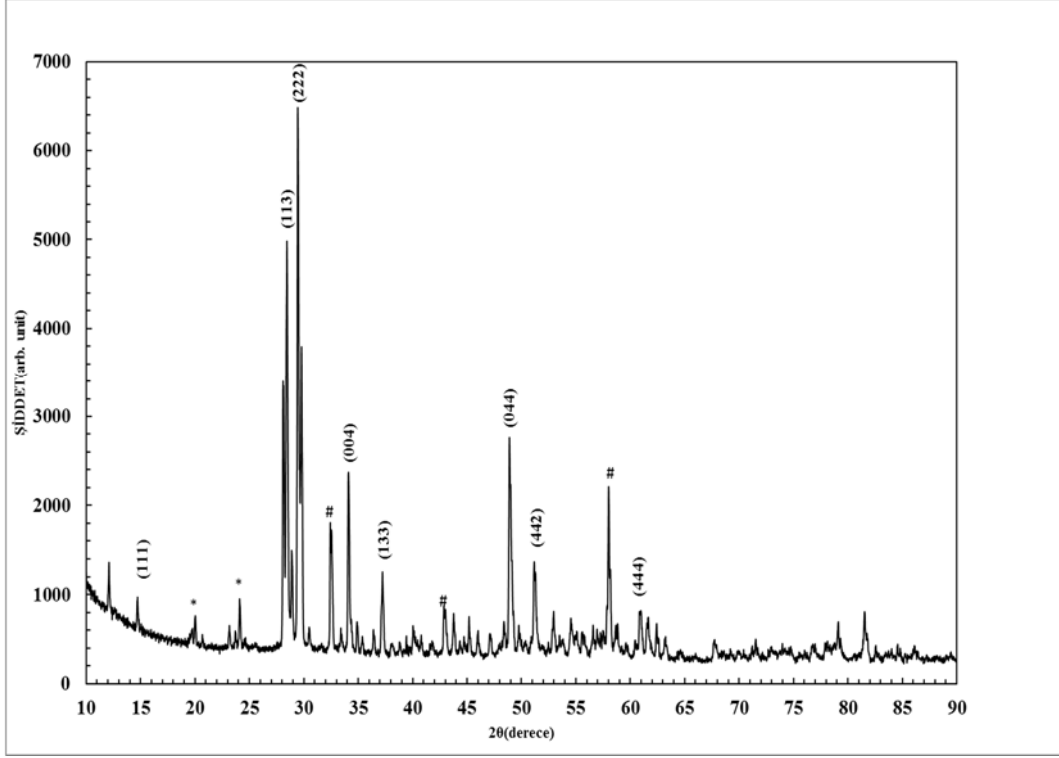
Şekil 4.6. 1,0BMN1100C numunesi için XRD grafiği

4.1.4. d=1,2 için XRD sonuçları

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de sırasıyla 1,2BMN1050C ve 1,2BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki %100 pik 1100 °C sıcaklığında $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,2}\text{Nb}_{1,3}\text{O}_{6,7}$ fazına aittir. Bu verilere göre $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,2}\text{Nb}_{1,3}\text{O}_{6,7}$ malzemesine ait, (113) ve (222) pikleri bütün sinterleme sıcaklıklarında görülmektedir. Ancak 1050°C sıcaklığında $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazı $2\theta=32,396$ değerinde ve (210) düzleminde en şiddetli pik olmuştur. Bu durum Nb^{+5} ve O^{-2} miktarı azalırken, Bi^{+3} iyonunun miktarının fazla değişmemesi ve Mg^{+2} iyonunun miktarının artmasından ve sinterleme sıcaklığının $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,2}\text{Nb}_{1,3}\text{O}_{6,7}$ fazını bu değerlere bağlı olarak oluşturamamasından kaynaklanmış olabilir. 1100 °C değerinde en yüksek pik değerleri tekrardan (113) ve (222) düzlemlerine ait pikler oluşmuştur. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ ve $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ safsızlık fazlarına ait pikler 2 sinterleme sıcaklığında da görülmektedir.



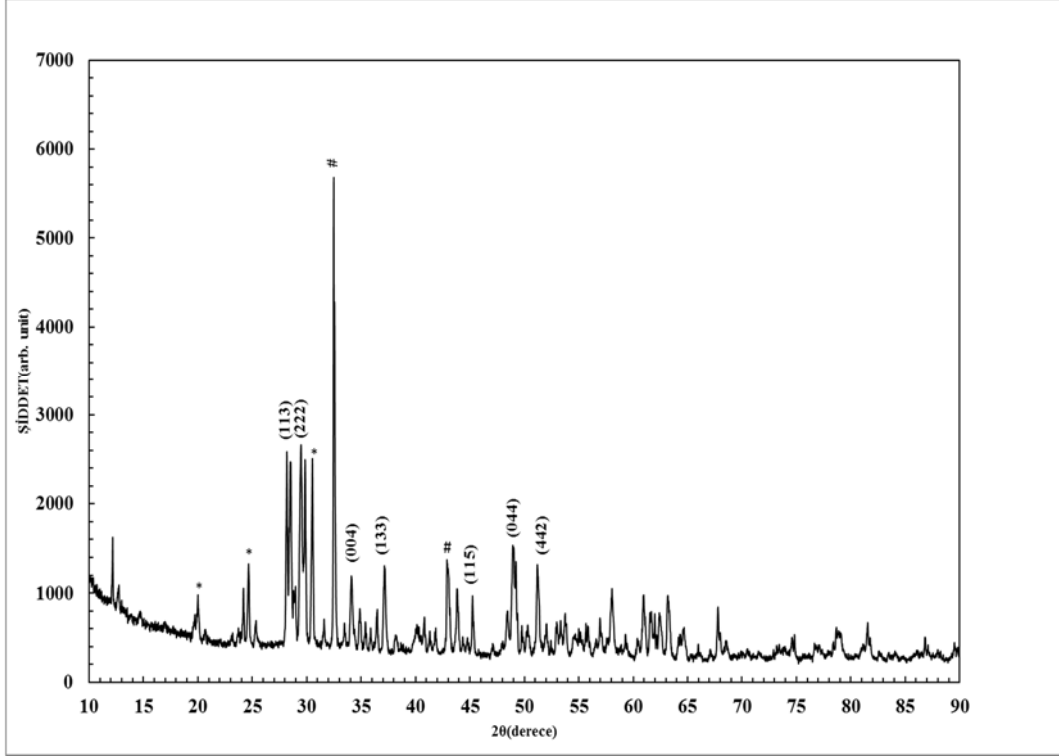
Şekil 4.7. 1,2BMN1050C numunesi için XRD grafiği



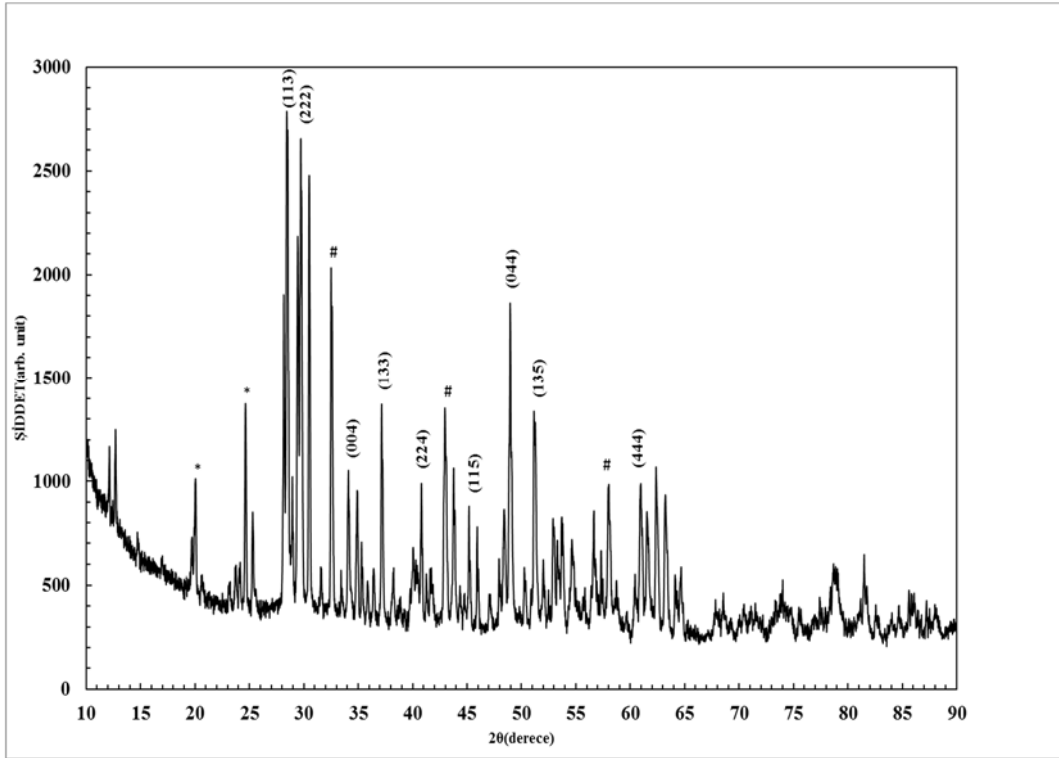
Şekil 4.8. 1,2BMN1100C numunesi için XRD grafiği

4.1.5. d=1,4 için XRD sonuçları

Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da sırasıyla 1,4BMN1050C ve 1,4BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki %100 pik 1100 °C sıcaklığında $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,4}\text{Nb}_{1,1}\text{O}_{6,4}$ fazına aittir. Bütün sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,4}\text{Nb}_{1,1}\text{O}_{6,4}$ fazının pikleri belirgin şekilde görülmektedir. Ancak 1050 °C sıcaklığında $2\theta=32,396$ değerine sahip ve (210) düzlemine sahip olan pik $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazından gelmektedir ve en şiddetli pike sahiptir. Diğer bir safsızlık fazı olan $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ fazına ait pikler ise sinterleme sıcaklığı arttıkça azalmaktadır.



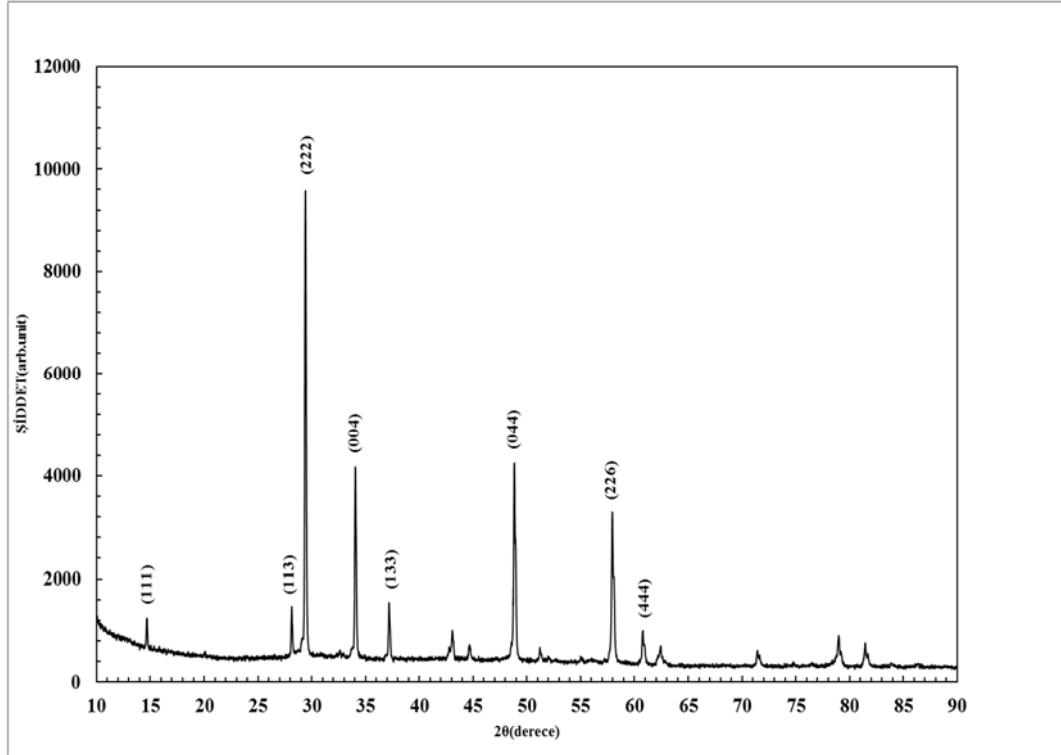
Şekil 4.9. 1,4BMN1050C numunesi için XRD grafiği



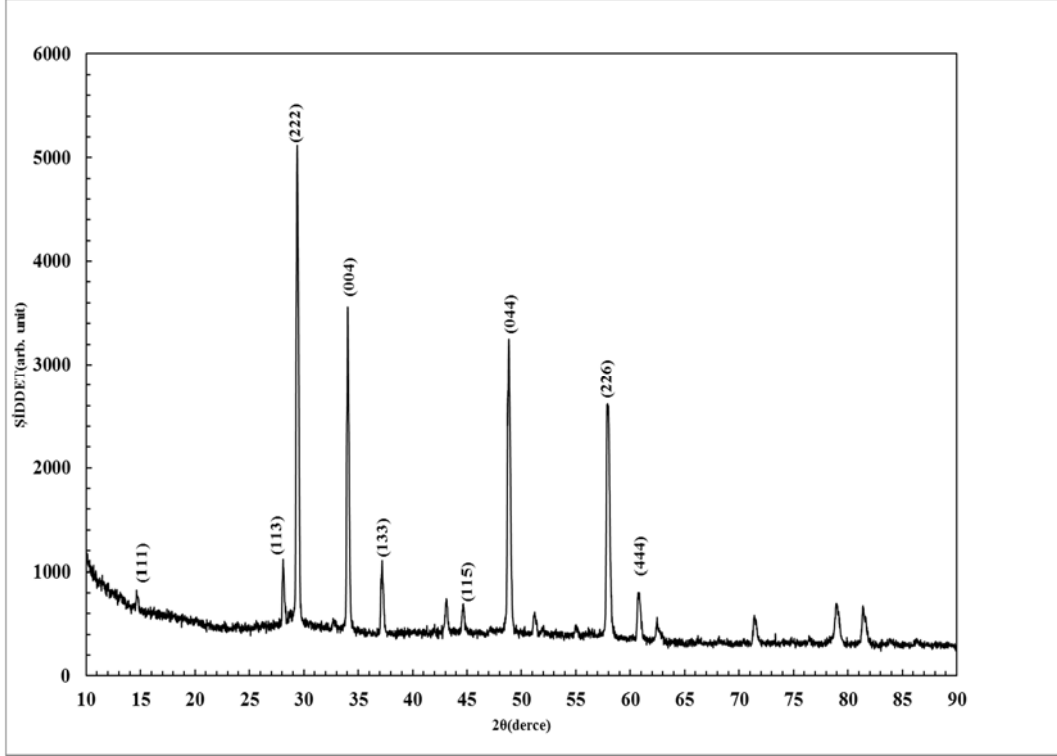
Şekil 4.10. 1,4BMN1100C numunesi için XRD grafiği

4.1.6. d=1,6 için XRD sonuçları

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de 1,6BMN1050C ve 1,6BMN1100C numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Grafiklerdeki %100 pik $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,6}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_{6,1}$ fazına aittir. Bütün sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{1,6}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_{6,1}$ fazının pikleri belirgindir. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ ve $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ safsızlık fazlarına ait pikler görülmemektedir. Bu durum Mg^{+2} miktarında artma olurken Nb^{+5} ve O^{-2} atomlarının sayısında azalma olması ve bunun sonucunda da bu iki safsızlık fazını oluşturabilecek yeterli Nb^{+5} ve O^{-2} olmamasından kaynaklanmış olabilir. Öncelikli olarak Bi_2O_3 , Nb_2O_5 bileşenleri reaksiyona girer ve bizmut niobat bileşenini oluşturur daha sonra MgO ile etkileşime girerek bizmut magnezyum niobati oluştururlar [25].



Şekil 4.11. 1,6BMN1050C numunesi için XRD grafiği



Şekil 4.12. 1,6BMN100C numunesi için XRD grafiği

4.1.7. 1050 °C sıcaklığında $0,7 \leq d \leq 1,6$ için XRD sonuçları

Bütün $0,7 \leq d \leq 1,6$ değer aralığı için $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2.5-d}\text{O}_{8.5-1.5d}$ fazı görülmüştür. $d=1,2$ ve $d=1,4$ değerleri haricinde bütün değerlerde %100 pik bu faza aittir. $d=1,2$ ve $d=1,4$ değerlerinde ise en şiddetli pik, $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazına aittir. $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2.5-d}\text{O}_{8.5-1.5d}$ fazına ait en şiddetli pikler olan (113) ve (222) pikleri ise bütün $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında görülmektedir. (113) ve (222) piklerinin şiddetleri Mg^{+2} miktarı arttıkça azalmaktadır. 1,6BMN1050C numunesinde en yüksek şiddete sahip pik (222) pikidir.

$\text{Mg}_{0.652}\text{Nb}_{0.598}\text{O}_{2.25}$ fazına ait piklerin şiddetinde ve sayısında $d \leq 1,4$ değerleri için ciddi bir değişiklik görülmemiştir. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazında ise piklerin şiddeti $d=1$ hariç $d \leq 1,4$ değerleri için şiddetli şekilde artmıştır ve 1,2BMN1050C ve 1,4BMN1050C numuneleri için bu faza ait (210) piki en yüksek pik olmuştur. 1,6BMN1050C numunelerinde $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazına ait pikler de kaybolmuştur.

4.1.8. 1100 °C sıcaklığında $0,7 \leq d \leq 1,6$ için XRD sonuçları

$0,7 \leq d \leq 1,6$ değer aralığı için %100 pik ana faz olan $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ malzemesine aittir. $d \leq 1,4$ değerine kadar olan numunelerde, $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ ve $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ safsızlık fazlarına ait pikler de görülmüştür. Bu safsızlık fazları 1,6BMN1100C, numunesinde kaybolmuştur. Genel olarak $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ fazına ait piklerin şiddetinde ciddi değişiklikler meydana gelmemiştir.

$d \leq 1,4$ değerlerinde Mg^{+2} miktarı arttıkça $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazına ait piklerin sayısında ve şiddetinde artış olduğu görülmüştür. Ve bu değerler için $\text{Mg}_{0,652}\text{Nb}_{0,598}\text{O}_{2,25}$ fazına ait piklerin sayısında da artış görülmüştür.

4.2. Raman Sonuçları

Raman sonuçları 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için Tablo 4.1. ve tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'deki veriler, Şekil 4.13.- Şekil 4.24. grafiklerinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Tablolarda $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ numuneleri için 1.sütun titreşim modlarını, 2.sütun titreşim türünü, geri kalan sütunlar ise dalga sayılarını $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ formülünde kullanılan d katsayısına bağlı olarak göstermektedir. $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ sisteminde, Mg^{+2} kısmen, hem A ve hem B bölgesini işgal etmektedir. Bu yüzden A-O bağları Bi-O ve Mg-O bağlarını, B-O bağları Nb-O ve Mg-O bağlarını içermektedir. Mg^{+2} iyonlarının yük kütle oranı Bi^{+3} ve Nb^{+5} iyonlarından daha büyüktür. Bu yüzden dalga sayısı 1050 °C sinterleme sıcaklığında $152,3 \text{ cm}^{-1}$ ile $152,10 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında $153,62 \text{ cm}^{-1}$ ve $153,23 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen A3O gerilme titreşimi modu, Mg3O gerilme titreşim modunu; dalga sayısı 1050 °C sinterleme sıcaklığında $235,23 \text{ cm}^{-1}$ ile $236,23 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında 209,88 ve 236,49 arasında değişen A3O gerilme titreşimi modu, Bi3O gerilme titreşim modunu göstermektedir. Benzer şekilde 1050 °C sinterleme sıcaklığında $607,41 \text{ cm}^{-1}$ ile $607,64 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında $606,90 \text{ cm}^{-1}$ ve $607,62 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen B3O gerilme titreşimi modu, Mg3O gerilme titreşim modunu; dalga sayısı 1050 °C sinterleme sıcaklığında $d=1,6$ değerinde $806,43 \text{ cm}^{-1}$ değerini alan ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında ve $772,10 \text{ cm}^{-1}$ ile $778,92 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişen B3O gerilme titreşimi modu, Nb3O gerilme titreşim modunu göstermektedir [25].

70 cm^{-1} düşük frekansında $\text{O}^{3\text{A3O}}$ eğilme modu çifti görülmektedir. $\text{A}_2\text{O}'$ ağında A katyonları ve O' ideal pozisyonlarından uzaklaşmış olabilirler. Bunun sonucunda A3O bağlarının uzunlukları farklı değerler almış olabilir. Bu durum düşük dalga sayısı modlarını açıklayabilir [2, 3, 8]. Ancak 1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında 321,07 cm^{-1} ve 322,994 cm^{-1} arasında değişen ve 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında 321,37 cm^{-1} ve 321,85 cm^{-1} arasında değişen dalga sayıları O3B3O eğilme moduna ait olabilir. Benzer şekilde, 1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında, 509,68 cm^{-1} ve 519,62 cm^{-1} arasında değişen ve 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında 500,44 cm^{-1} ve 519,96 cm^{-1} arasında değişen dalga sayıları da O3B3O eğilme moduna ait olabilir.

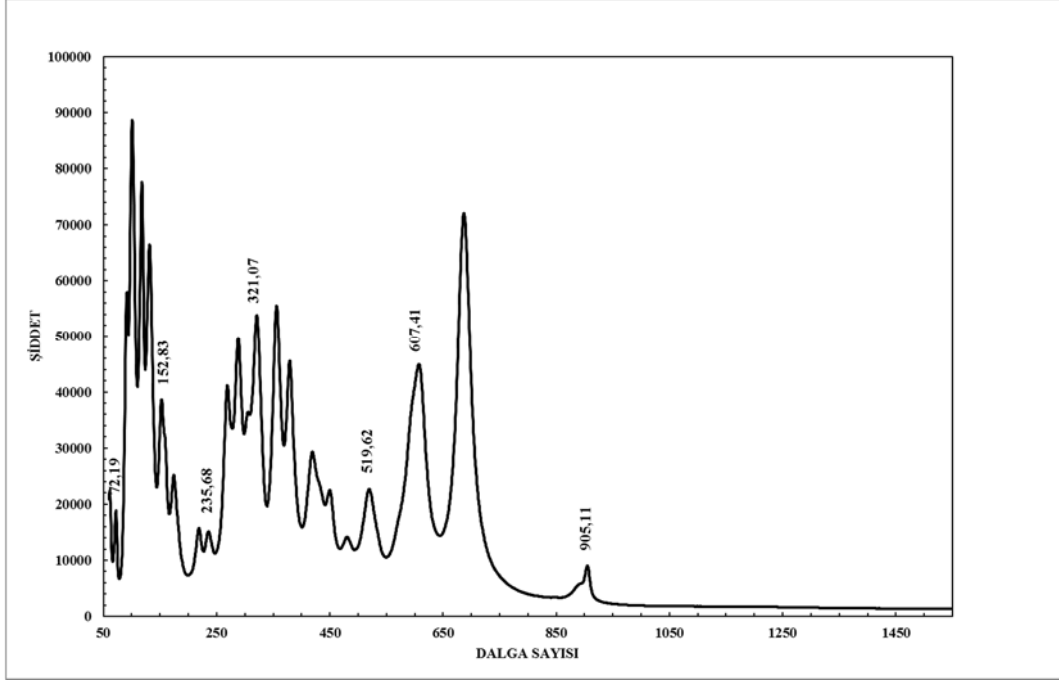
1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında, 904,96 cm^{-1} ve 905,15 cm^{-1} arasında değişen ve 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında 889,64 cm^{-1} ve 905,39 cm^{-1} arasında değişen dalga sayıları oktahedral yapıdan gelen B3O titreşim moduna ait olduğu düşünülmektedir [26]. 1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında bu dalga sayısı $d=1,6$ değerinde görülmemiştir. 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında ise $d \geq 1,4$ değerleri için tamamen kaybolmuştur. Mg^{+2} miktarı arttıkça bu dalga sayılarının şiddetleri azalma göstermektedir. 1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında yalnız $d=1,6$ değerinde 806,43 cm^{-1} dalga sayısında B3O modu görülmektedir. Ve $d=0,7$ değerinde 235,68 cm^{-1} değerine sahip A3O titreşim modu, $d=1,6$ değerinde 221,96 cm^{-1} değerine sahiptir. 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında ise, sırasıyla A3O, O3B3O , B3O, titreşim modları $d=0,7$ değerinde 153,62 cm^{-1} , 321,85 cm^{-1} , 607,69 cm^{-1} değerlerinde iken, $d=1,6$ değerinde kaybolmuştur. Aynı şekilde B3O titreşim modu $d=0,7$ değerinde iken pik görülmezken, $d=1,6$ değerinde 778,92 cm^{-1} değerini almıştır. Bu durumda Bi^{+3} , Mg^{+2} , Nb^{+5} katyonlarının iyonik çapları göz önüne alınırsa; Mg^{+2} iyonları öncelikli olarak B bölgesini işgal ederler daha sonrasında A bölgesine geçmeyi tercih ederler. A bölgesinde Bi^{+3} katyonları yerine geçen Mg^{+2} iyonlarının çapının küçük olması sebebi ile, A bölgesindeki titreşim modlarının Mg^{+2} iyon miktarı arttıkça, bağlar arası mesafe arttığı için dalga sayısının düşmesi yada bu dalga sayısına ait piklerin yok olması beklenir. 1100 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında B bölgesindeki titreşim modlarından bazıları kaybolmuş ve yeni bir pik oluşmuştur ve A bölgesine ait piklerin dalga sayısı da düşmüştür. Bu durum Mg^{+2} iyonlarının B bölgesinden A bölgesine geçmiş olduğunu gösterebilir. Benzer şekilde 1050 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında da $d=1,6$ değeri için A bölgesindeki piklerin dalga sayısı azalırken, B bölgesindeki bazı pikler yok olmuş ve yeni B3O moduna ait pik ortaya çıkmıştır [25].

Tablo 4.1. 1050 °C sinterleme sıcaklığı için Raman titreşim modları

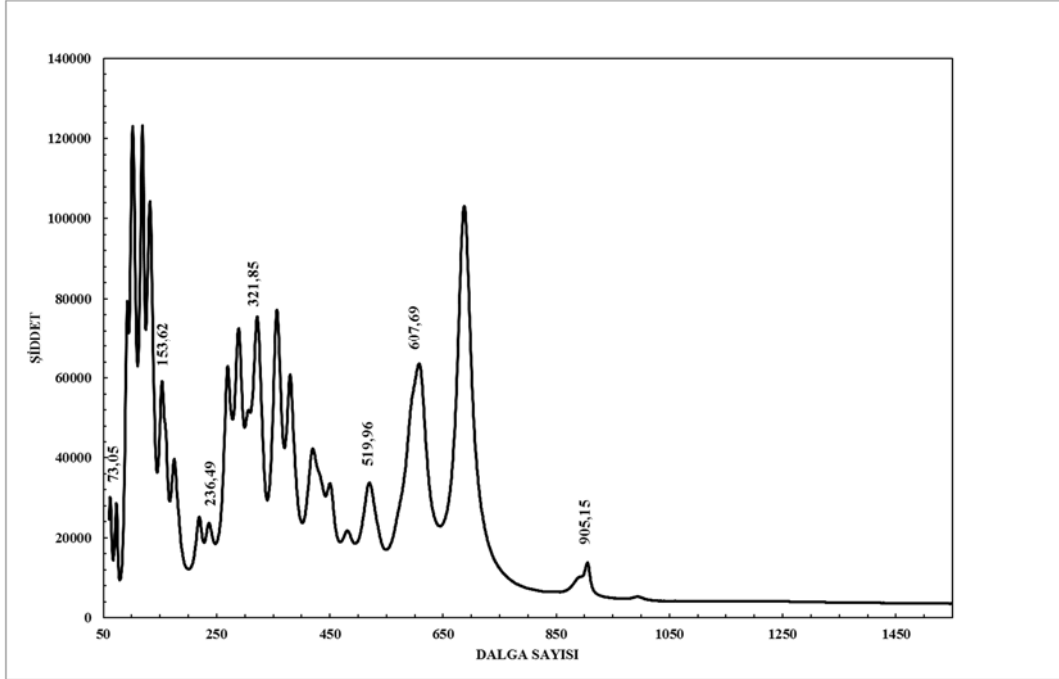
MOD ATAMASI	TÜR	d=0,7	d=0,9	d=1	d=1,2	d=1,4	d=1,6
O ₃ A ₃ O/ EĞİLME	F _{1u}	72,19	72,24	72,30	72,74	72,82	71,31
A ₃ O GERİLME	F _{2g}	152,83	152,92	152,92	153,50	153,04	152,10
A ₃ O GERİLME	F _{2g}	235,68	235,71	235,59	236,23	235,73	221,96
O ₃ B ₃ O EĞİLME	E _g	321,07	321,35	321,27	321,73	321,56	322,94
O ₃ B ₃ O EĞİLME	A _{1g}	519,62	519,74	519,74	519,81	518,93	509,68
B ₃ O GERİLME	F _{2g}	607,41	607,64	607,51	607,62	605,41	-
B ₃ O GERİLME	A _{1g}	-	-	-	-	-	806,43
B ₃ O GERİLME	A _{1g}	905,11	905,15	905,15	889,64	904,96	-

Tablo 4.2. 1100 °C sinterleme sıcaklığı için Raman titreşim modları

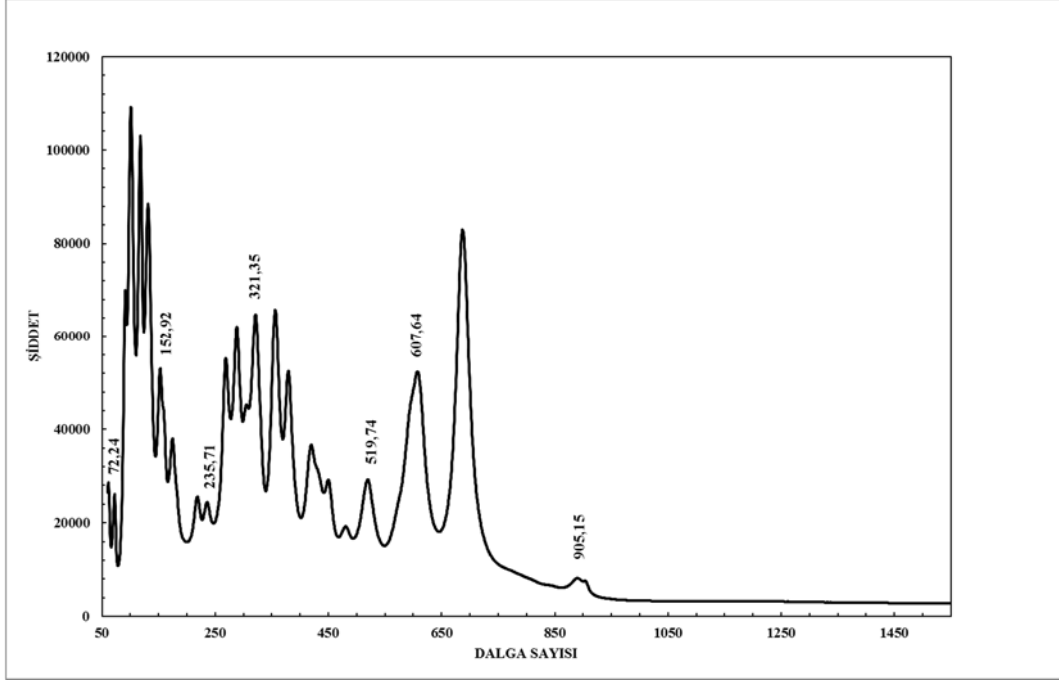
MOD ATAMASI	TÜR	d=0,7	d=0,9	d=1	d=1,2	d=1,4	d=1,6
O ₃ A ₃ O/ EĞİLME	F _{1u}	73,05	72,95	72,68	72,74	72,72	68,89
A ₃ O GERİLME	F _{2g}	153,62	153,40	153,15	153,50	153,23	-
A ₃ O GERİLME	F _{2g}	236,49	235,83	235,56	236,23	235,92	209,88
O ₃ B ₃ O EĞİLME	E _g	321,85	321,67	321,44	321,73	321,37	-
O ₃ B ₃ O EĞİLME	A _{1g}	519,96	519,97	520,37	519,81	519,90	500,44
B ₃ O GERİLME	F _{2g}	607,69	607,31	607,41	607,62	606,90	-
B ₃ O GERİLME	A _{1g}	-	-	-	-	772,10	778,92
B ₃ O GERİLME	A _{1g}	905,15	905,29	905,39	889,64	-	-



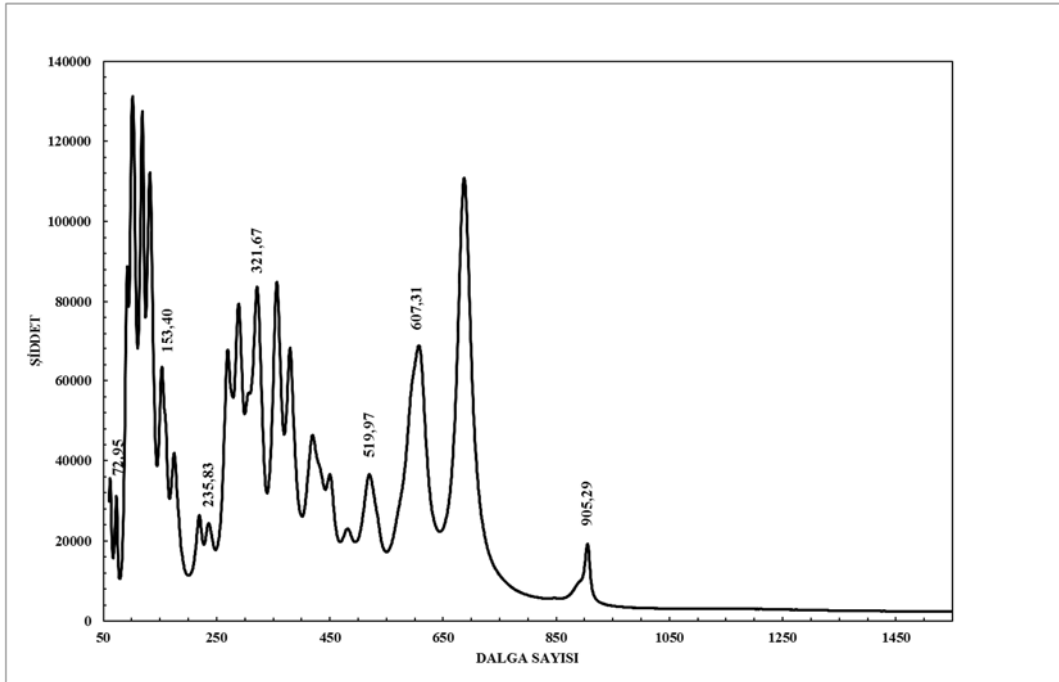
Şekil 4.13. $d=0,7$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



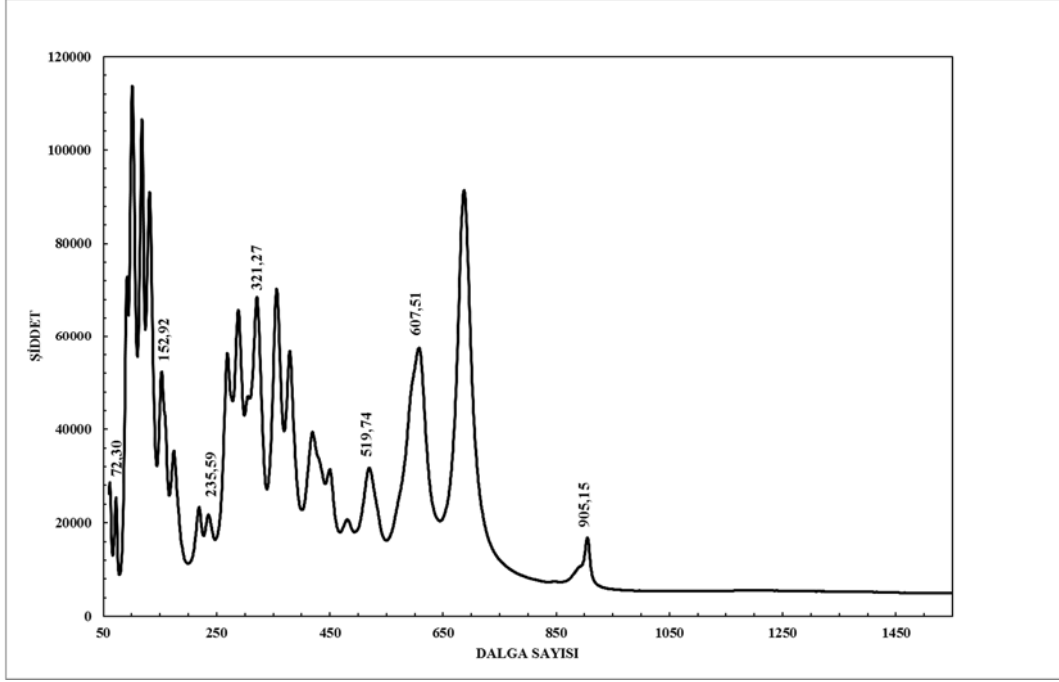
Şekil 4.14. $d=0,7$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



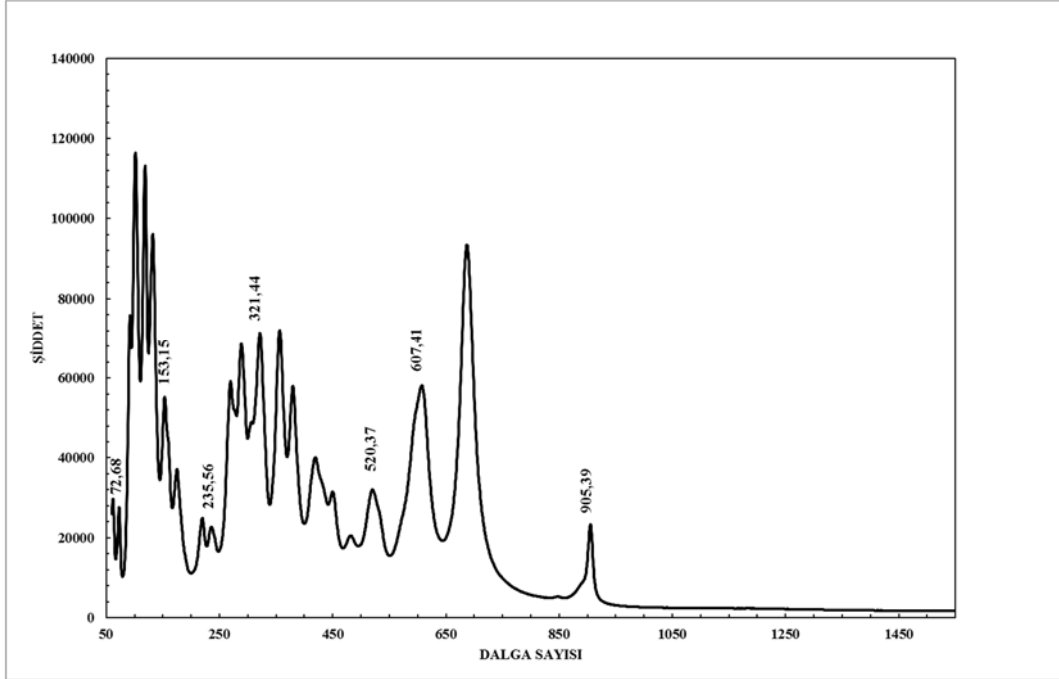
Şekil 4.15. $d=0,9$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



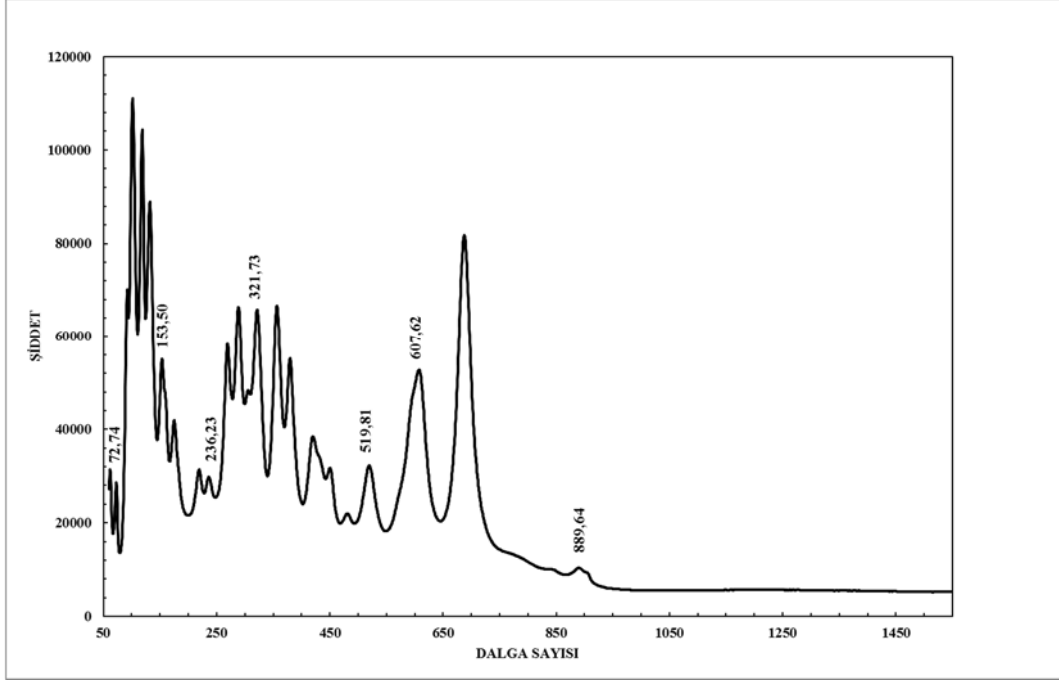
Şekil 4.16. $d=0,9$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



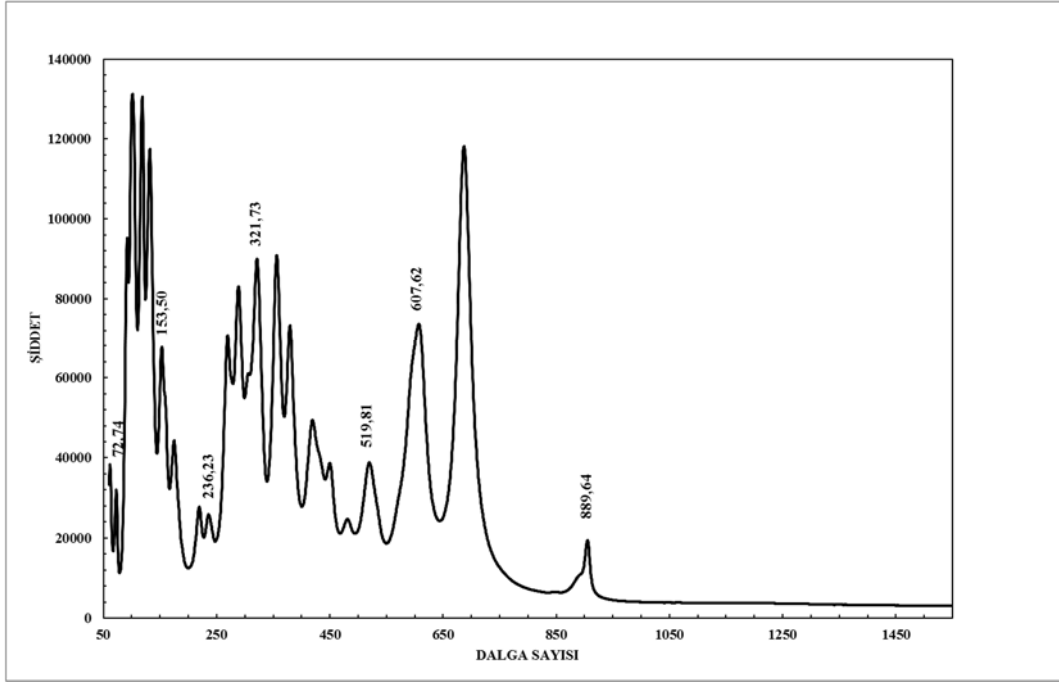
Şekil 4.17. $d=1$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



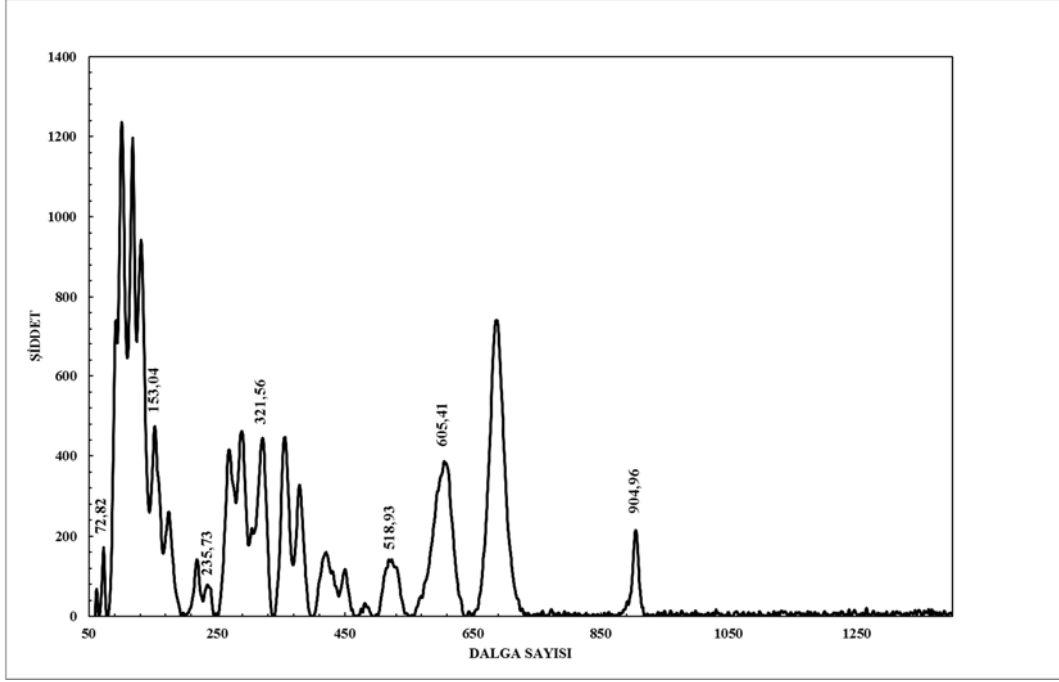
Şekil 4.18. $d=1$ için 1100 °C sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



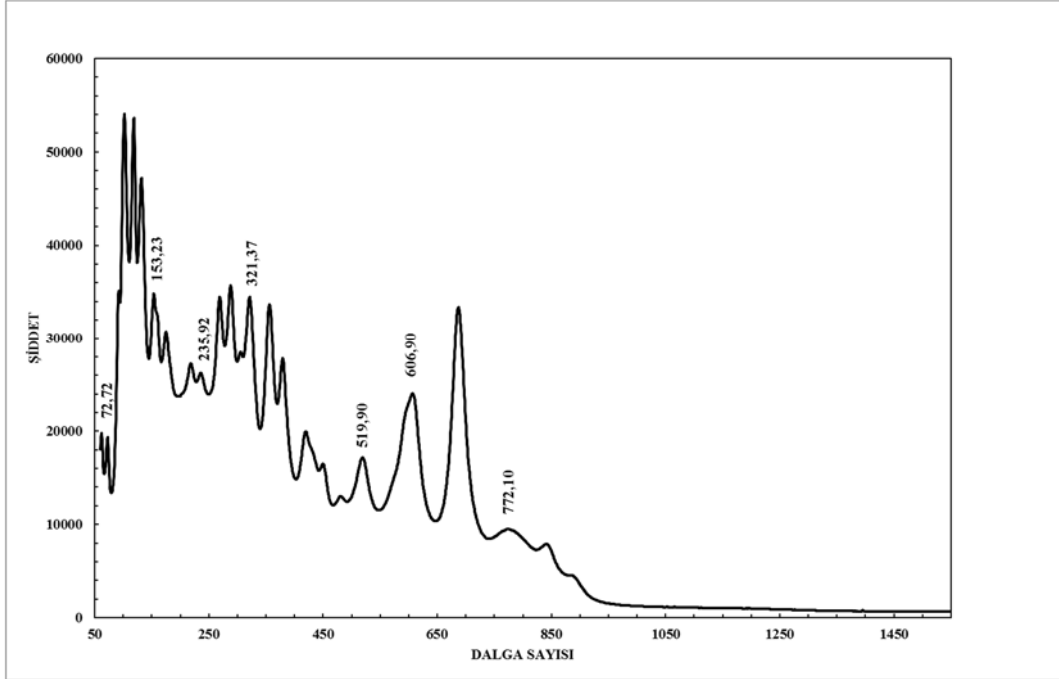
Şekil 4.19. $d=1,2$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



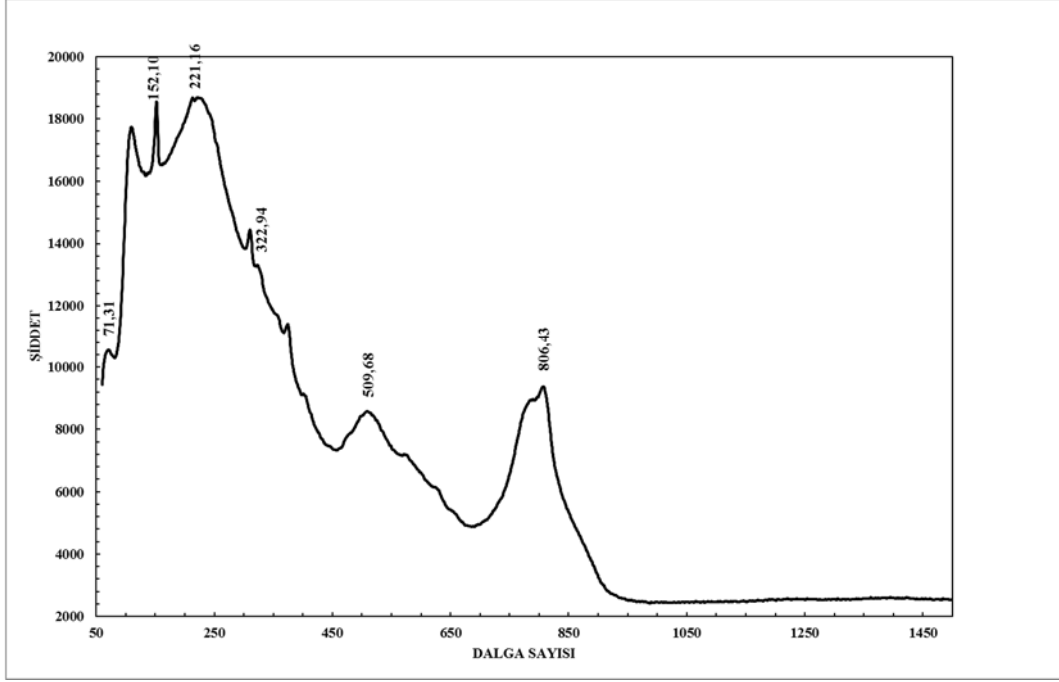
Şekil 4.20. $d=1,2$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



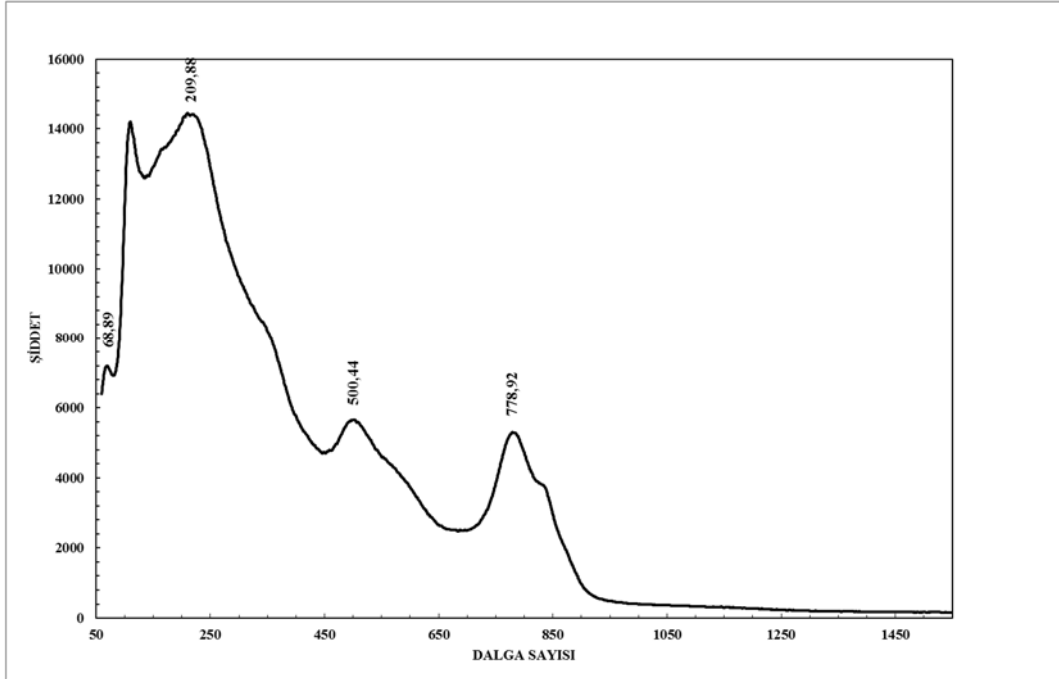
Şekil 4.21. $d=1,4$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



Şekil 4.22. $d=1,4$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



Şekil 4.23. $d=1,6$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği



Şekil 4.24. $d=1,6$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında Raman grafiği

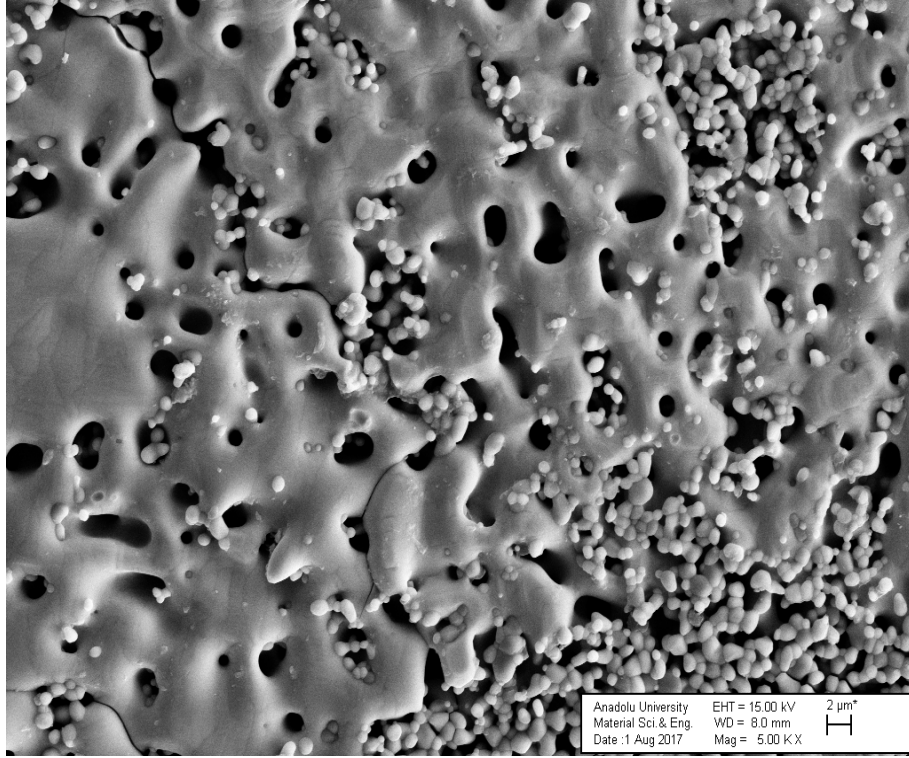
4.3. SEM ve EDX Sonuçları

Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin büyük bir çoğunluğunun tane sınırlarının geniş olduğu görülmüştür. Ve tane boyutları da tutarlı değildir. EDX verileri incelendiğinde numuneleri oluşturan elementlerin homojen

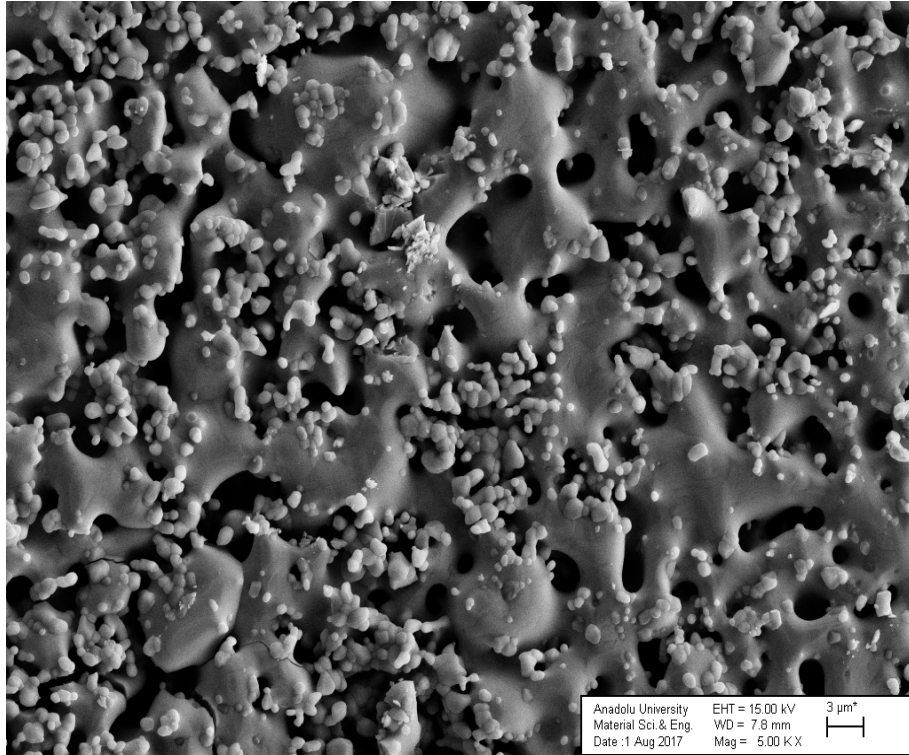
dağılım göstermediği görülmüştür. Bu veriler XRD sonuçları ile kıyaslandığında ana faz dışında oluşmuş olan safsızlık fazlarının sebebini açıklamaktadır. Bu homojen olmayan dağılımın sebebi sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin düşük olması olabilir, bu durum aynı zamanda tane sınırlarının boyutunun büyük olması durumunu da açıklayabilir. Aynı zamanda numuneleri oluşturan bileşenlerin erime sıcaklığı da burada önem kazanmış olabilir. $Bi_{1.5}Mg_dNb_{2,5-d}O_{8,5-1,5d}$ ana fazını oluşturmak için kullanılan bileşenler Bi_2O_3 , MgO , Nb_2O_5 bileşenleridir. Bu bileşenlere ait erime sıcaklıkları sırasıyla 817 °C, 2800 °C, 1512 °C sıcaklıklarıdır [24]. Mg elementinin belli bölgelerde daha yoğun olması ve Bi elementinin daha homojen bir dağılım göstermesi erime sıcaklığı ile ilişkili olabilir. Bi_2O_3 ilk önce Nb_2O_5 ile etkileşime girdikten sonra MgO ile etkileşime girmektedir [25]. Erime sıcaklığı düşünüldüğünde ve Nb elementlerinin de Mg elementlerine göre daha homojen dağıldığını düşünürsek Mg elementinin belli bölgelerde toplanması durumu daha anlaşılır bir hale gelecektir. Aynı zamanda bazı numunelerde çatlaklar görülmüştür. Bunun sebebi iki sinterleme sıcaklığının da Bi_2O_3 bileşeninin erime sıcaklığının üzerinde olması ve bu nedenle belli bir kısmının buharlaşmış olması olabilir [24].

4.3.1. d=1,2 için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları

Şekil 4.25. ve Şekil 4.26'da d=1,2 için 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında SEM görüntüleri, Tablo 4.3. ve Tablo 4.4.' de ise EDX verileri görülmektedir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları fazlasıyla değişkendir(yaklaşık 0,5 µm-10 µm). Numunede çatlaklar mevcuttur. Küçük olan tane sayısı fazladır. Bu durumda 1050 °C sinterleme sıcaklığının numunenin düzgün oluşması için yeterli olmadığı söylenebilir. Çatlakların sebebini Bi_2O_3 bileşeninin bir kısmının buharlaşması sonucu olduğu söylenebilir [24].1100 °C sinterleme sıcaklığında küçük tanelerin sayısı nispeten daha azdır ve daha homojen bir dağılım göstermektedir. Tane boyutları biraz daha büyüktür (yaklaşık 0,5 µm -12 µm).1100 °C sinterleme sıcaklığında EDX verilerine göre elementler daha homojen bir dağılım göstermektedir.



Şekil 4.25. $d=1,2$ için $1050\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.26. $d=1,2$ için $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü

Tablo 4.3. *d=1,2 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri*

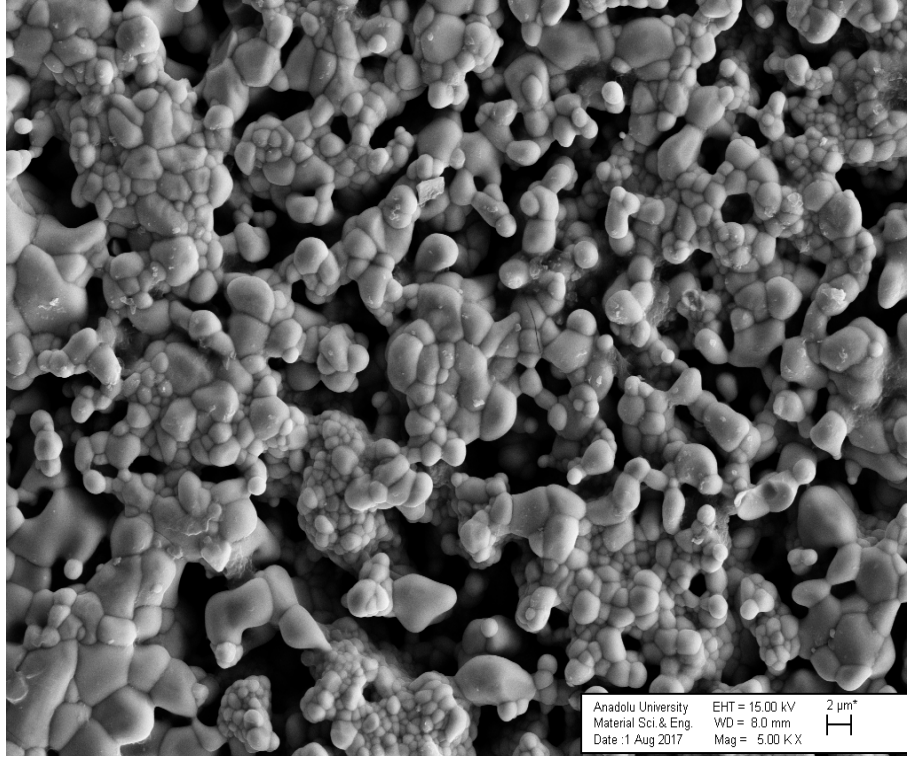
Element	Kütlece %	Atomik %
O	16,11	58,41
Mg	1,78	4,24
Nb	41,95	26,19
Bi	40,16	11,15
Toplam	100	100

Tablo 4.4. *d=1,2 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri*

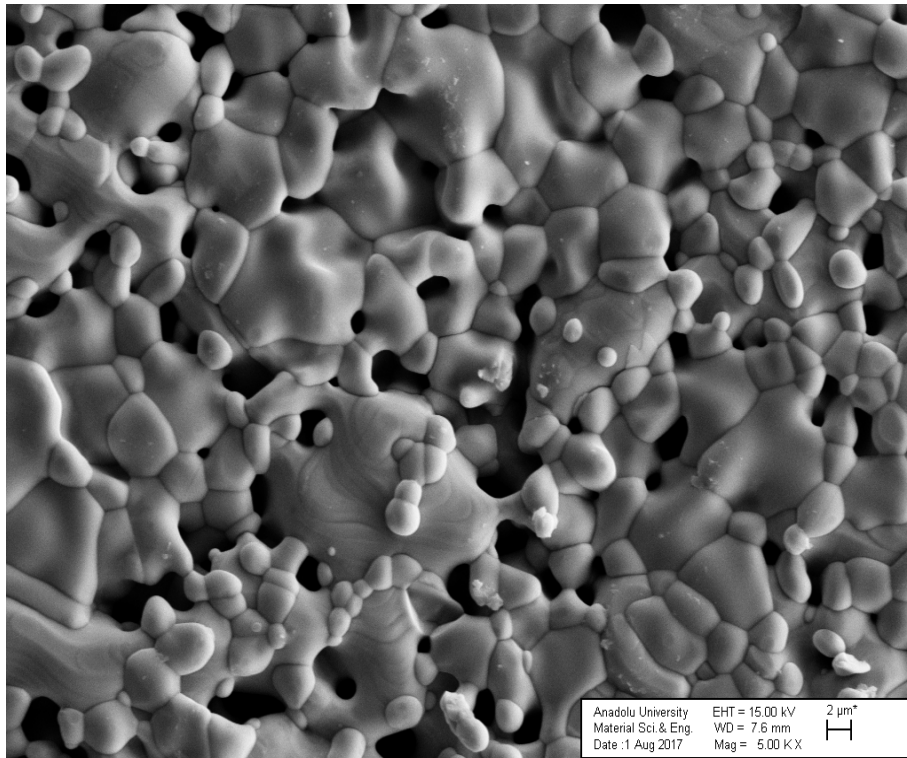
Element	Kütlece %	Atomik %
O	13,71	52,20
Mg	2,35	5,90
Nb	47,82	31,36
Bi	36,12	10,53
Toplam	100	100

4.3.2. d=1,4 için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları

Şekil 4.27. ve Şekil 4.28. 'de d=1,4 için 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında SEM görüntüleri, Tablo 4.5. ve Tablo 4.6. 'da ise EDX verileri görülmektedir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları değişken olmak ile birlikte küçük tanelerin büyük taneler oluşturmaya başladığı görülmektedir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları yaklaşık 0,5µm -6µm arasındadır. Sinterleme süresinin daha yüksek olması durumunda veya sinterleme sıcaklığının daha fazla olması ile bu küçük taneler daha büyük taneler oluşturabilir. Sinterleme sıcaklığı 1100 °C sıcaklığa çıkarılınca tane boyutlarının büyüdüğü ve tane sınırı genişliklerinin azaldığı görülmektedir ve bazı bölgelerde erime görüntüsüne benzer bir görüntü oluşmuştur. Bu durumda sinterleme süresinin artırılması, daha homojen daha büyük tanelerin oluşmasına olanak sağlayabilir. 1100 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları yaklaşık 1µm - 10µm arasındadır. EDX verileri incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artması ile beraber daha homojen bir elemental dağılım olduğu söylenebilir.



Şekil 4.27. $d=1,4$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.28. $d=1,4$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü

Tablo 4.5. *d=1,4 için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri*

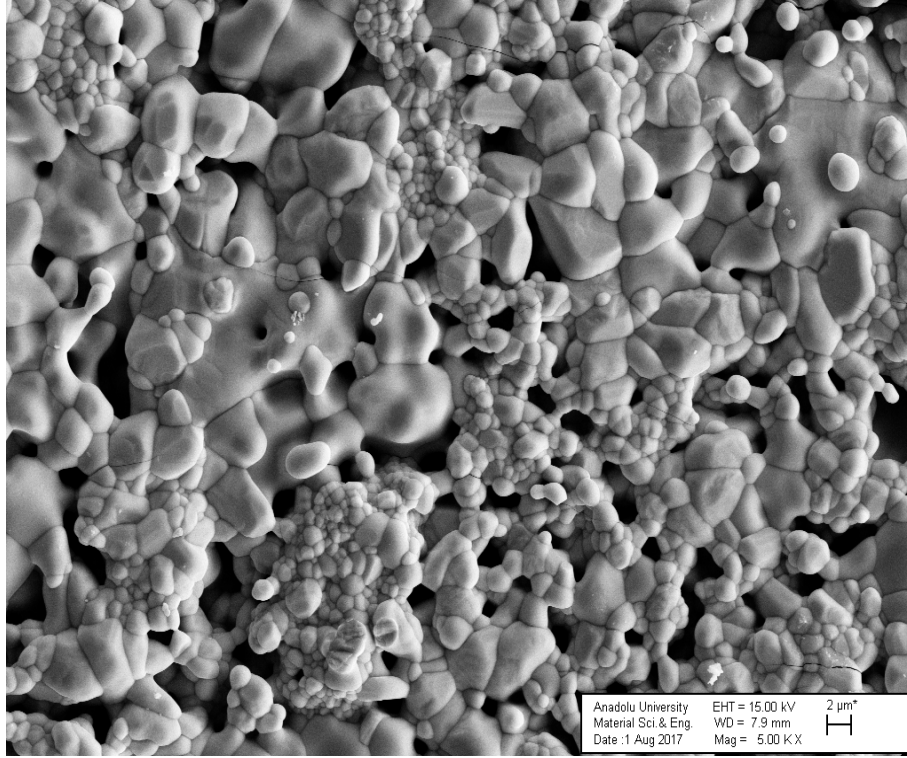
Element	Kütlece %	Atomik %
O	14,31	59,58
Mg	1,07	2,94
Nb	26,35	18,90
Bi	58,27	18,58
Toplam	100	100

Tablo 4.6. *d=1,4 için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri*

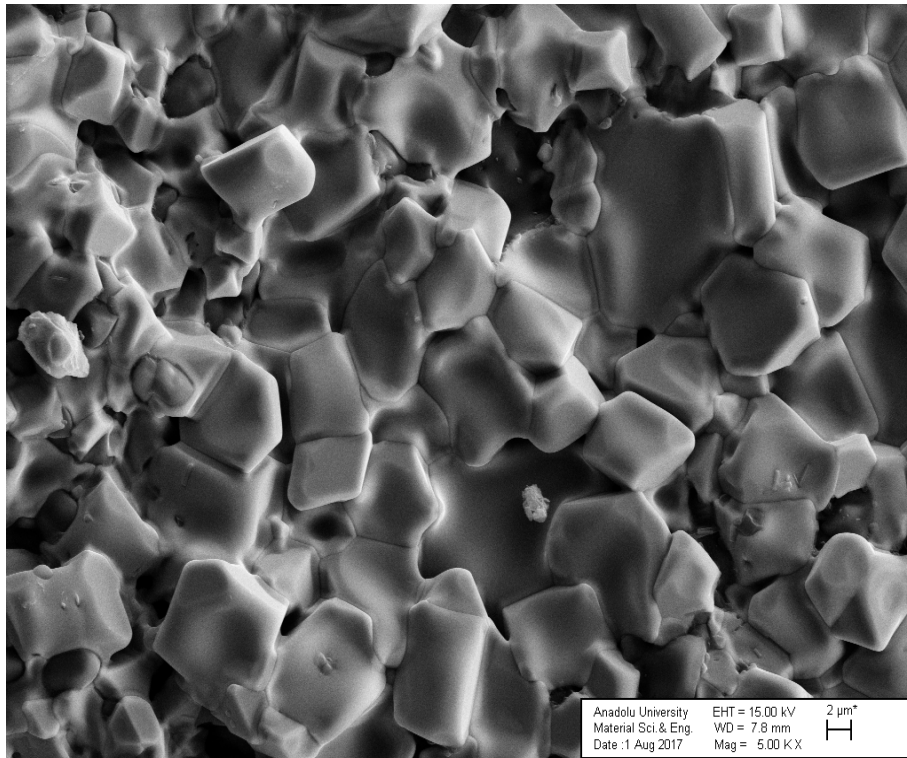
Element	Kütlece %	Atomik %
O	11,40	51,86
Mg	1,42	4,26
Nb	31,08	24,35
Bi	56,09	19,53
Toplam	100	100

4.3.3. d=1,6 için sinterleme sıcaklığına bağlı SEM ve EDX sonuçları

Şekil 4.29. ve Şekil 4.30 'da d=1,6 için 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında SEM görüntüleri, Tablo 4.7. ve Tablo 4.8. 'de ise EDX verileri görülmektedir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında d=1,4 değerindeki duruma benzer bir durum söz konusudur. Küçük taneler büyük taneler oluşturmaya başlamıştır. Sinterleme süresinin artması büyük tanelerin oluşmasına sebep olabilir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları yaklaşık 0,5µm-9µm arasındadır ve tane sınırları geniştir. 1100 °C sinterleme sıcaklığında tane oluşumu en iyi şekilde gerçekleşmiştir. 1100 °C sinterleme sıcaklığında tane boyutları yaklaşık 2µm -9µm arasındadır ve tane sınırları da oldukça dardır. EDX verilerine bakıldığında 1100 °C sinterleme sıcaklığında 1050 °C sıcaklığa göre elementler daha homojen bir dağılım göstermektedir.



Şekil 4.29. $d=1,6$ için 1050 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.30. $d=1,6$ için 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü

Tablo 4.7. $d=1,6$ için 1050°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri

Element	Kütlece %	Atomik %
O	7,96	42,20
Mg	0,93	3,26
Nb	34,60	31,60
Bi	56,50	22,94
Toplam	100	100

Tablo 4.8. $d=1,6$ için 1050°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin EDX verileri

Element	Kütlece %	Atomik %
O	13,78	53,34
Mg	4,95	12,61
Nb	26,96	17,96
Bi	54,31	16,09
Toplam	100	100

4.3.4. $1,2 \leq d \leq 1,6$ için 1050°C sinterleme sıcaklığında SEM ve EDX sonuçları

Genel olarak numunelerde Mg^{+2} iyon miktarı arttıkça tane sınırlarının daraldığı görülmüş ve büyük tanelerin miktarında artış olduğu görülmüştür. Ancak $d=1,6$ değeri de dahil olmak üzere hiçbir numunede $d=1,6$ değerindeki kadar tutarlı bir sonuç ortaya çıkmamıştır. EDX verileri bütün numuneler için elemental açıdan homojen bir dağılım göstermemektedir.

4.3.5. $1,2 \leq d \leq 1,6$ için 1100°C sinterleme sıcaklığında SEM ve EDX sonuçları

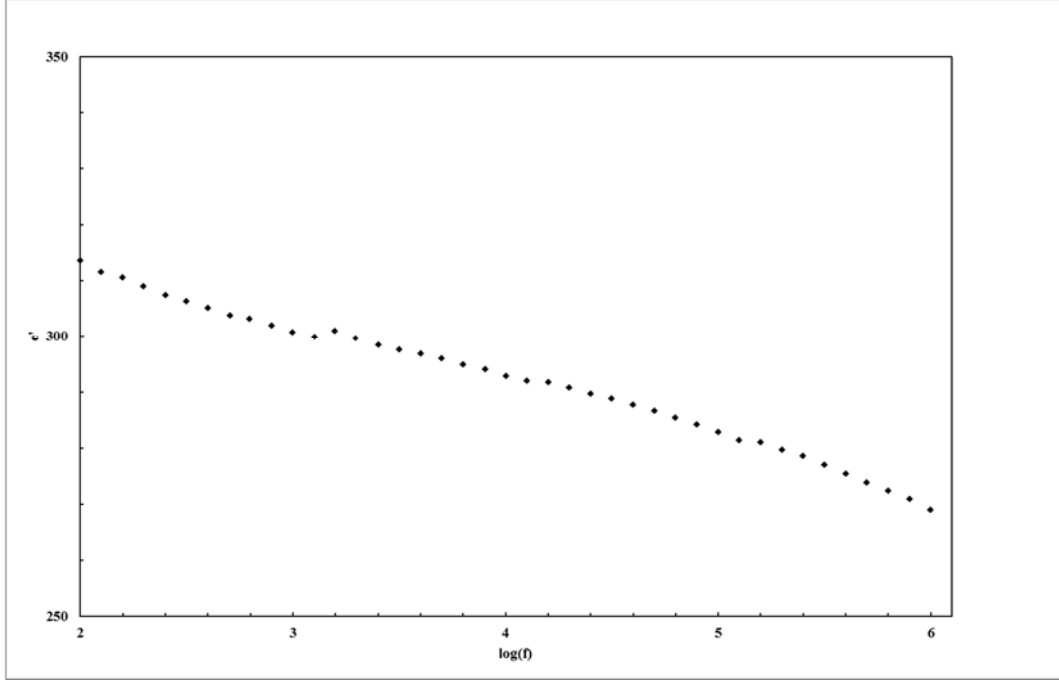
Numunelerde Mg^{+2} iyonu arttıkça daha tane sınırları daralmış ve tane büyüklükleri artış göstermiştir. $d=1,6$ değerinde ise en iyi sonuç gözlenmiştir. Bunun sebebi Bi_2O_3 , MgO , Nb_2O_5 bileşenlerinin erime sıcaklıkları olabilir. Mg^{+2} iyonlarının miktarı artarken Nb^{+5} ve O^{-2} iyonlarının miktarı azalmaktadır. Erime sıcaklığı göz önüne alındığında Bi_2O_3 , Nb_2O_5 ile ilk olarak etkileşime girmektedir. Bi_2O_3 , Nb_2O_5 bileşenlerinin aralarında bağ yapması için gerekli olan toplam ısı enerjisi Nb^{+5} iyonlarının azalması ile beraber azalacaktır. Sinterleme süresinin aynı olduğunu düşünürsek, daha yüksek erime sıcaklığına sahip olan MgO bileşenine daha fazla ısı enerjisi aktarılabilir. Bu sayede tane boyutları büyümüş ve tane sınırları da oldukça dar bir hale gelmiş olabilir. EDX verilerine bakıldığında $d=1,6$ değeri için $d \leq 1,4$ değerlerine göre elementel olarak daha homojen bir dağılım söz konusu olmuştur. Nb elementinin yüzdece daha az olduğu ve Mg elementinin de nispeten daha çok olduğu görülmüştür.

4.4. Dielektrik Ölçümlerin Sonuçları

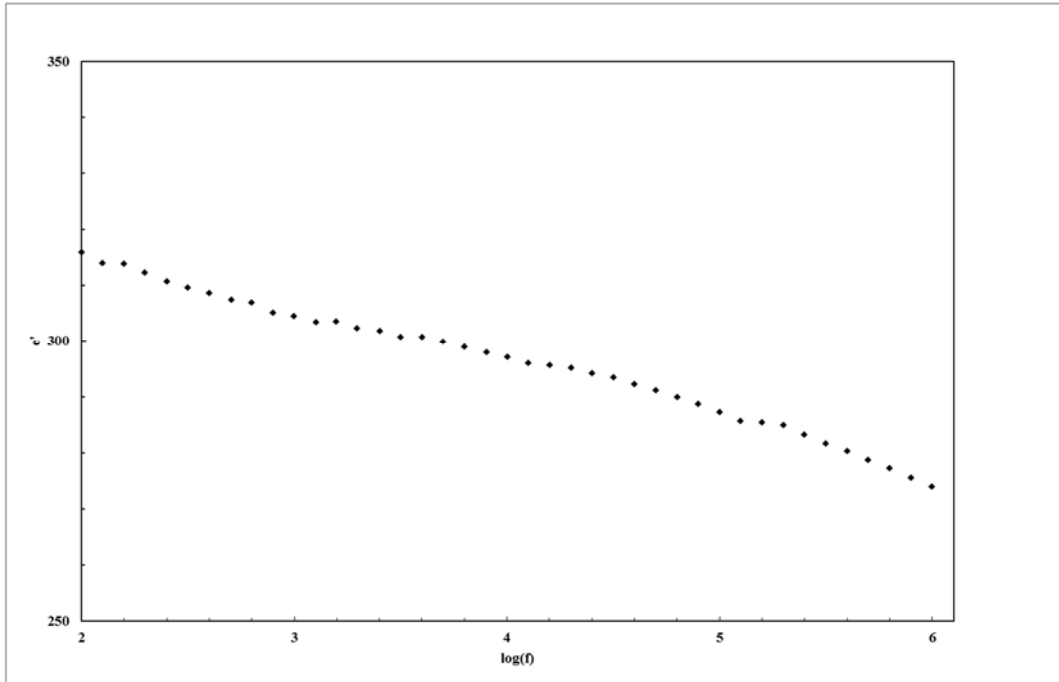
$0,7 \leq d \leq 1,6$ arasındaki değerlerde $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ formülüne uygun olarak hazırlanmış numunelerin dielektrik sabitinin sonuçları sinterleme sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Ölçümler 100Hz ve 1MHz aralığında alınmıştır. Piroklor yapılarda 2 ayrı katyon bölgesi mevcuttur. A bölgesi çoğunlukla iyonik çapı büyük olan katyonlar tarafından işgal edilir. B bölgesi ise çoğunlukla iyonik çapı daha küçük olan katyonlar tarafından işgal edilir. Bi katyonu genel olarak A bölgesini işgal etmekteyken, Nb katyonu ise genel olarak B bölgesini işgal etmektedir. Mg katyonu ise her iki bölgede bulunabilmektedir [14]. Bu yüzden Mg^{+2} iyonunun A ve B bölgeleri arasında rahat sıçrama yapabilmesi polarizasyonu artırır. Dielektrik sabiti ve polarizasyon birbirleriyle ilişkilidir [25]. Genel olarak Mg^{+2} iyonlarının miktarı artarken 1050 °C sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinde artış görülmüştür ancak 1100 °C sinterleme sıcaklığında böyle bir artış $d \geq 1$ değerinden sonra söz konusu olmamıştır [25]. Aynı şekilde sinterleme sıcaklığı arttığı zaman dielektrik sabiti ya fazla değişikliğe uğramamış, ya da düşük çıkmıştır. SEM görüntüleri $1,2 \leq d \leq 1,6$ aralığında incelendiğinde 1050 °C sinterleme sıcaklığında numunelerin tane sınırları arasındaki mesafenin 1100 °C sinterleme sıcaklığına göre daha geniş olduğu görülmüştür. Bu durum dielektrik sabitinin ölçümü sırasında mikro düzeyde birbirine paralel ve seri bağlı bir sürü kondansatör varmış gibi etki etmesine neden olmuş olabilir. Bu yüzden dielektrik sabiti yüksek çıkmış olabilir.

4.4.1. $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 1050 °C sinterleme sıcaklığında 100Hz frekans değeri için yaklaşık olarak dielektrik sabitinin değeri 313,68 çıkmıştır. 1100 °C sıcaklığında ise biraz daha artarak, 100Hz değerinde 315,88 değerini almıştır. 1MHz değerinde ise 1050 °C sinterleme sıcaklığında dielektrik sabiti 270,84 değerini almışken, 1100°C sıcaklığında ise 273,94 değerindedir. Bu durum sinterleme sıcaklığı arttıkça $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ safsızlık fazının miktarında artış olması ile açıklanabilir [25]. Nb^{+5} iyonlarının yarıçapı Mg^{+2} iyonlarının yarıçapından daha küçüktür [12]. Bu yüzden sıçrama yapmaları daha rahat olduğu için dielektrik sabitinde yükselme gözlenmiş olabilir.



Şekil 4.31. $d=0,7$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

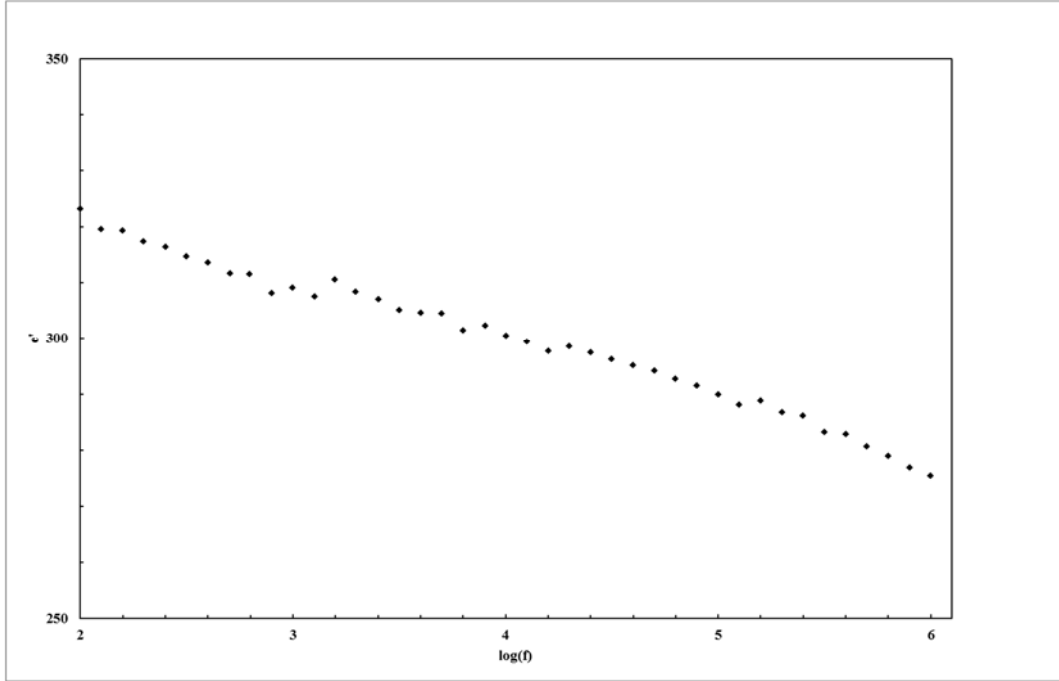


Şekil 4.32. $d=0,7$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

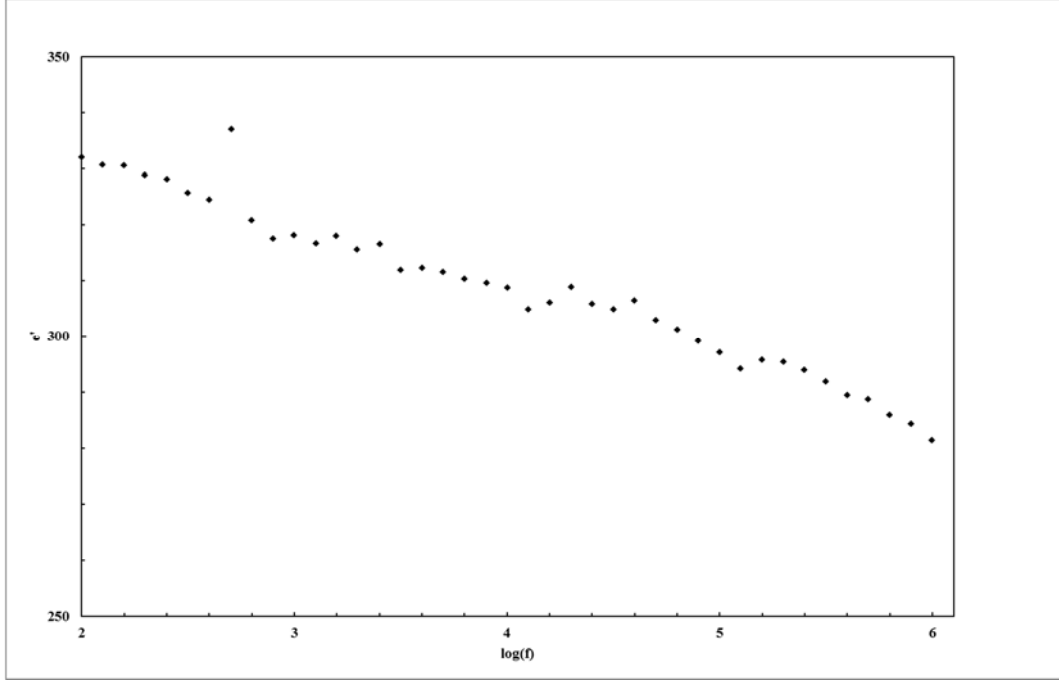
4.4.2. $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.33. ve Şekil 4.34. 'de $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında dielektrik sabitleri 323,28 ve 331,98 değerlerini almıştır. 1100 °C sıcaklıkta, $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,15}$ ana fazının miktarı 1050 °C sinterleme sıcaklığına göre daha fazladır ve sonuç olarak, sinterleme sıcaklığı arttığı için dielektrik sabiti artmış olabilir.

1MHz değerinde ise 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için dielektrik sabiti sırayla yaklaşık 275,35 ve 281,41 değerlerini almıştır.



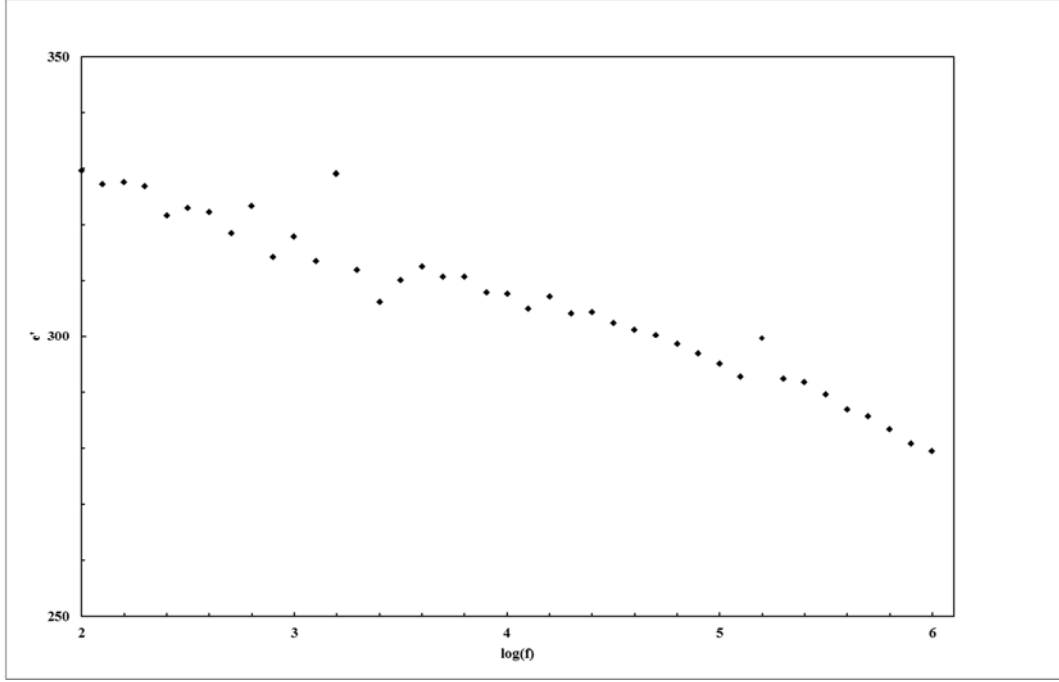
Şekil 4.33. $d=0,9$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti



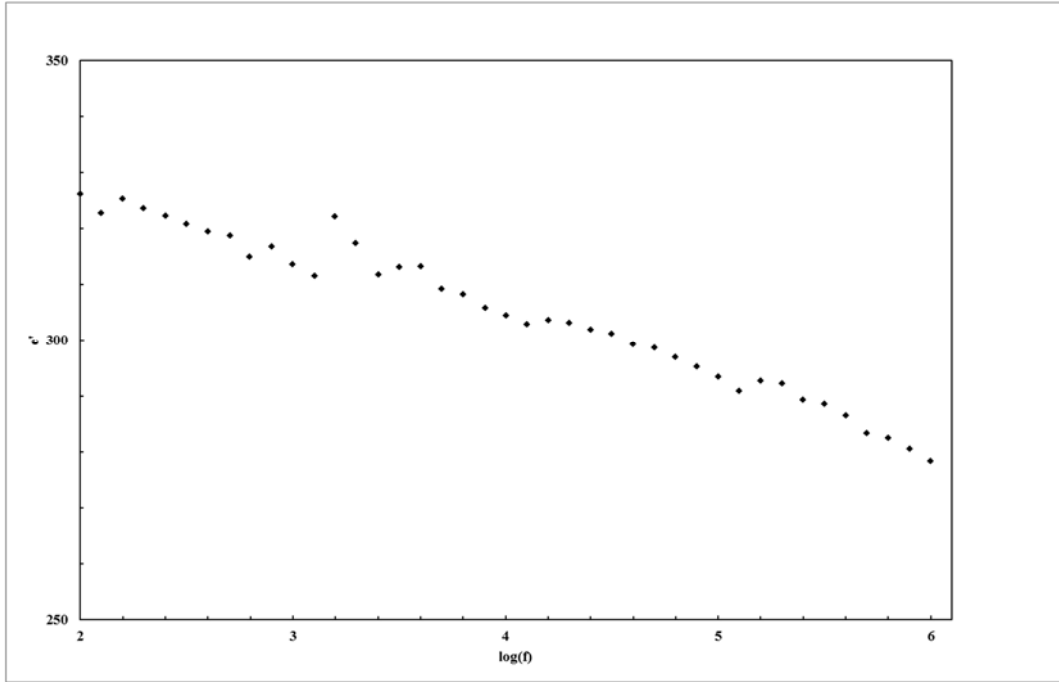
Şekil 4.34. $d=0,9$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

4.4.3. $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.35. ve Şekil 4.36.'da $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıklarında dielektrik sabitleri 329,52 ve 326,13 değerlerini almıştır. Bütün sinterleme sıcaklıklarında frekans değeri arttıkça dielektrik sabitinde de azalma görülmüştür. 1MHz değerine gelindiğinde ise bütün sinterleme sıcaklıkları için dielektrik sabiti sırasıyla, 279,46 ve 278,31 değerlerini almıştır. Dielektrik sabiti sıcaklık ile fazla bir değişiklik göstermemiştir.



Şekil 4.35. $d=1$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

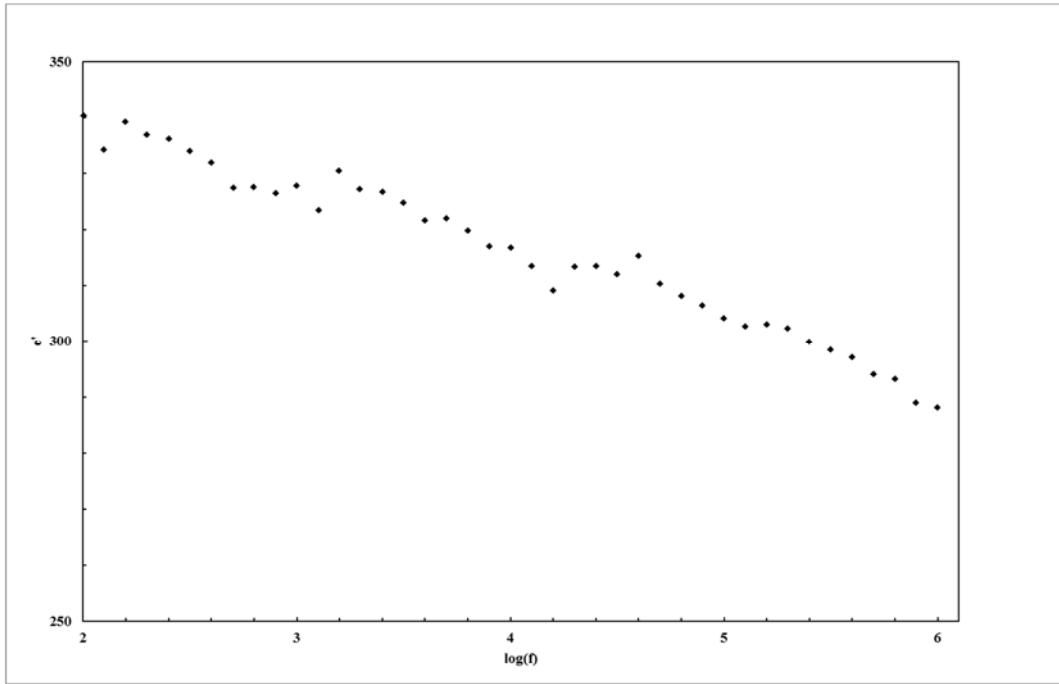


Şekil 4.36. $d=1$ için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

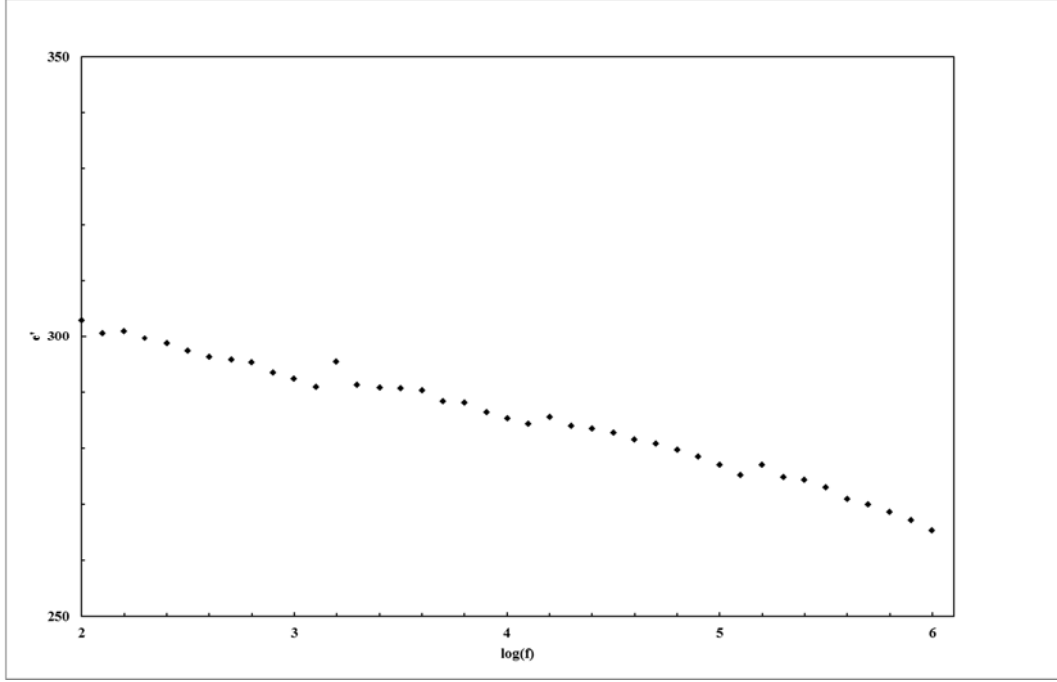
4.4.4. $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.37. ve Şekil 4.38.'de $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında dielektrik sabitleri 340,30 ve 302,93 değerlerini almıştır.

Dielektrik sabiti 1050 °C sıcaklıkta 1100 °C değerinden daha yüksek değer almıştır. 1MHz değerinde ise 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında sırasıyla 288,1 ve 265,34 değerlerini almıştır. EDX verileri incelendiğinde 1050 °C sinterleme sıcaklığında malzemeyi oluşturan elementlerin homojen bir dağılım göstermediği görülmüştür ve XRD verilerinde de Bi(NbO₄) safsızlık fazına ait pikler yüksek şiddet değerlerinde görülmektedir. Bu fazın görülmesi durumunda Nb⁺⁵ iyonlarının iyonik yarıçapı, diğer iyonlara göre daha küçük olduğundan dielektrik sabitinin yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir [12]. 1100 °C sinterleme sıcaklığında ise EDX verilerine göre elementler daha homojen bir dağılım göstermiştir. XRD verilerinde de Bi(NbO₄) safsızlık fazına ait piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Bu durumda dielektrik sabitinin 1100 °C sinterleme sıcaklığında düşmesi açıklanabilir.



Şekil 4.37. $d=1,2$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

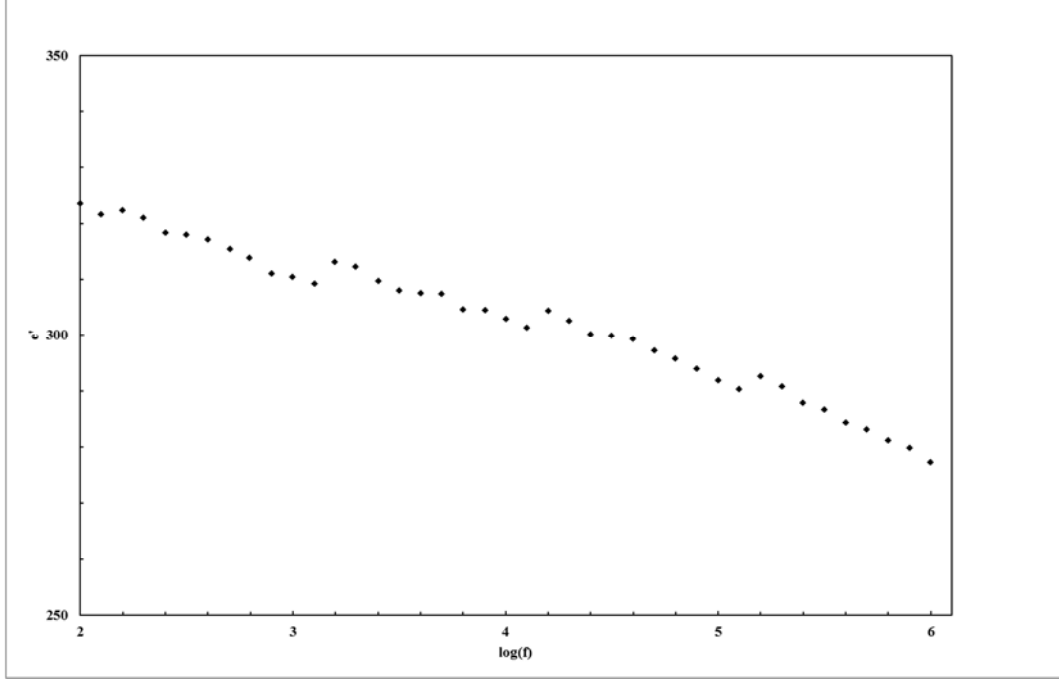


Şekil 4.38. $d=1,2$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

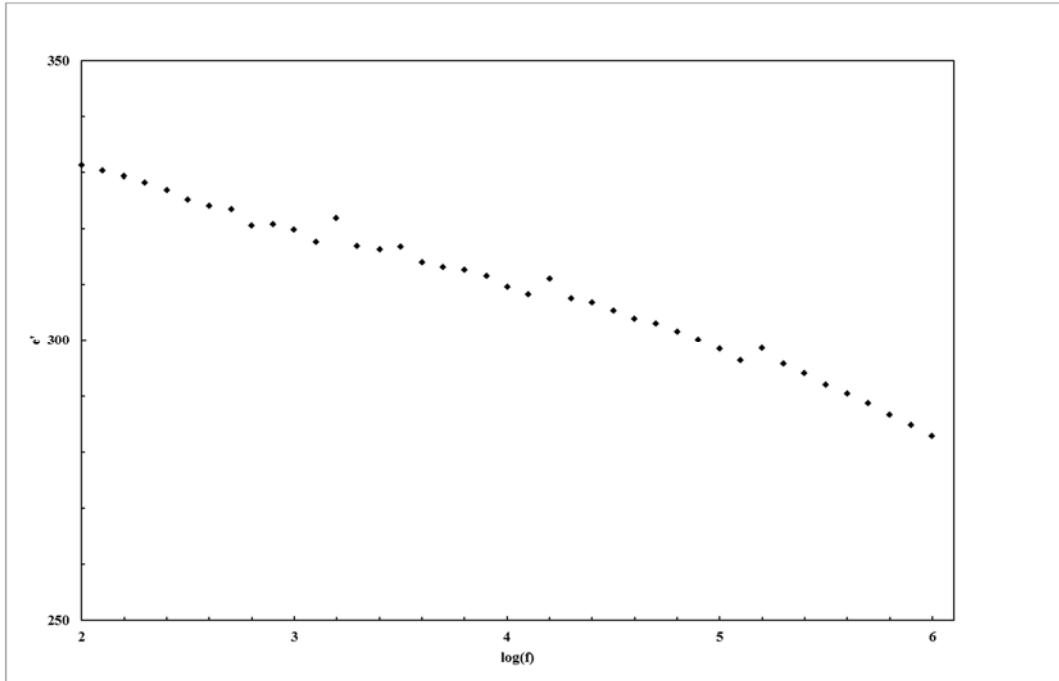
4.4.5. $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.'da $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıklarında dielektrik sabitleri 323,62 ve 331,34 değerlerini almıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber dielektrik sabitinin de artmış olduğu görülmektedir. 1MHz değerinde $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıklarında, dielektrik sabiti sırasıyla 277,17 ve 282,80 değerlerini almıştır. SEM verileri incelendiğinde $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında tane sınırlarının genişliklerinin $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığına göre fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca tane boyutları da $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında daha küçüktür. Bu durum dielektrik sabitinde yükselmeye yol açar. XRD verilerinde $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ safsızlık fazına ait pikler $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında en yüksek şiddet değerini almıştır ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında da bu faza ait pik en yüksek şiddet değerini almasada, piklerin sayısında artış olmuştur. EDX verilerinde elementlerin kütlece yüzdesi incelendiğinde $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığı için Nb elementinin yüzdesi $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığına göre fazladır. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ safsızlık fazının bu yüzden $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında daha fazla miktarda olduğu düşünülebilir. Tane sınırları $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığına göre daha geniş olsada $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ safsızlık fazının miktarının fazla olması

dielektrik sabitinin 1100 °C sinterleme sıcaklığında daha yüksek çıkmasına sebep olmuş olabilir.



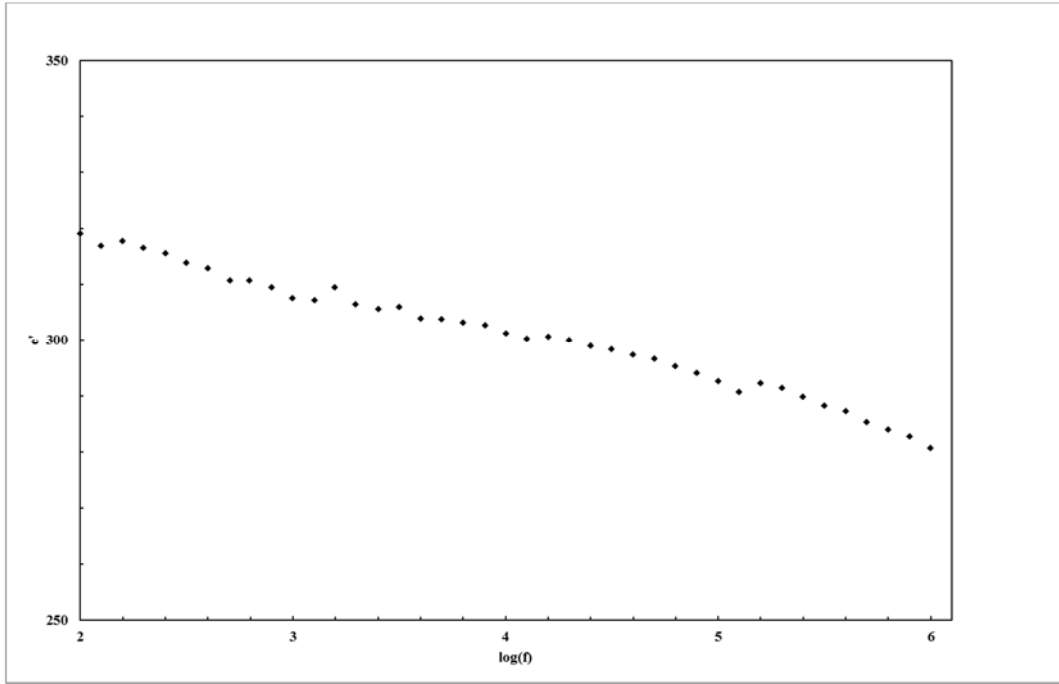
Şekil 4.39. $d=1,4$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti



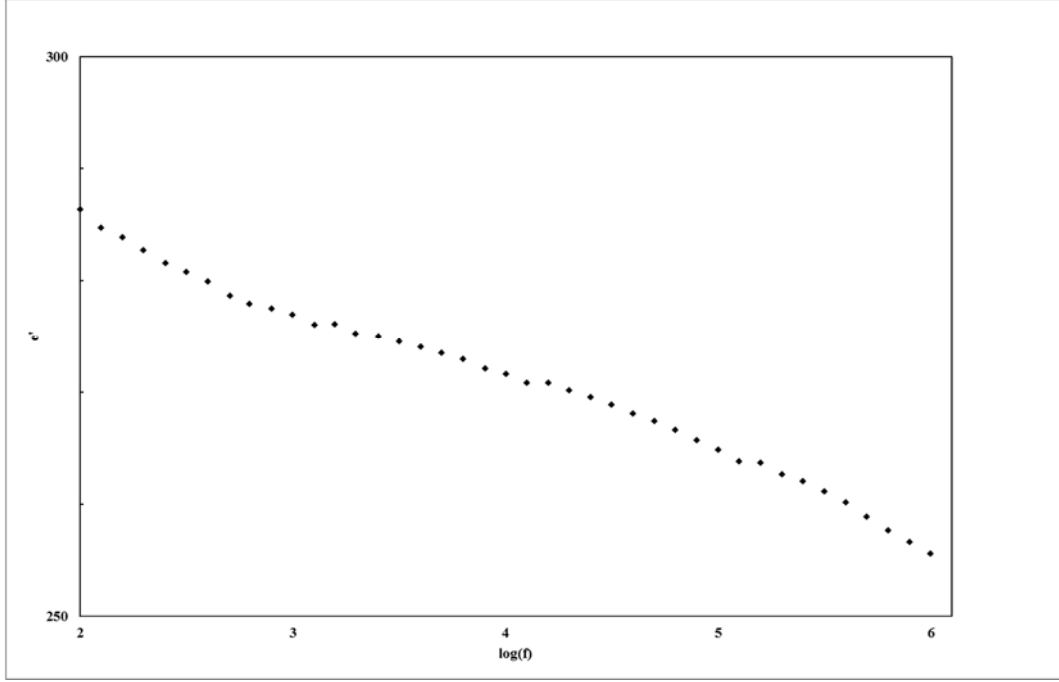
Şekil 4.40. $d=1,4$ için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

4.4.6. $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi

Şekil 4.41. ve Şekil 4.42.'de $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik sabitinin değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında dielektrik sabitleri 319,16 ve 286,37 değerlerini almıştır. 1MHz değerinde ise 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklık değerlerinde, dielektrik sabiti 280,64 ve 255,57 değerlerini almıştır. XRD verileri incelendiğinde ana faza ait piklerin şiddeti sinterleme sıcaklığı arttıktan sonra azalmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında tane boyutlarının 1050 °C sinterleme sıcaklığında 1100 °C sinterleme sıcaklığına göre daha küçük olduğu, tane sınırlarının ise daha geniş olduğu görülmektedir. Bu durum 1100 °C sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin daha düşük çıkmasını açıklayabilir.



Şekil 4.41. $d=1,6$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti



Şekil 4.42. $d=1,6$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti

4.4.7. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin değişimi

$0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında 1MHz için dielektrik sabitinin en düşük değeri $d=0,7$ için 268,99 olmuştur. Mg^{+2} miktarı arttıkça dielektrik sabitinin de artmış olduğu görülmüştür.. Bunun sebebi Mg^{+2} iyonlarının iyonik çapının diğer katyonlara göre daha küçük olmasıdır [25]. 1MHz için en büyük değer $d=1,2$ için 288,1 olarak bulunmuştur.

4.4.8. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında dielektrik sabitinin değişimi

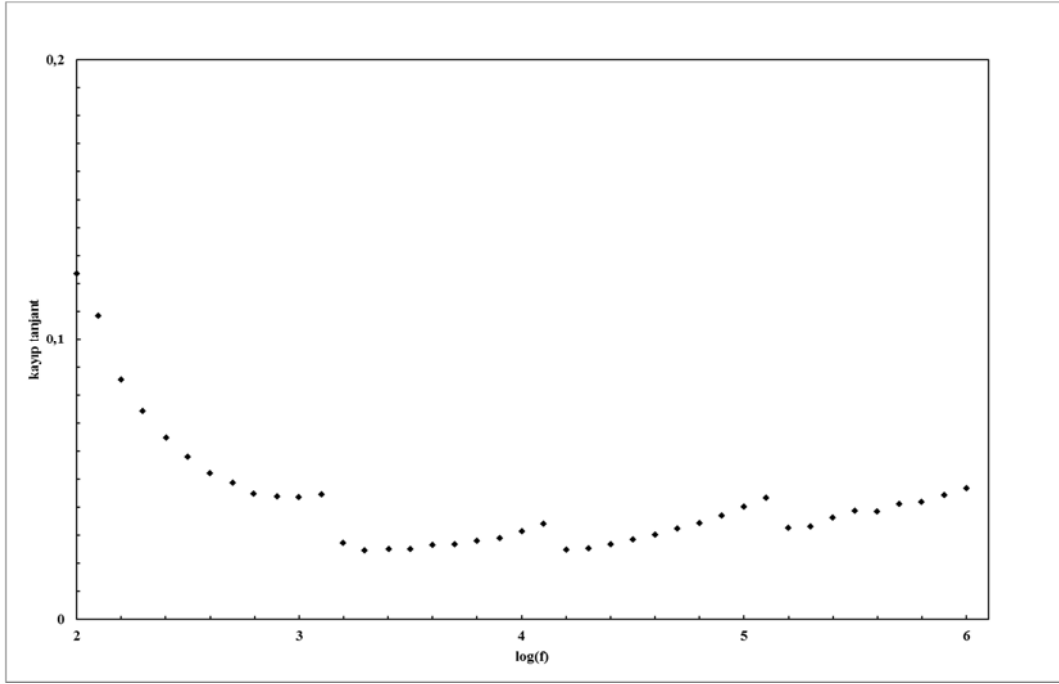
$0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında 1MHz için dielektrik sabitinin en düşük değeri $d=1,6$ için 255,57 olmuştur. Genel olarak $d \leq 1$ değerleri arasında dielektrik sabiti artmıştır. 1MHz için en büyük değer $d=0,9$ için 281,41 olarak bulunmuştur.

4.5. Dielektrik Kayıp Sonuçları

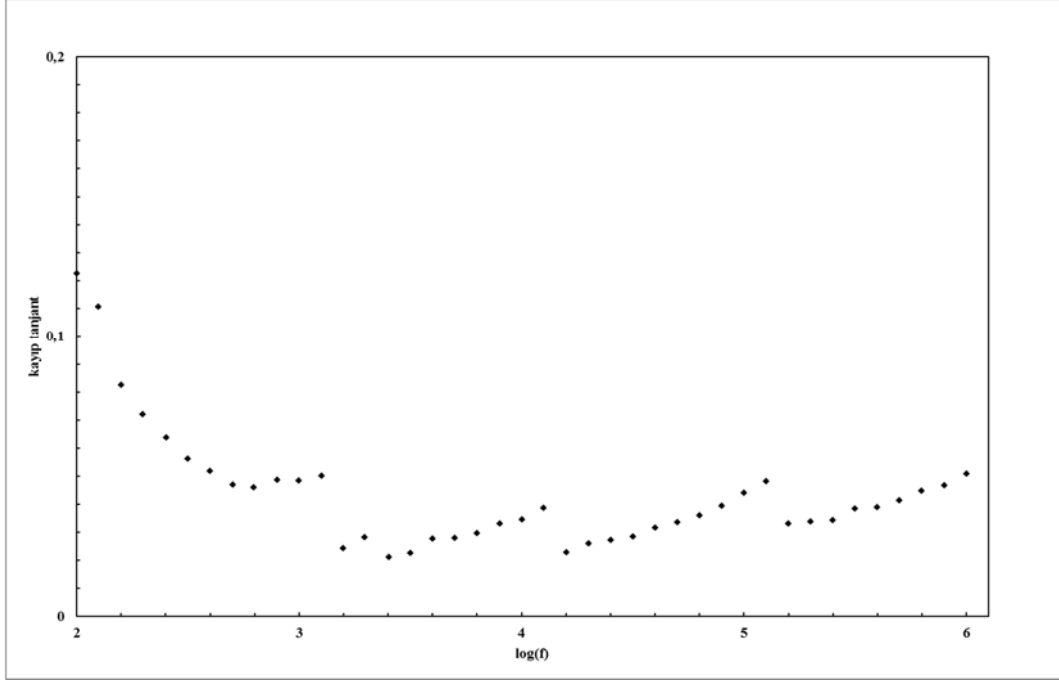
$d=0,7$ ve $d=1,6$ arasındaki değerlerde $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ formülüne uygun olarak hazırlanmış numunelerin dielektrik kayıpları sonuçları sinterleme sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Ölçümler 100Hz ve 1MHz aralığında alınmıştır.

4.5.1. $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.43. ve Şekil 4.44.'de $d=0,7$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında kayıplar yaklaşık 0,123 ve 0,122 değerlerini almıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça 1Mhz için kayıpların da arttığı görülmektedir. 1MHz değeri için ise sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için 0,04 ve 0,05 değerlerini almıştır.



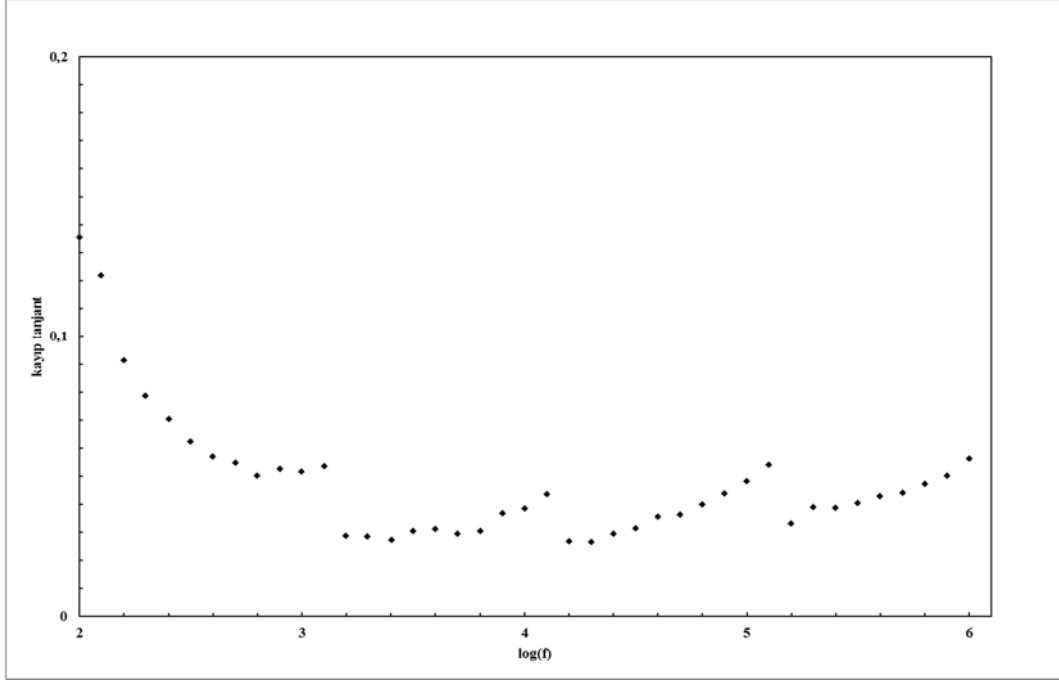
Şekil 4.43. $d=0,7$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant



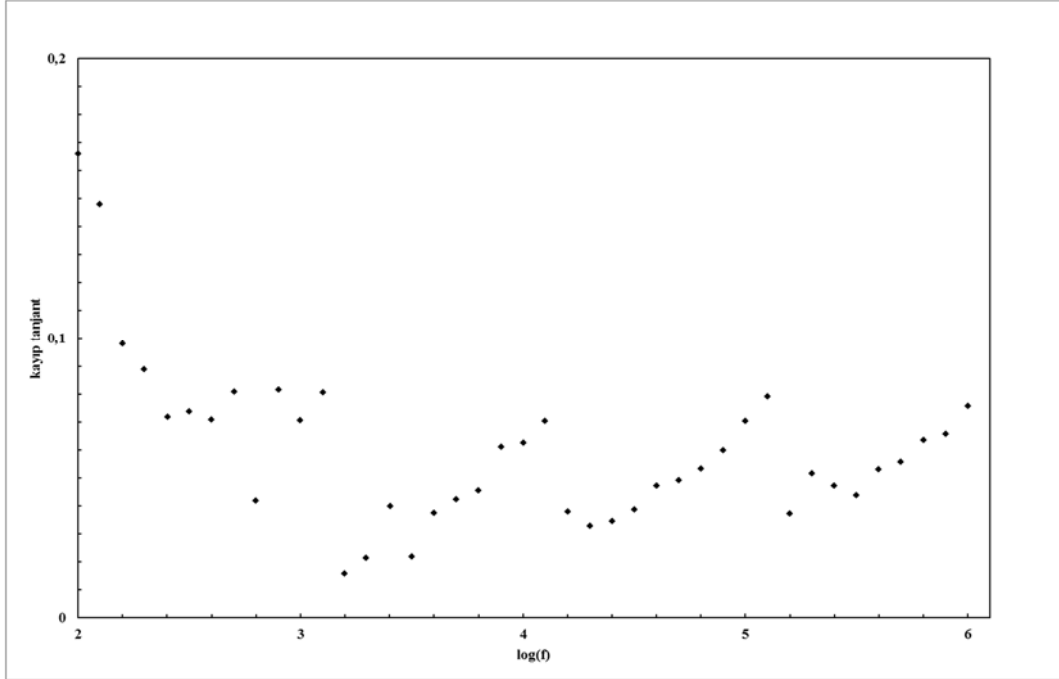
Şekil 4.44. $d=0,7$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

4.5.2. $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.45. ve Şekil 4.46.'da $d=0,9$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kayıplar yaklaşık 0,135 ve 0,166 değerlerini almıştır. Frekans arttıkça kayıpların azaldığı görülmektedir. 1MHz değeri için ise sırasıyla, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıkları için 0,05 ve 0,07 değerlerini almıştır.



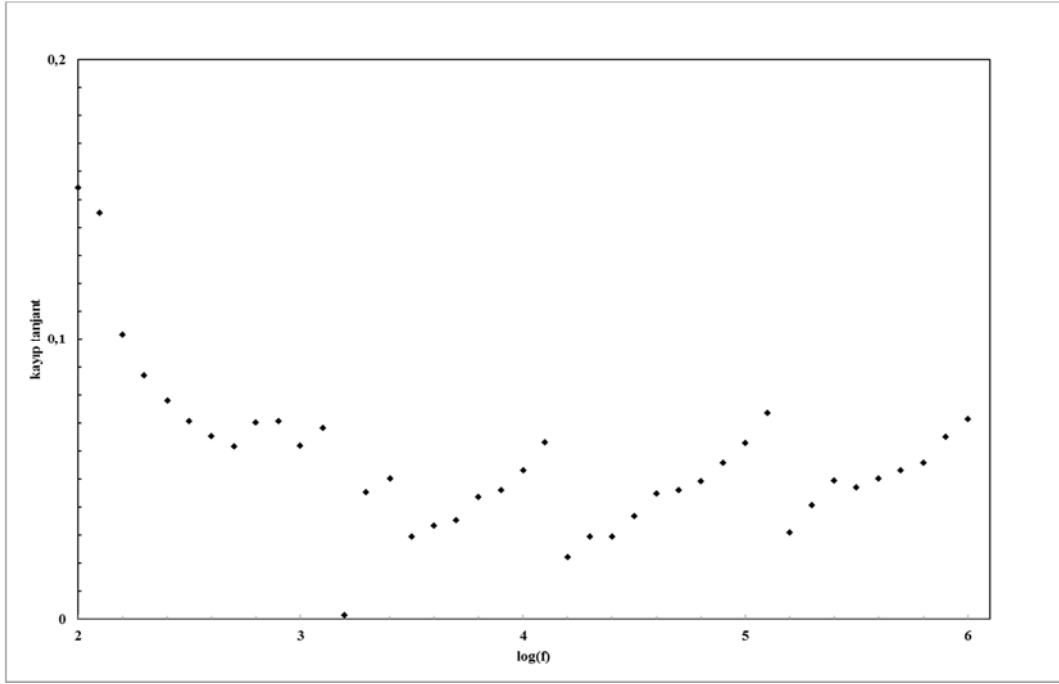
Şekil 4.45. $d=0,9$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant



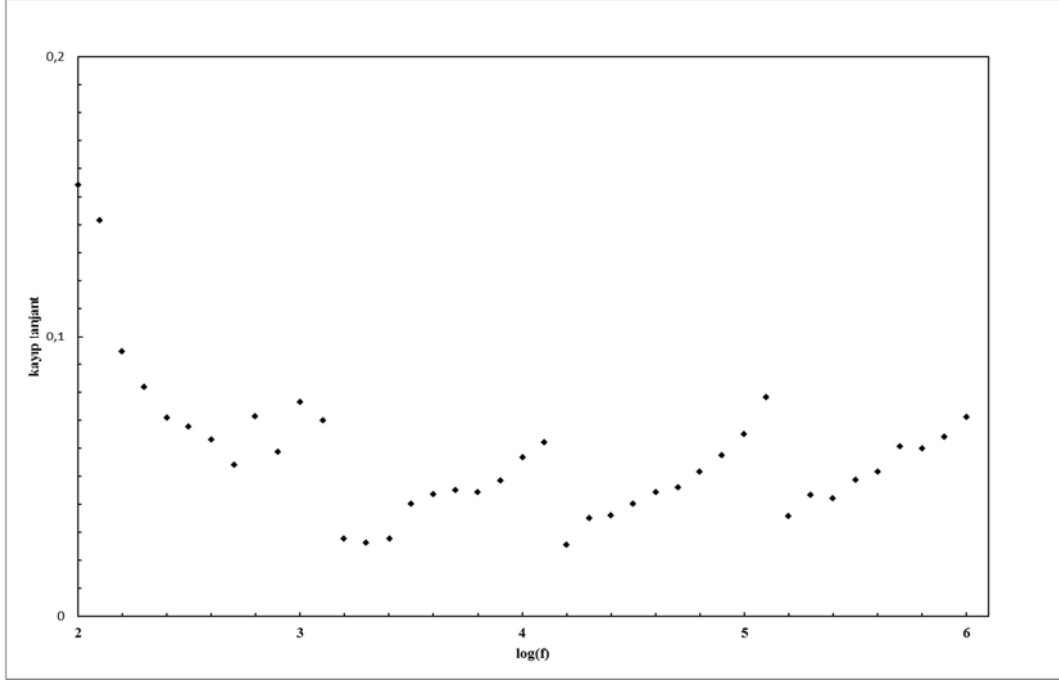
Şekil 4.46. $d=0,9$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

4.5.3. $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.47. ve Şekil 4.48.'de $d=1$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında kayıplar yaklaşık 0,154 ve 0,154 değerlerini almıştır. 1MHz değeri için ise sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için 0,07 ve 0,07 değerlerini almıştır.



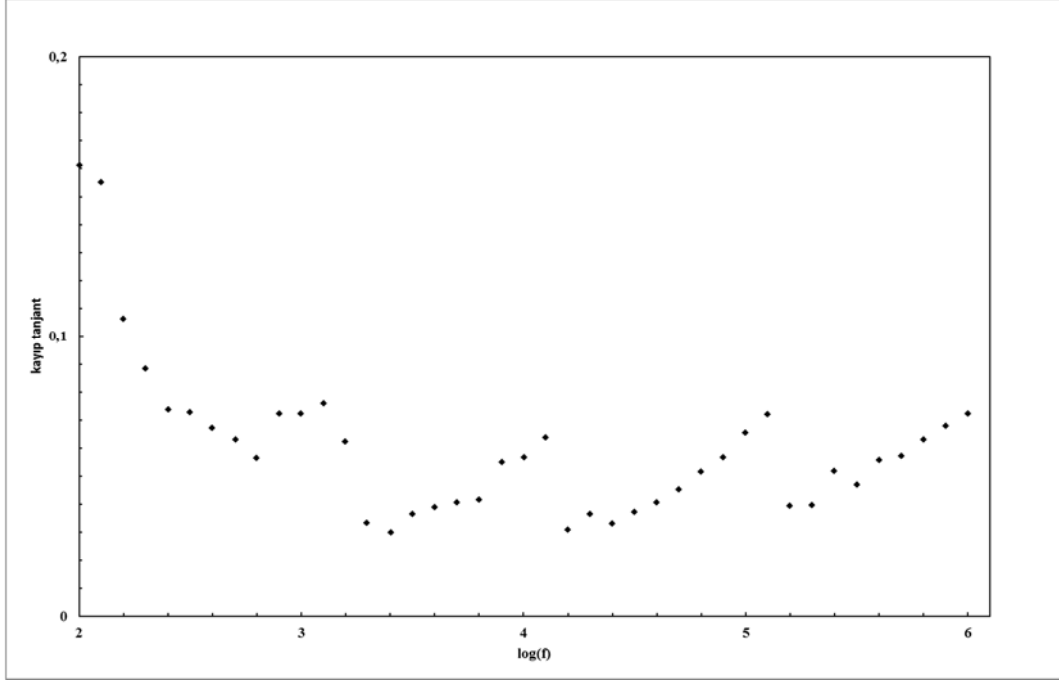
Şekil 4.47. $d=1$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant



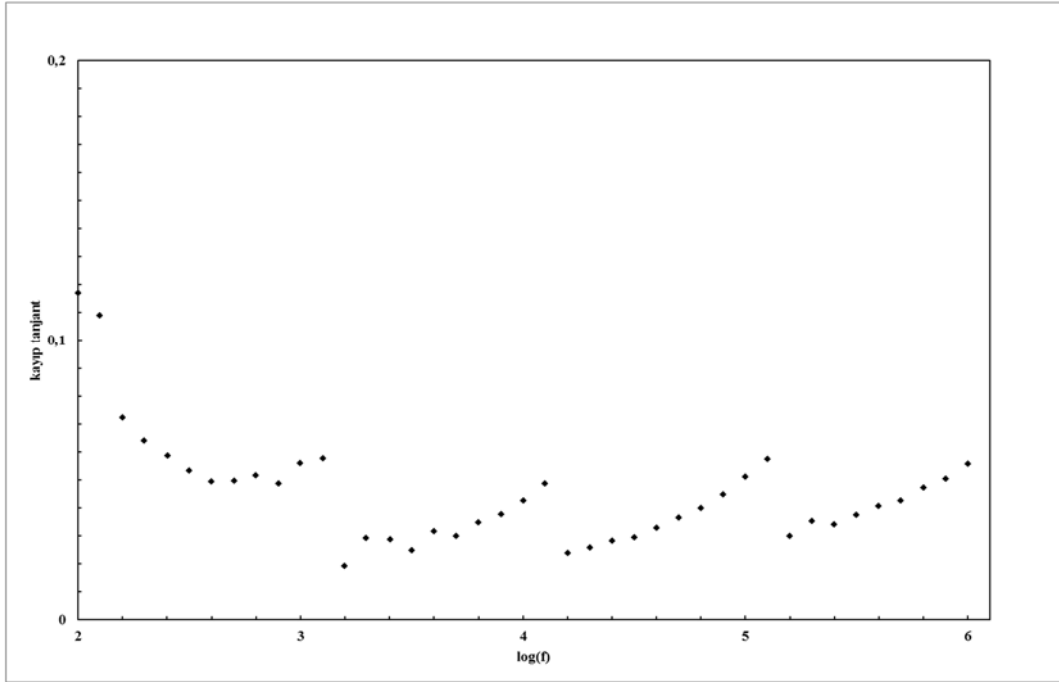
Şekil 4.48. $d=1$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

4.5.4. $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.49. ve 4.50.'de $d=1,2$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değerinde $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerlerinde sırasıyla yaklaşık $0,161$ ve $0,116$ değerlerini almıştır. 1MHz değeri için ise sırasıyla, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıkları için $0,07$ ve $0,05$ değerlerini almıştır.



Şekil 4.49. $d=1,2$ için $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

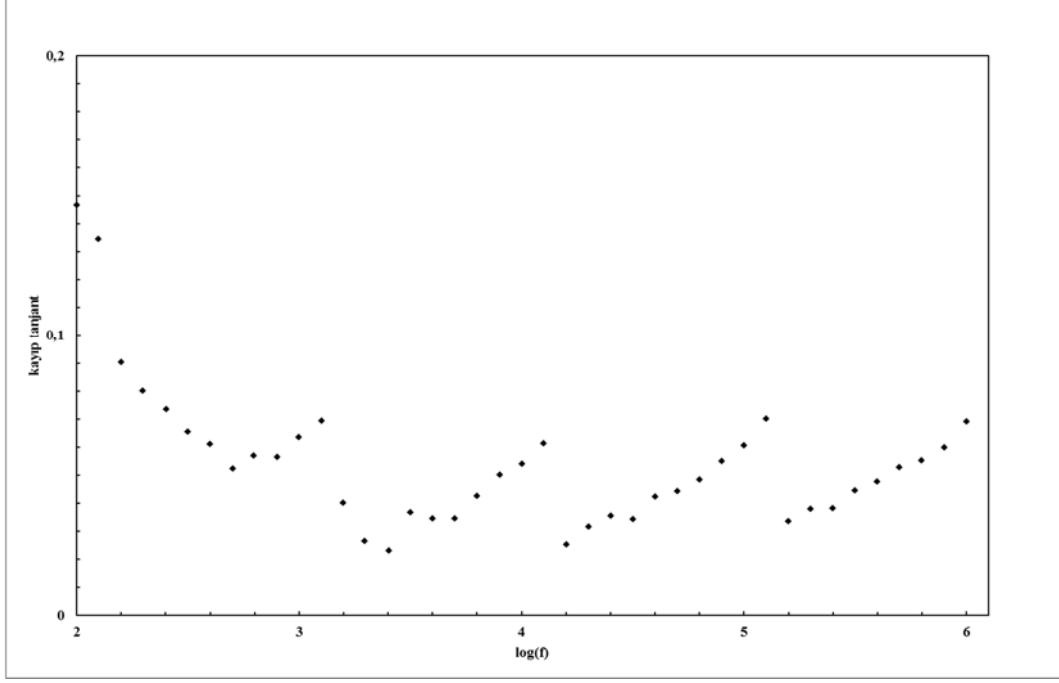


Şekil 4.50. $d=1,2$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

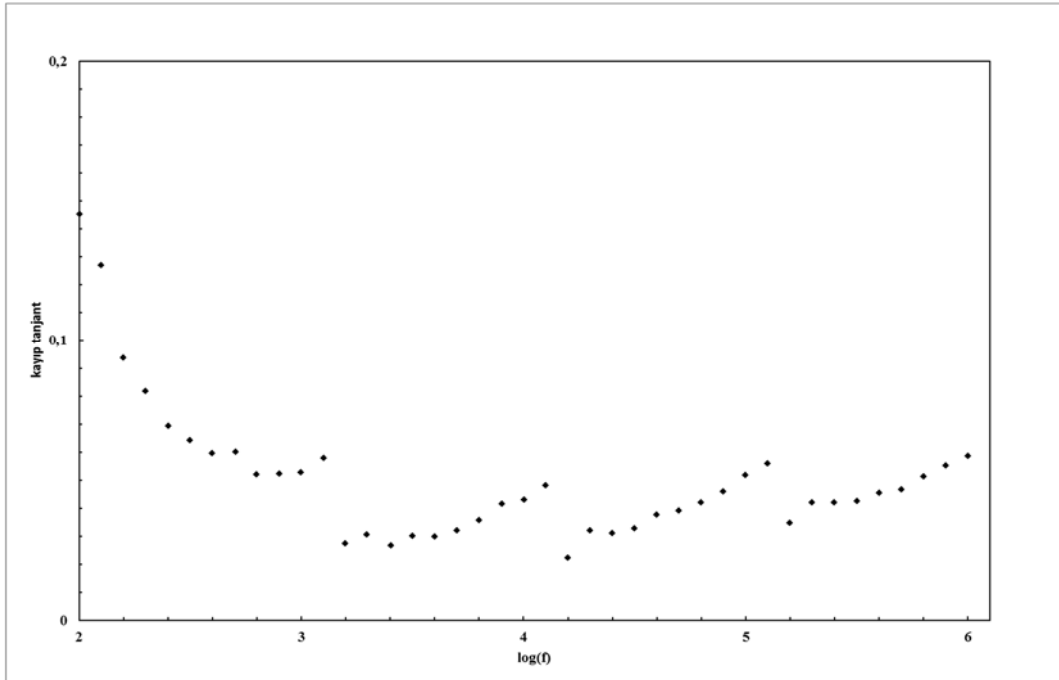
4.5.5. $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.51. ve 4.52.'de $d=1,4$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değerinde $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklıklarında

kayıplar yaklaşık sırasıyla 0,146 ve 0,145 değerlerini almıştır. 1MHz değeri için ise sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için 0,06 ve 0,05 değerlerini almıştır.



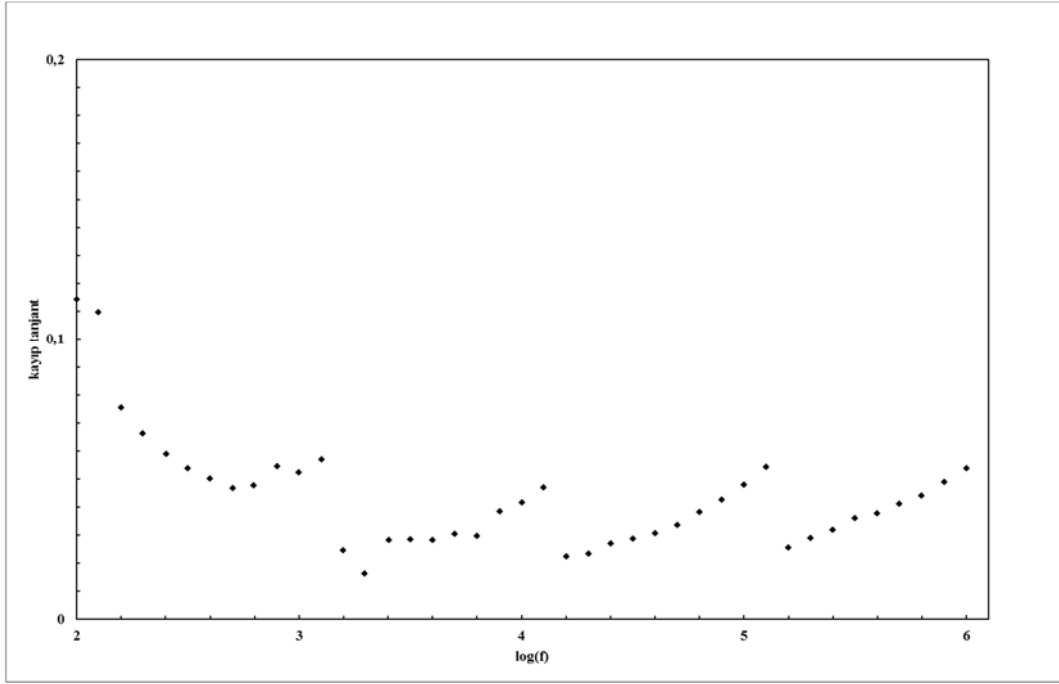
Şekil 4.51. $d=1,4$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant



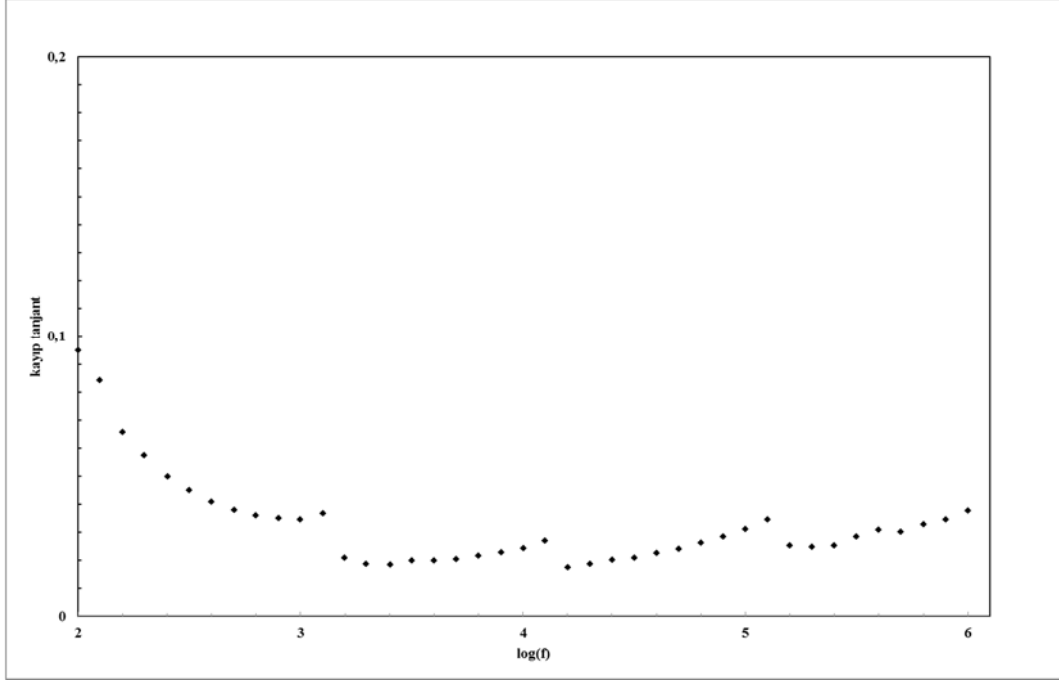
Şekil 4.52. $d=1,4$ için 1100 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

4.5.6. $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi

Şekil 4.53. ve Şekil 4.54.'de $d=1,6$ için sinterleme sıcaklığına bağlı kayıpların değişimi görülmektedir. 100Hz değeri için sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sıcaklıklarında kayıplar yaklaşık 0,114 ve 0,09 değerlerini almıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça kayıplar da artmıştır. 1MHz değeri için ise sırasıyla, 1050 °C, 1100 °C sinterleme sıcaklıkları için 0,06 ve 0,05 değerlerini almıştır.



Şekil 4.53. $d=1,6$ için 1050 °C sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant



Şekil 4.54. $d=1,6$ için $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında frekansa bağlı kayıp tanjant

4.5.7. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kayıpların değişimi

$0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında için kayıplar genel olarak 1MHz için 0 ve 0,07 arasında olmuştur. Mg^{+2} iyon miktarı arttıkça herhangi bir şekilde kayıplarda ciddi bir değişim gözlenmemektedir.

4.5.8. $0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kayıpların değişimi

$0,7 \leq d \leq 1,6$ aralığında için kayıplar genel olarak 1MHz için 0 ve 0,07 arasında olmuştur. Mg^{+2} iyon miktarı arttıkça herhangi bir şekilde kayıplarda ciddi bir değişim gözlenmemektedir.

5. TARTIŞMA

Kablosuz ağ teknolojilerinin hızlı bir biçimde büyümesiyle mobil ve uydu iletişim sistemlerinin geliştirilmesi için yüksek dielektrik sabitine ve düşük dielektrik kayıplarına sahip dielektrik malzemelerin üretilmesi gerekmektedir. Biztut tabanlı piroklor yapılar bu gereksinimi karşılamak için son yıllarda sıkça çalışılmaya başlanmıştır.

En çok çalışılan bizmut tabanlı piroklor yapı $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ yapısı olmuştur. Ancak çinkonun erime sıcaklığının (419,5 °C) düşük olmasından dolayı piroklor yapının oluşumu zor gerçekleşmektedir. Çünkü sinterleme sıcaklıkları genel olarak çinkonun erime sıcaklığından büyüktür ve bu durum yapı oluşurken çinkonun buharlaşmasına sebep olmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, çinko yerine magnezyum içeren bizmut tabanlı piroklor yapılar olmuştur. Bunun sebebi magnezyumun erime sıcaklığının (650 °C) çinkoya göre daha yüksek olmasıdır.

Bu tez çalışmasında 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında katıhal metodu ile $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ ($d=0,7, 0,9, 1, 1,2, 1,4, 1,6$) formülüne uygun biçimde hazırlanan bizmut magnezyum niobat piroklor numuneler XRD, Raman, SEM, EDX karakterizasyon yöntemleriyle incelendikten sonra dielektrik özellikleri incelenmiştir.

XRD verileri incelendiğinde $d=1,6$ değeri için 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında farklı fazlara ait pikler görülmemektedir. Ancak diğer bütün numuneler için 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında farklı fazlar görülmüştür. $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ fazının görüldüğü durumlarda genel olarak dielektrik sabitinin daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi, Nb^{+5} iyonlarının diğer katyonlara göre daha küçük iyonik yarıçapa sahip olması ve bu yüzden polarizasyonu arttırmasıdır. $1,2 \leq d \leq 1,6$ için EDX verilerine bakıldığında numunelerin homojen oluşmadığı görülmektedir. $0,7 \leq d \leq 1$ aralığındaki numuneler için de aynı durumun söz konusu olduğu düşünülebilir. EDX verilerine göre elementlerin en homojen dağılım gösterdiği durum 1100 °C sinterleme sıcaklığında $d=1,6$ değeri için gerçekleşmiştir. $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ fazına ait XRD pikleri 1100 °C sinterleme sıcaklığında $d=1,6$ değeri için belirgin durumdadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde 1100 °C sinterleme sıcaklığında $d=1,6$ değeri için tane sınırlarının dar olduğu ve tane boyutunun ($2\mu\text{m} - 9\mu\text{m}$) diğer numunelere göre daha

az değişim gösterdiği görülmüştür. $0,7 \leq d \leq 1,4$ aralığındaki numunelerde ise tane sınırları daha büyüktür.

Raman sonuçları incelendiğinde $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sinterleme sıcaklıklarında Mg^{+2} iyon miktarı artarken B bölgesine ait bazı piklerin yok olduğunu ve aynı bölgedeki bazı piklerin de olduğu görülmektedir. $d=1,6$ değerinde $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sinterleme sıcaklığında ise A bölgesine ait bazı pikler yok olmuştur. Bu durum Mg^{+2} iyonlarının önce B bölgesini işgal edip daha sonra A bölgesine işgal etmesinden kaynaklanmaktadır. Mg^{+2} iyonun Bi^{+3} iyonundan daha küçük çapa sahip olmasından dolayı A bölgesindeki pikler ya kaybolacak, ya da dalga sayısı azalacaktır.

Genel olarak numunelerin homojen oluşmaması ve SEM görüntülerinde tane sınırlarının geniş olması neticesinde dielektrik sabitinin literatüre göre daha yüksek çıktığı söylenebilir. $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ piroklor yapısında dielektrik sabitine asıl katkı Mg^{+2} iyonlarının A ve B bölgeleri arasında sıçrama yapabilmelerinden gelir. Tane sınırlarının büyük olması katyonların polarizasyon esnasında daha fazla yol kat etmesine sebep olmuş olabilir. $d=1,6$ değeri için $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sinterleme sıcaklığında $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ fazının diğer numunelere göre daha fazla miktarda olduğu söylenebilir. Bunun sebebi, bu numunede Mg elementinin daha fazla miktarda olması ve sinterleme sıcaklığının daha yüksek olması olabilir.

Sonuç olarak $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ fazının homojen bir biçimde oluşabilmesi için sinterleme sıcaklığı ve süresi yükseltilebilir. Bu sayede numunelerin $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_d\text{Nb}_{2,5-d}\text{O}_{8,5-1,5d}$ fazını homojen bir biçimde oluşturması sağlanabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Callister W. D. (2014). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (8). Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık TİC. LTD. ŞTİ.
- [2] Xia, W., Xue, P., Wu, H., Lu, Y., Zhang, Y., Zhou, S., Zhu, X. (2017). Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 682-688.
- [3] Li, Y., Zhu, X., Kassab, T.A. (2014). Atomic-scale microstructures, Ramanspectra and dielectricproperties of cubicpyrochlore-typed $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ dielectric ceramics, *Ceramics International*, 40, 8125–8134.
- [4] Yu, S., Li, L., Dong, H., Xu, D., Jin, Y. (2014). Fabrication and characterization of electric field tunable $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ transparent capacitors, *Materials Letters*, 116, 50–52.
- [5] Yu, S., Li, L., Zhang, W., Xu, D., Dong, H., Jin, Y. (2014). Effects of substrate temperature on the dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ thin films derived from pulsed laser deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 148, 426-430.
- [6] Li, L., Zhang, X., Ji, L., Ning, P., Liao, Q. (2012). Dielectric properties and electrical behaviors of tunable $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ thin films, *Ceramics International* 38, 3541–3545.
- [7] Dong, H., Li, L., Yu, S., Jin, Y., Xu, D. (2015). Effects of substrate on the crystalline structure and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ sol–gel thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 79–85.
- [8] Zhang, Y., Zhang, Z., Zhu, X., Liu, Z., Li, Y., Kassab, T. A. (2014). Dielectric properties and microstructural characterization of cubic pyrochlored bismuth magnesium niobates, *Applied Physics A Material Science and Processing*, 115, 661–666.
- [9] Tan, P. Y., Tan, K. B., Khaw, C. C., Zaniel, Z., Chen, S. K. Chon, M. P. (2014). Phase equilibria and dielectric properties of $\text{Bi}_{3+(5/2)x}\text{Mg}_{2-x}\text{Nb}_{3-(3/2)x}\text{O}_{14-x}$ cubic pyrochlores, , *Ceramics International* 40, 4237–4246.

- [10] Huang, B., Liu, Y., Lu, Y., Gao, L., Chen, H. (2013). Structure and dielectric properties of Nd substituted $\text{Bi}_{1,5}\text{MgNb}_{1,5}\text{O}_7$ ceramics, *Mater Sci: Mater Electron*, 24, 2785–2789.
- [11] Gao, L., Jiang, S., Li, R., Li, B., Li, Y. (2012). Structure and dielectric properties of sputtered bismuth magnesium niobate thin films, *Thin Solid Films*, 520, 6295–6298.
- [12] Gao, L., Jiang, S., Li, R., Li, B., Li, Y. (2014) Structure and dielectric properties of rf sputtered $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ pyrochlore thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 600, 107–110.
- [13] Dasin, N. A. M., Tan, K. B., Knaw, C.C., Zainal, Z., Chen, S. K. (2017). Subsolidus solution and electrical properties of Sr-substituted bismuth magnesium niobate pyrochlores, *Ceramics International*, 43, 10183-10191.
- [14] Pandey, H., Sathe, G., Gupta M. (2016). Raman spectroscopic investigation of Gd-substituted lead magnesium niobate ceramics $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{Mg}_{1+(x/3)}\text{Nb}_{2-x/3})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$), *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 180-187.
- [15] Nino, J., Youn, H., Lanagan, M., Randall, C. (2002). Bi_2O_3 solubility of Bi-based pyrochlores and related phases, *Journal of Materials Research*, 17, 1178-1182.
- [16] Aydoğan Ő. (2011) Katıhal Fiziği (1). Ankara: Nobel Yayın Dağıtım Tic. LTD. ŞTİ.
- [17] İzci E. (2001). *Gördes Yöresi Doğalklinoptilolitinin Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [18] Yakuphanoglu, F., Yoo Y. T. Okutan, M. (2004). An impedance spectroscopy study in poly(butylene adipate) ionomers, *Annalen der Physik*, 13, 559-568.
- [19] İyibakanlar G. (2003). *Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekans ile değişiminin incelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [20] Korkut S. (2013). *4-(2-PİRİDİL AZO) Rezorsinol monosodyum molekülünün ve komplekslerinin titreşimsel spektrumu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Kırşehir: Ahi Evran Üniversitesi.

- [21] Kahraman M. (2011) *Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasıyla tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [22] Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards ‘‘wet-STEM’’ imaging, *Micron* 38, 390–401.
- [23] Joshi, M., Bhattacharyya A., Ali, S. (2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textile, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 33, 304-315.
- [24] Li Y. (2013). *Characterization, Microstructure, and Dielectric properties of cubic pyrochlore structural $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ ceramics*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi. Thuval: King Abdullah University of Science and Technology.
- [25] Gao, L., Jiang, S., Li, R., Li, B., Li, Y. (2014). Effect of magnesium content on structure and dielectric properties of cubic bismuth magnesium niobate pyrochlores, *Ceramics International*, 40, 4225–4229.
- [26] Zhang Y., Zhu, X., Zhou, S., Zhu, J., Kassab A. L. (2013). Atomic-scale microstructural characterization and dielectric properties of crystalline cubic pyrochlore $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ nanoparticles synthesized by sol–gel method, *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2208.