

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPİNEL MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLERİNİN POLİMERİK
JEL YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ersu LÖKÇÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPİNEL MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLERİNİN POLİMERİK
JEL YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ersu LÖKÇÜ
506111444**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

ARALIK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111444 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ersu LÖKÇÜ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“SPİNEL MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLERİNİN POLİMERİK JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRME**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **2 Ekim 2013**

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince, bana değerli fikirleri ve deneyimleri ile her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan sayın hocam Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerek derslerde verdikleri teorik bilgiler gerek çalışmalarım sırasında paylaştıkları pratik bilgilerden dolayı, tanımaktan onur duyduğum sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her zaman yardım aldığım Kim.Müh. İnci KOL'a teşekkür ederim. Karakterizasyon çalışmalarına destek sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ferid SALEHLİ'ye teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca yanımda olan, bir çok güzel anı paylaştığım arkadaşlarım Met.Yük.Müh. Ahmet Fatih YAYLA (Ahmet ABİ), Met.Yük.Müh. Çiğdem TOPARLI, Met.Yük.Müh. Anıl ÇELEBİ, Met.Müh. Rifat YILMAZ, Met.Müh. Rıdvan GECÜ, Met.Müh. Caner ÇİNKA, Met.Müh. Emre KORKMAZ, Met.Müh. Nagihan ULA ve Çağrı ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Söylemeden geçemeyeceğim, Met.Müh. Sencer ÇAĞLAR, Met.Müh. Fatih ALEV, Met.Müh. Serhan GÜRSOY ve Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Müh. Onur DURSUN nam-ı diğer DAYI'ya teşekkürler.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme teşekkür ederim.

Aralık 2013

Ersu LÖKÇÜ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Malzemelerin Dielektrik Özellikleri	3
2.1.1 Dielektrik sabiti.....	7
2.1.2 Dielektrik kayıp faktörü.....	8
2.1.3 Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı	9
2.2 Dielektrik Spektroskopisi	10
2.3 Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi	11
3. MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLER.....	13
3.1 $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) Dielektrik Seramikleri.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1 Numunelerin Hazırlanması	23
4.2 Numunelerin X-Işınları Difraksiyonu ile Karakterizasyonu	28
4.3 Numunelerin Termal Karakterizasyonu	28
4.4 Numunelerin Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi	29
4.5 Numunelerin Dielektrik Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.....	29
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	31
5.1 Numunelerin XRD Analizleri	31
5.2 Numunelerin TG/DTA ile Termal Karakterizasyonu	36
5.3 Numunelerin Yoğunluk Değerleri.....	37
5.4 Numunelerin Dielektrik Özellikleri	38
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

A.C.	: Alternatif akım
Å	: Angström
D.C.	: Doğru akım
GHz	: Gigahertz
Hz	: Hertz
MAT	: $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$
MHz	: Megahertz
nm	: Nanometre
S/cm	: Siemens/santimetre
ppm	: Milyonda bir
XRD	: X-Işınları difraktometresi
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TG	: Termogravimetrik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : 1980' li yıllara kadar üretilen mikrodalga dielektrik seramikleri ve özellikleri.....	14
Çizelge 3.2 : Yüksek dielektrik katsayısı ve Q değerlerine sahip çeşitli mikrodalga seramikleri ve dielektrik özellikleri.....	16
Çizelge 3.3 : Düşük dielektrik katsayısı ve yüksek Q değerlerine sahip çeşitli mikrodalga seramikleri ve dielektrik özellikleri.....	17
Çizelge 3.4 : MgO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ sisteminde bulunan mikrodalga dielektrik malzemeler ve özellikleri.	18
Çizelge 4.1 : Kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları	23
Çizelge 5.1 : MAT numunelerinin hesaplanan kafes parametreleri	35
Çizelge 5.2 : MAT numunelerinin hesaplanan ortalama kristalit boyutları	36
Çizelge 5.3 : MAT numunelerinin yoğunluk ve relatif yoğunluk değerleri	38
Çizelge 5.4 : MAT numunelerine ait dielektrik özellikler.....	39
Çizelge 5.5 : MAT numunelerinin hesaplanan iletkenlik değerleri.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Malzemelerdeki bant yapısı.....	3
Şekil 2.2	: Elektriksel dipol	4
Şekil 2.3	: Kristal yapıda oluşan dipol momentinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.4	: Elektronik polarizasyon	5
Şekil 2.5	: İyonik polarizasyon	5
Şekil 2.6	: Moleküler polarizasyon	6
Şekil 2.7	: Polarizasyon mekanizmalarının frekansa bağımlılığı	6
Şekil 2.8	: Paralel plakalı kapasitör.....	7
Şekil 2.9	: Dielektrik spektroskopisi tekniği ölçüm düzeneğinin şematik olarak gösterimi.....	10
Şekil 2.10	: Polimerik Jel (Pechini) Yönteminin şematik gösterimi	12
Şekil 3.1	: Elektromanyetik spektrum.....	13
Şekil 3.2	: Çeşitli mikrodalga dielektrik seramiklerinin resimleri.....	13
Şekil 3.3	: Mikrodalga dielektrik seramikleri araştırma ve geliştirme adı altında yapılan çalışmaların gruplandırılması	15
Şekil 3.4	: MgO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ sistemine ait faz diyagramı... ..	18
Şekil 3.5	: MgAl ₂ O ₄ spinel yapısı	19
Şekil 3.6	: MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ sistemine ait faz diyagramı... ..	20
Şekil 4.1	: Isıtıcı karıştırıcıdaki numunelerin görünümü.....	24
Şekil 4.2	: Ani yanma reaksiyonu sonrası numunelerin görünümü	24
Şekil 4.3	: Etüv sonrası numunelerin görünümü.....	25
Şekil 4.4	: Kalsinasyon sonrası numunelerin görünümü	25
Şekil 4.5	: Deneysel çalışmalarda kullanılan soğuk izostatik pres	26
Şekil 4.6	: Deneysel çalışmalarda kullanılan silikon kalıpların görünümü	26
Şekil 4.7	: Şekillendirilmiş numunelerin görünümü.....	27
Şekil 4.8	: MAT numunelerin hazırlanmasında izlenen akış diyagramı.....	27
Şekil 4.9	: Yoğunluk ölçüm düzeneği.....	29
Şekil 4.10	: BDS-40 model Broadband Dielectric/Impedance Spectrometer cihazı .	30
Şekil 5.1	: MAT01 numunesine ait XRD paterni	31
Şekil 5.2	: MAT02 numunesine ait XRD paterni	31
Şekil 5.3	: MAT03 numunesine ait XRD paterni	32
Şekil 5.4	: MAT04 numunesine ait XRD paterni	32
Şekil 5.5	: MAT05 numunesine ait XRD paterni	32
Şekil 5.6	: MAT06 numunesine ait XRD paterni	33
Şekil 5.7	: MAT07 numunesine ait XRD paterni	33
Şekil 5.8	: MAT08 numunesine ait XRD paterni	33
Şekil 5.9	: MAT09 numunesine ait XRD paterni	34
Şekil 5.10	: Farklı kompozisyonlardaki MAT numunelerinin karşılaştırılmalı XRD analizleri	34
Şekil 5.11	: Numunelerin kompozisyonuna bağlı olarak kafes parametrelerinde meydana gelen değişim	35

Şekil 5.12 : MAT03 numunesine ait TG/DTA sonucu.....	37
Şekil 5.13 : MAT05 numunesine ait TG/DTA sonucu.....	37
Şekil 5.14 : Numunelerin frekansa bağlı olarak ölçülen dielektrik sabiti değerleri...	38
Şekil 5.15 : Numunelerin frekansa bağlı olarak ölçülen dielektrik kayıp faktörü değerleri.....	39
Şekil 5.16 : MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinde meydana gelen değişim.	40
Şekil 5.17 : MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik kayıp faktörlerinde meydana gelen değişim.....	41

SPİNEL MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLERİNİN POLİMERİK JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Mikrodalga iletişim teknolojisinin ilerlemesiyle, mikrodalga cihazlarda kullanılan dielektrik malzemelerin önemi de giderek artmaktadır. Mikrodalga dielektrik malzemeler cep telefonlarından küresel konumlandırma sistemlerine, uydu haberleşme sistemlerinden askeri arama radarlarına kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Günümüzde kullanılan mikrodalga cihazlar sürekli daha küçük boyutlar ve daha yüksek kapasiteye doğru özellik kazanma eğiliminde olup aynı zamanda bu cihazların kullanıldıkları frekans bantları da GHz'ler mertebesinde hızla ilerlemektedir. Bunun sonucunda da daha üstün özelliklere sahip mikrodalga dielektrik malzemelerin üretimi söz konusudur. Üretilen mikrodalga dielektrik malzemelerin, uygulama alanına göre istenilen dielektrik sabiti değerlerine, düşük dielektrik kayıplara ve geniş bir aralıkta iyi bir sıcaklık ve frekans stabilitesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Seramik malzemeler, dielektrik özellikleri sayesinde mikrodalga dielektrik uygulamalarında en çok tercih edilen malzeme grubudur. Özellikle spinel yapısına sahip dielektrik oksit seramikler dielektrik, manyetik ve optik özelliklerinin yanında yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal kararlılıkları, termal şok dirençleri ve mukavemetleri sayesinde mühendislik uygulamaları açısından ilgi gören malzeme gruplarının başında gelmektedir.

Spinel yapısına sahip $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) seramikleri düşük dielektrik sabiti değerleri ve dielektrik sabiti değerlerinin kimyasal kompozisyon değişimi ile kolaylıkla kontrol edilebilmesinin yanısıra düşük dielektrik kayıplara ve iyi bir kimyasal ve mekanik stabiliteye sahip oluşu nedeniyle yüksek frekans bantlarında çalışan mikrodalga uygulamalar için potansiyele sahip malzeme gruplarından birisidir.

Bu çalışmada, MAT mikrodalga dielektrik seramiklerinin $0.1 \leq x \leq 0.9$ mol bileşim aralığında Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi ile sentezlenmesi, sentezlenen tozların soğuk izostatik press kullanılarak şekillendirilmesinin ardından ısıtma işlemi sıcaklık ve sürelerinin yanısıra malzemenin tane boyutunun ve yoğunluğunun dielektrik özelliklere etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında, farklı bileşimlerdeki MAT numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler bileşimin titanyum içeriğine göre isimlendirilmiştir. Örnek olarak MAT03 numunesi, $Mg_{1.3}Al_{1.4}Ti_{0.3}O_4$ bileşimini ifade etmektedir. Numunelerin hepsi Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hedef bileşim içerisinde bulunan elementlerin nitrat tuzları saf su ile çözüldükten sonra, ısıtıcı karıştırıcılara konulmuştur. Çözeltilere şelat yapıcı sitrik asit eklenmiş olup, takiben jelleşme ve ani yanma reaksiyonları meydana gelmiştir. Sonrasında 16 saat süre ile etüvde bekletilen numuneler toz yapısında kabaca öğütülerek, porselen krezeller içerisinde $800^\circ C$ 'de 6 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 400 MPa altında soğuk izostatik pres ile şekillendirilen

numuneler platin folyo üzerine yerleştirilerek 1400°C'de 6 saat süreyle ısıtılıp işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet Metodu ile ölçülmüştür. Numunelerin faz analizleri ise XRD tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş olup dielektrik özellikleri ise dielektrik spektroskopisi yöntemi ile belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, tüm numunelerin elde edilen relatif yoğunluk değerlerinin, %85' in üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Polimerik Jel (Pechini) yöntemi kullanılarak sentezlenen $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) dielektrik seramiklerinin XRD paternleri incelendiğinde $Fd\bar{3}m$ uzay grubuna ait spinel yapısındaki MAT katı eriyiğinin başarıyla tek faz olarak sentezlendiği görülmüştür. Bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla pik pozisyonlarının daha düşük 2 θ değerlerine ötelendiği görülmüştür. Bunun nedeninin spinel yapı içerisindeki oktahedral boşluklara Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarına göre iyonik yarıçapı daha büyük olan Ti^{+4} iyonlarının yerleşmesine bağlı olarak yapının kafes parametresinin değişiminden kaynaklandığı ön görülmüştür.

Numunelerin XRD paternleri yardımıyla Scherrer eşitliği kullanılarak kristalit boyutları hesaplanmıştır. Numunelerin ortalama kristalit boyutlarının 19.4-69.5 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Numunelerin hesaplanan kafes parametrelerinin, kompozisyona bağlı olarak 8.080-8.435 Å (MAT01-MAT09) değerleri arasında lineere yakın değiştiği ve katı eriyik oluşumunun bir göstergesi olan Vegard Yasasına uygun olduğu gösterilmiştir.

Numunelerin dielektrik özellikleri oda sıcaklığında, 10^3 - 10^7 Hz frekans değerlerinde incelenmiş olup dielektrik özellikler 1MHz değeri için belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda dielektrik sabiti değerlerinin, $\epsilon_r=13.7$ - 16.3 aralığında olup bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla dielektrik sabiti değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin Ti iyonunun Mg ve Al iyonlarına göre daha yüksek dielektrik polarizabilite değerine sahip oluşundan kaynaklandığı öngörülmüştür.

Numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinin $\tan\delta=0,001$ - $0,005$ arasında, elektriksel iletkenlik değerlerinin ise $\sigma =7.3 \times 10^{-9}$ - 1.29×10^{-8} S/cm arasında olduğu belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda MAT dielektrik seramiklerinin literatürde daha önce denenmiş bir yöntem olan Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde üretilebilirliği ve dielektrik sabiti değerlerinin kimyasal kompozisyon değişimi ile kolaylıkla kontrol edilebilirliği ortaya konmuştur.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SPINEL MICROWAVE DIELECTRIC CERAMICS BY POLYMERIC GEL METHOD

SUMMARY

With the progress in microwave communication technology, dielectric materials have come to play an important role in in global society with a wide range of applications from terrestrial and satellite communication including global positioning system, military search radars and cellular phones. In order to meet the specifications of the current and future systems, improved or new microwave components based on dedicated dielectric materials and new designs are required. For this reason, the dielectric materials available for microwave devices are required to have predictable properties with respect to a desired dielectric constant values, low dielectric loss, high quality factor, temperature and frequency stability to ensure specialized requirements and functions. Numerous microwave dielectric materials have been prepared and investigated for their microwave dielectric properties and for satisfying these requirements.

Ceramic materials are the most preferred material group of microwave applications thanks to dielectric properties. In particular, dielectric oxide ceramics have revolutionized the microwave communication industry by reducing the size and cost of filter, oscillator and antenna components in applications ranging from cellular phones to global positioning systems.

The low permittivity ceramics ($\epsilon_r \leq 25$) are used for high frequency communication and also as substrates for microwave integrated circuits. The medium ϵ_r ceramics with permittivity in the range 25-50 are used for satellite communications and in cell phone base stations. The high ϵ_r ceramics ($\epsilon_r \geq 50$) are used in mobile phones, where miniaturization of the device is very important. For high frequency and substrate application, a temperature-stable low permittivity and low loss materials are required for high speed signal transmission with minimum attenuation.

Latest researches have been focusing on compounds with the general formula AB_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Co, Ni}$; $B = \text{Al, Fe, Ga}$) are referred to as spinels due to their dielectric, magnetic, and optical properties as well as high melting temperatures, chemical stability at high temperatures, thermal shock resistance and strength.

$\text{Mg}_{1+x}\text{Al}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (MAT) dielectric ceramics having spinel structure that has a lower dielectric constant values ($\epsilon_r \leq 25$). Also their dielectric constant values within those ranges can be adjusted easily by changing the ratios of chemical composition. Besides that it has low dielectric losses, as well as good chemical and mechanical stability and due to the fact that with the potential for microwave applications that working at high-frequency bands the one of the materials groups.

Aim of this study is to experimentally produce MAT dielectric ceramics in range of $0.1 \leq x \leq 0.9$ mole composition using polymeric gel (Pechini) method and to investigate the structural evolution and microwave dielectric properties of obtained samples.

Investigation of heat treatment temperature and time, density of samples that are the most significant parameters on dielectric properties.

In experimental work, structure of $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) prepared using Polymeric Gel (Pechini) Method. Prepared samples were shortened as MAT03 according to titanium content of composition. As an example, MAT03 refers to $Mg_{1.3}Al_{1.4}Ti_{0.3}O_4$ compound. Magnesium nitrate hexahydrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), aluminum nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) and titanium isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) salts were mixed with purified water and put on hot plate at $150^\circ C$. As a chelate maker, citric acid was used and added to solution 1 mole per cation. After addition of citric acid in period of time, solution became jelly, followed by sudden combustion reaction. According to literature this stage where components firstly from. Later, samples put in an oven for 16 hours at $150^\circ C$ and bloat out since it gives off most of its organics and crystal water. Then samples grounded and calcinated at $800^\circ C$. After calcination, samples were formed under 400 MPa using cold isostatic press. Obtained formed samples were put on a platinum foil and heat treated at $1400^\circ C$ for 6 hours.

The density of sintered samples was determined using Archimedes' technique. The relative density values of sintered MAT dielectric ceramics over 85%.

Sintered samples had been characterized by XRD and dielectric spectroscopy techniques. XRD analysis showed MAT dielectric ceramics that have spinel crystal structure in the cubic system, and space group $Fd\bar{3}m$ was synthesized as a single phase successfully. Increase of the quantity of titanium in the composition is the peak positions were shifted in lower than 2θ values. It is because of the octahedral voids in the spinel structure according to the ionic radius of Mg^{2+} and Al^{3+} ions are larger than Ti^{4+} ions due to the settlement of the construction based on the change in lattice parameter is contemplated.

The crystallite sizes were calculated by Scherer formula using XRD data. Average crystallite size of the samples was determined to be between 19.7 to 69.5 nm. The lattice parameter of MAT dielectric ceramics varied linearly between 8.080-8.435Å (MAT01-MAT09) with increasing titanium content of composition indicating that ideal solid solutions were obtained according to the *Vegard's law*.

The basic microwave dielectric properties of samples were measured and determined as dielectric constant, dielectric loss factor and electrical conductivity at room temperature and 1MHz. The samples from the MAT dielectric ceramics have $\epsilon_r=13.7-16.3$, dielectric constant values between $x=0.1-0.9$. Increasing titanium content of composition correspondingly dielectric constant values of samples also increase due to dielectric polarizability ability of titanium greater than other ions of aluminium and magnesium.

Samples of dielectric loss factor values changes $\tan\delta = 0.001$ to 0.005 , the electrical conductivity $\sigma = 7.3 \times 10^{-9}$ to $1, 29 \times 10^{-8}$ S / cm.

As a result of this study, production and characterization of MAT dielectric ceramics by Polymeric Gel (Pechini) Method was first time examined in literature. It is found that these materials can be obtained by Polymeric Gel (Pechini) Method even lower temperatures and time. Also, this method allows us to control easily the dielectric constant by chemical composition.

The prouced MAT dielectric ceramics in this study could be used as a patch antenna substrates, matching structures for circulators and isolators, and miscellaneous support structures.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Mikrodalga iletişim teknolojisinin ilerlemesiyle, mikrodalga cihazlarda kullanılan dielektrik malzemelerin önemi de giderek artmaktadır. Mikrodalga dielektrik malzemeler cep telefonlarından küresel konumlandırma sistemlerine, uydu haberleşme sistemlerinden askeri arama radarlarına kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Sebastian, 2008). Günümüzde kullanılan mikrodalga cihazlar sürekli daha küçük boyutlar ve daha yüksek kapasiteye doğru özellik kazanma eğiliminde olup aynı zamanda bu cihazların kullanıldıkları frekans bantları da GHz'ler mertebesinde hızla ilerlemektedir. Bunun sonucunda da daha üstün özelliklere sahip mikrodalga dielektrik malzemelerin üretimi söz konusudur.

Üretilecek mikrodalga dielektrik malzemelerin, uygulama alanına göre istenilen dielektrik sabiti değerlerine, düşük dielektrik kayıplara ve geniş bir aralıkta iyi bir sıcaklık ve frekans stabilitesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Bu sebeple, mikrodalga dielektrik malzemelerden istenilen gereksinimlerin karşılanması ve bu özelliklerin geliştirilmesi adına birçok mikrodalga dielektrik malzeme grubu üzerine yapılan araştırmalar da yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Seramik malzemeler, dielektrik özellikleri sayesinde mikrodalga dielektrik uygulamalarında en çok tercih edilen malzeme grubudur. Özellikle dielektrik oksit seramiklerinin mikrodalga cihazlarda kullanımıyla beraber bu cihazlarda bulunan rezonatör, filtre, osilatör ve anten bileşenlerinin boyutlarının ve maliyetlerinin azalması, mikrodalga iletişim sektöründe devrim yaratmıştır (Sebastian, 2008).

Günümüzde dielektrik sabitleri $\epsilon_r=3.9-838$ değerleri arasında değişen çok çeşitli kompozisyonlara sahip mikrodalga dielektrik oksit seramiklere rastlamak mümkündür (Chiang, 2008; Wu, 1999). Düşük dielektrik sabiti değerlerine ($\epsilon_r \leq 25$) sahip dielektrik oksit seramikler genellikle yüksek frekans bantlarında çalışan mikrodalga uygulamalarında kullanılmaktadır. Dielektrik sabitleri $\epsilon_r=25-50$ arasında bulunanlar ise genellikle uydu haberleşme ve cep telefonu baz istasyonlarında sinyal/gürültü oranlarını iyileştirmede etkin rol oynayan mikrodalga dielektrik oksit

seramiklerini içermektedir. Yüksek dielektrik sabiti değerlerine ($\epsilon_r \geq 50$) sahip malzemeler ise çoğunlukla cep telefonları gibi minyatürizasyonun ön planda olduğu mikrodalga cihazlar için geliştirilmektedir (Narang, 2008).

Son yıllarda ise AB_2O_4 ($A=Mg, Zn, Co, Ni$; $B=Al, Fe, Ga$) genel formülü ile ifade edilen spinel kristal yapısına sahip oksit seramikleri, dielektrik, manyetik ve optik özelliklerinin yanında yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal kararlılıkları, termal şok dirençleri ve mukavemetleri sayesinde mühendislik uygulamaları açısından ilgi gören malzeme gruplarının başında gelmektedir.

Spinel yapısına sahip $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ seramikleri düşük dielektrik sabiti değerleri ve dielektrik sabiti değerlerinin kimyasal kompozisyon değişimi ile kolaylıkla kontrol edilebilmesinin yanı sıra düşük dielektrik kayıplara sahip oluşu nedeniyle yüksek frekans bantlarında çalışan mikrodalga uygulamalar için potansiyele sahip malzeme gruplarından birisidir (Negas, 1991).

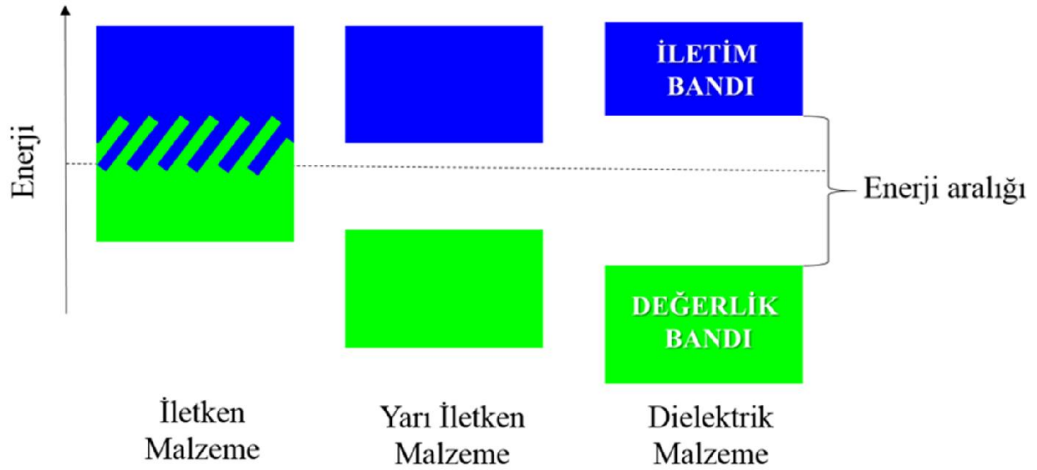
Bu çalışmanın amacı, $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) mikrodalga dielektrik seramiklerini $0.1 \leq x \leq 0.9$ mol bileşim aralığında Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi ile sentezlemek, sentezlenen tozların soğuk izostatik pres kullanılarak şekillendirilmesinin ardından ısıtma işlemi sıcaklık ve sürelerinin yanı sıra malzemenin tane boyutunun ve yoğunluğunun dielektrik özelliklere etkisini incelemektir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Malzemelerin Dielektrik Özellikleri

Dielektrik malzemeler, herhangi bir yüklü parçacığın serbestçe hareketine izin vermezler. Bu durumda bir dielektrik malzeme genel anlamda bir yalıtkan olarak düşünülebilir.

Dielektrik malzeme tanımının ve dielektrik malzemelerin diğer malzemelerden farkının rahatlıkla anlaşılabilmesi için bant teorisinden faydalanılabilir. Bant teorisi, temel olarak bir katıdaki elektronların davranışını tanımlar. Bu teoriye göre her malzemede elektronlar tarafından doldurulacak değerlik bandı ve iletim bandı adı altında sürekli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları mevcuttur (Gurov, 2008). Söz konusu bant yapısı Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



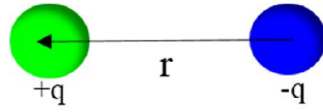
Şekil 2.1 : Malzemelerdeki bant yapısı.

Değerlik bandında bulunan elektronlar birbirine bağlı olarak düşünülebilir; iletim bandında bulunan elektronlar ise yük taşıyıcı gibi davranmaktadırlar. Elektronların değerlik bandından iletim bandına geçmesi için yenmeleri gereken bir enerji aralığı söz konusudur. Dielektrik malzemelerde değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı fazla olduğundan dielektrik malzemeler normal şartlarda iletim

bandında elektron bulundurmazlar bunun sonucu olarak da elektrik akımını iletemezler (Gurov, 2008).

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma (polarizasyon) oluşur. Oluşan polarizasyon, dielektrik içindeki elektrik alanını zayıflatır (Harrop, 1972).

Şekil 2.2’ de şematik olarak gösterilen elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar.



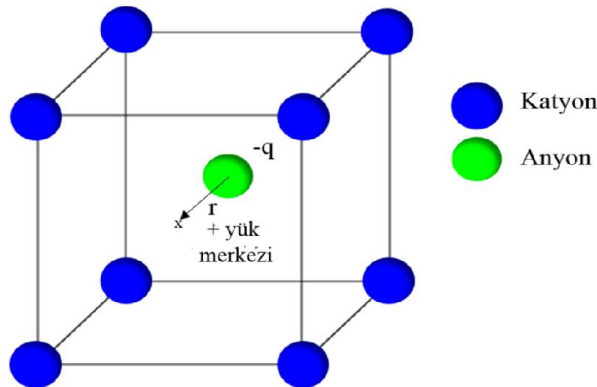
Şekil 2.2 : Elektriksel dipol.

Oluşan elektriksel dipoller bir dipol momente sahiptirler.

$$\mu = q\vec{r} \quad (2.1)$$

Burada μ , polarizasyon sonucunda q yüküne sahip dipol çiftleri arasındaki \vec{r} mesafesiyle oluşan, dipol momentini simgelemekte olup vektörel bir büyüklüktür.

Şekil 2.3’ de ise malzeme yapısında bulunan anyon ve katyonların kristal yapıda ki konumları göz önüne alınarak meydana gelen polarizasyon, net yük merkezleri ve bunlar arasındaki \vec{r} mesafesi ile şematik olarak gösterilmiştir.



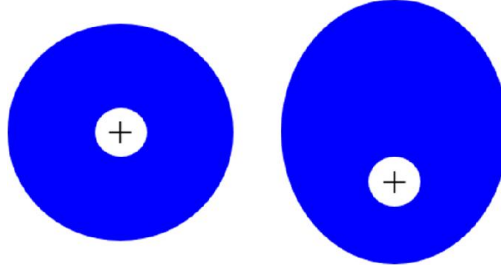
Şekil 2.3 : Kristal yapıda oluşan dipol momentinin şematik gösterimi.

Malzemenin polarizasyon şiddeti (P), birim hacimdeki (V) elektriksel dipol momentlerinin toplamı ($\sum \mu$) olarak ifade edilir.

$$P = \frac{\sum \mu}{V} \quad (2.2)$$

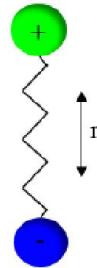
Malzemede meydana gelen polarizasyon, çeşitli mekanizmalarla gerçekleşir. Bu mekanizmalar temel olarak elektronik, iyonik ve moleküler polarizasyon olarak adlandırılmaktadır (Harrop, 1972).

Elektronik Polarizasyon; nötr atomda artı yükler çekirdekte, eksi yüklü elektronlar ise çekirdek çevresindedir. Malzemeye elektrik alan uygulandığında elektronlar zıt yönde itilirler. Elektrik alan altında elektronların ve çekirdeğin zıt yönde yer değiştirmesi ve iki yük merkezinin birbirini çekmesi sonucu dengeye ulaşıldığında ortaya çıkan moment elektronik polarizasyon olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.4' de elektronik polarizasyon şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Elektronik polarizasyon.

İyonik Polarizasyon; iyonik bağlı malzemeler elektrik alana maruz kaldıklarında, iyonlar arasındaki bağlar elastik deformasyona uğrar ve malzeme içerisindeki yükler anlık olarak yeniden düzene girer. Şekil 2.5' de gösterildiği gibi uygulanan alanın yönüne bağlı olarak katyon ve anyonlar birbirine yaklaşır veya birbirinden uzaklaşır. Bunun sonucunda da malzeme içerisinde geçici olarak uyarılan dipoller polarizasyona neden olur.



Şekil 2.5 : İyonik polarizasyon.

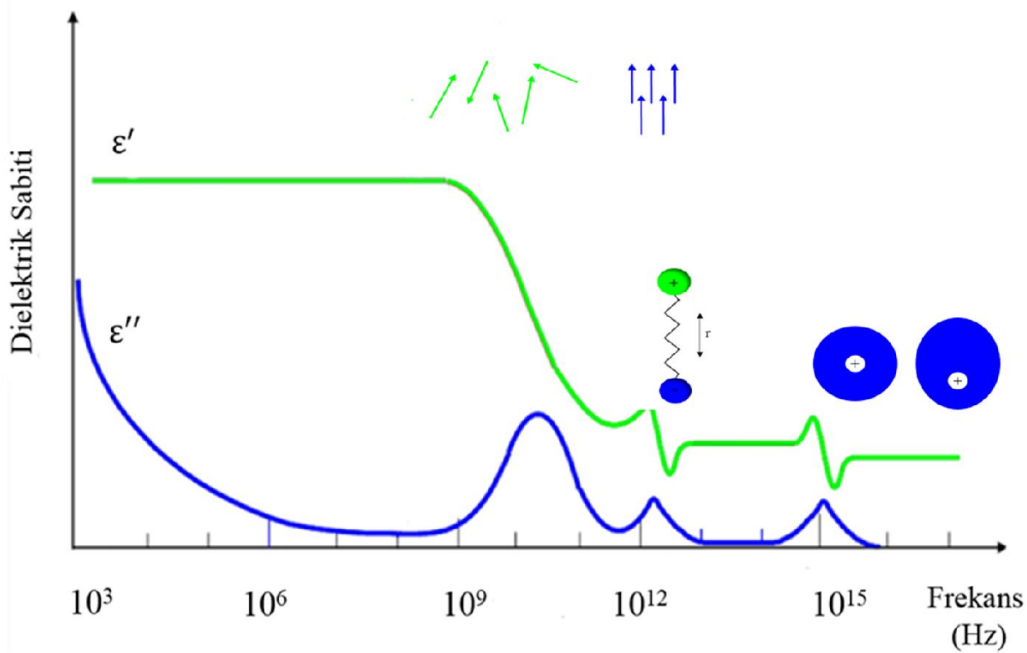
Moleküler polarizasyon; bazı malzemeler yapılarında kalıcı dipoller içerirler ve malzemeye elektrik alan uygulandığında Şekil 2.6' da gösterildiği gibi uygulanan

alan doğrultusunda yönlenirler. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında dipoller yönelmiş şekilde kalarak polarizasyona neden olurlar. Kalıcı dipoller su ve asimetrik birimler içeren organik polimerler gibi asimetrik moleküllerde bulunmaktadır (Nussbaum, 1967). Simetri merkezi içermeyen bazı seramik yapılarda dipol olarak davranır. Bu tür polarizasyon, yapılarında doğal dipoller içeren malzemelerin yanında, yapılarında kusurlar içeren kristalin seramik malzemelerde de meydana gelir (Mergen, 2010).



Şekil 2.6 : Moleküler polarizasyon.

Şekil 2.7’ de dielektrik sabitinin frekansla değişimi gösterilmektedir. Burada dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının gösterdiği davranış, dielektrik kayıp faktörü ile ilişkilendirilebilir. Şekilden görüldüğü üzere, her bir polarizasyon mekanizmasının, kendi karakteristik rezonans frekansı aşıldığında, dielektrik sabiti üzerinde farklı etkileri söz konusudur. Bunun yanında polarizasyon mekanizmalarının her biri, kendi rezonans frekansına yakın frekanslarda, dielektrik kaybına ($\tan\delta$) neden olmaktadır (Nussbaum, 1967).



Şekil 2.7 : Dielektrik sabitinin frekansa bağımlılığı (Callister, 2000).

Bir malzemeye dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahipse bu etki malzemenin dielektrik özellikleri ile açıklanır. Malzemenin polarizasyon derecesi dielektrik özellikleri etkileyen en önemli parametredir. Dielektrik malzemelerin özellikleri yaygın olarak dielektrik sabiti (ϵ_r), dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) ve rezonans frekans sıcaklık katsayısı (τ_f) gibi terimlerle ifade edilmektedir. Çok çeşitli uygulama alanına sahip dielektrik malzemelerin bu özelliklerinin, cihazların tasarımı ve performansı açısından istenilen değerlere sahip olması gerekmektedir.

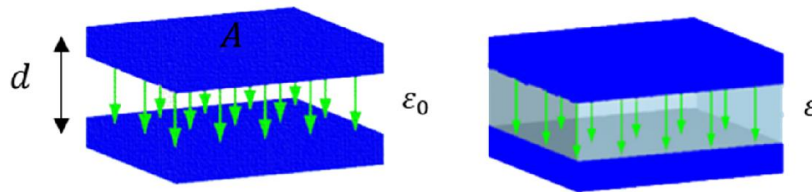
2.1.1 Dielektrik sabiti

Bir malzemenin polarizasyon derecesi veya üzerinde yük depolayabilme kapasitesi dielektrik sabiti (ϵ) ile ifade edilmektedir (Harrop, 1972). Dielektrik sabiti, gerçekte malzemenin bağıl geçirgenliği (ϵ_r) ve vakum geçirgenliği (ϵ_0) olmak üzere iki bileşenden oluşur.

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (2.3)$$

Vakum geçirgenliği (ϵ_0) sabit bir değer olduğundan ($\epsilon_0 = : 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), malzemelerin dielektrik özellikleri kullanım kolaylığı açısından yaygın olarak bağıl geçirgenlikleri (ϵ_r) ile ifade edilmektedir.

Bağıl geçirgenlik, malzemenin elektrik alan üzerinde ki etkisini tanımlamaktadır. Diğer bir ifadeyle iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktar olup aynı zamanda zıt yükleri birbirinden ayırabilme gücünün bir ölçüsüdür (Harrop, 1972).



Şekil 2.8 : Paralel plakalı kapasitör (Callister, 2000).

Dielektrik sabiti ve bağıl geçirgenlik tanımının daha iyi anlaşılması adına Şekil 2.8’ de gösterilen paralel plakalı bir kapasitör göz önüne alınabilir. Yüzey alanı, A olan ve birbirinden d mesafesiyle ayrılmış metal levhalara sahip basit bir paralel plakalı kapasitörün ilk durumda levhaları arasındaki boşluğun vakum olduğu düşünülür ise

levhalara V gerilimi uygulandığında, bir levha $+q$ net yüküne, diğeri ise $-q$ net yüküne sahip olacaktır. Bunun sonucunda kapasitörün sığası, C , toplam yükün uygulanan gerilime oranı şeklinde ifade edilir ve birimi coulomb/volt' dur. Bunun yanında sığa terimi dielektrik malzemelerin dielektrik sabiti ile de ilişkilendirilebilir.

$$C = \frac{q}{V} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

İkinci durumda ise kapasitörün levhaları arasına bir dielektrik malzeme konularak aynı işlemler gerçekleştirilir ise bu durumda kapasitörün sığası, C' , ilk durumdan farklı olacaktır. Sonuç olarak malzemenin bağlı geçirgenliği, her iki durumda elde edilen kapasitör sığalarının oranı şeklinde ifade edilebilir.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C'} \quad (2.5)$$

Dielektrik malzemelerin polarizasyonu doğru akım (D.C.) veya alternatif akım (A.C.) altında gerçekleşebilir. Eğer malzemenin polarizasyonu alternatif akım (A.C.) altında gerçekleşiyor ise dielektrik sabiti, ϵ_r , genelde gerçel ve sanal kısımdan oluşan bir karmaşık sayı ile aşağıdaki denkleme göre ifade edilir (Akhtaruzzaman, 1989).

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.6)$$

Burada ϵ' dielektrik sabitinin gerçel kısmını, ϵ'' ise sanal kısmını ifade etmektedir. Dielektrik sabitinin gerçel kısmı dielektrik maddenin polarizasyon miktarının bir ölçüsüdür ve elektrik enerjisini depolayabilme özelliği yani kapasitesini simgeler. Dielektrik sabitinin sanal kısmı ise elektromanyetik enerjinin soğrulması ve dağılım yolu ile ısı enerjisine çevrilmesi olarak ifade edilmektedir.

2.1.2 Dielektrik kayıp faktörü

Malzemelerin dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) bir önceki bölümde bahsedilen ve dielektrik sabitini ifade eden karmaşık sayının sanal kısmının (ϵ'') gerçel kısmına (ϵ') oranı ile ifade edilmektedir.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$

Dielektrik kayıp faktörü malzemede elektriksel iletkenlik, dielektrik durulma, dielektrik rezonans, gibi lineer olmayan fiziksel mekanizmalar yüzünden elektrik enerjisinde meydana gelen kayıpları ifade etmektedir (Burtfoot, 1967). Bu kayıplar yüksek gerilimde veya yüksek frekansta önemli sayılabilecek bir ısı kaynak gibi davranmaktadır. Bu durum dielektrik malzemenin bu şartlarda daha fazla ısı zorlanmasına neden olmakta ve özelliklerinin değişmesine etki etmektedir (Kuşlu, 2002). Bu nedenle dielektrik malzemeler seçilirken kayıp faktörünün mümkün olduğu kadar küçük olması gerekmektedir. Ayrıca dielektrik kayıp faktörünün çalışma koşulları altında nasıl bir değişim gösterdiğinin bilinmesi de ayrı bir öneme sahiptir.

Dielektrik kayıp faktörü kullanım kolaylığı açısından çoğunlukla malzemenin Q değeri katsayısı ($Q = 1/\tan\delta$) ile ifade edilmektedir. Malzemelerin kayıp faktörleri frekans değerleri ile doğrudan ilişkili olduğundan mikrodalga dielektrik malzemelerin kayıp faktörleri $Q \cdot f$ (frekans) şeklinde de ifade edilebilir.

2.1.3 Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı

Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı (τ_k) ve dielektrik malzemelerin rezonans frekans sıcaklık katsayısı, (τ_f) dielektrik malzemelerin termal stabilitesini ifade eden bir terimdir. Dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı diğer bir ifadeyle dielektrik sabitinin sıcaklıkla ne ölçüde değiştiğini göstermektedir. Bu değer aşağıdaki denkleme göre belirlenmektedir.

$$\tau_k = \frac{\varepsilon_{T_2} - \varepsilon_{T_1}}{\varepsilon_{T_1}(T_2 - T_1)} \quad (2.8)$$

Burada ε_{T_1} ve ε_{T_2} sırasıyla T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki malzemenin dielektrik sabiti değerleridir.

Malzemenin rezonans frekansının veya dielektrik sabitinin sıcaklıkla ne ölçüde değişim gösterdiği farklı mikrodalga uygulamalar için kritik olup bu ikisi arasındaki ilişki aşağıdaki denkleme göre ifade edilmektedir (Kajfezz, 1998).

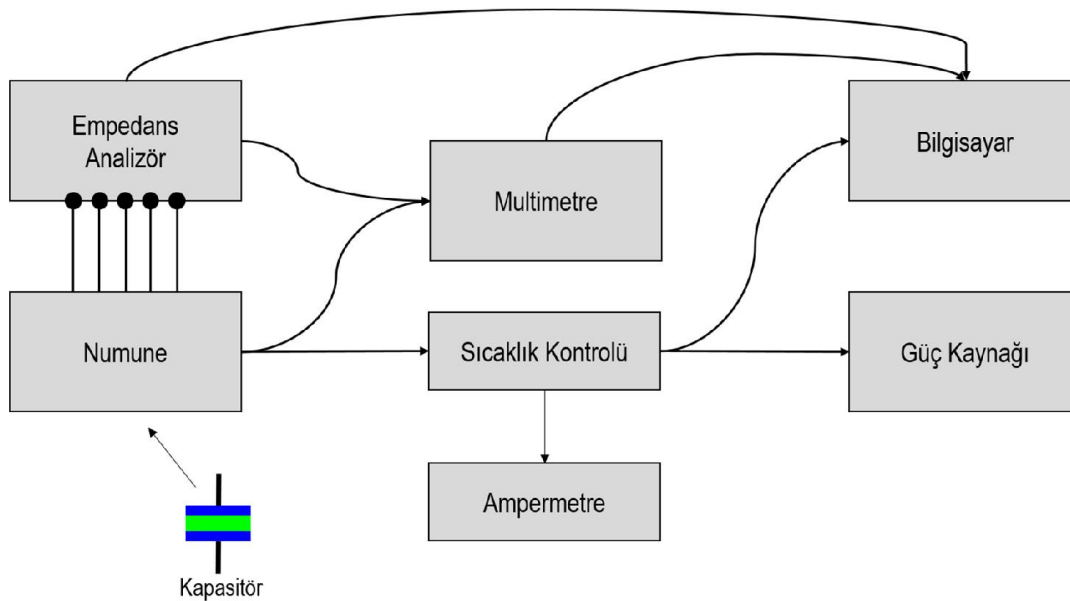
$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_k}{2} \quad (2.9)$$

Burada α_L malzemenin ısı genleşme katsayısıdır.

Mikrodalga cihazlarda τ_f değerinin mümkün olduğu kadar sıfıra yakın olması istenmektedir. Pratik olarak τ_f değerinin (-40°C) - (100°C) sıcaklık aralığında 10 ppm/°C' den daha düşük olması gerekir (Mergen, 2010).

2.2 Dielektrik Spektroskopisi

Dielektrik spektroskopisi (empedans spektroskopisi), diğer bir ifadeyle elektrokimyasal empedans spektroskopisi malzemelerin dielektrik özelliklerini frekansın bir fonksiyonu olarak belirlemeye yarayan bir ölçüm tekniğidir. Dielektrik spektroskopisi tekniği ile malzemelerin dielektrik özellikleri 10^{-6} - 10^{12} Hz gibi geniş bir frekans aralığında incelenebilmektedir (Kremer, 2002). Bu ölçüm tekniğinin temel prensibi, malzemelerin elektriksel dipol momentlerinin elektrik alan ile etkileşimi sonucu malzemeye ait iletkenlik, kapasitans, empedans, indüktans ve admitans gibi değerlerin hesaplanması olup; bununla birlikte malzemedeki polarizasyon, elektriksel iletkenlik, dipol davranışları, dielektrik relaksasyon ve faz geçişleri gibi birçok mekanizma hakkında da bilgi edinilmesine olanak sağlamaktadır (Kremer, 2002).



Şekil 2.9 : Dielektrik spektroskopisi tekniği ölçüm düzeneğinin şematik olarak gösterimi (Bayrak, 2005).

Şekil 2.9' da genel bir dielektrik spektroskopisine ait ölçüm düzeneği gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere Belir bir aralıkta ki frekans değerlerinde kapasitans ve iletkenlik değerlerinin okunup, bilgisayara aktarmasıyla datalar elde edilmektedir. Daha sonra ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan kompleks

dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımları alternatif ve doğru akım koşulları altında incelenebilmektedir. Dielektrik spektroskopisi tekniğinde numune ve numuneye uygulanan elektriksel uyarıcı biçimi farklılıklar gösterebilir. Ancak, yaygın olarak kullanılan kapasitör formundaki numunenin yüzeyine tek frekanslı voltaj veya akım uygulamansı ile frekansta ortaya çıkan akımın faz değişiminin ve genliğinin gerçel ve sanal kısımlarının değerlendirilerek direncin hesaplanmasına dayanmaktadır. Aşağıda dielektrik spektroskopisi ile malzemeye ait dielektrik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan denklemler gösterilmiştir.

$$\varepsilon(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) + j\varepsilon''(\omega, T) \quad (2.10)$$

Dielektrik sabiti gerçel ve sanal kısım olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Denklem 2.10' a göre ω ($2\pi f$) açısal frekans değeri; T ise sıcaklık değeridir.

$$C(\omega, T) = \frac{\varepsilon_0 A \varepsilon'(\omega, T)}{d} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11'de yer alan d kalınlık, C kapasitans ve A numuneye ait yüzey alanı değerleridir.

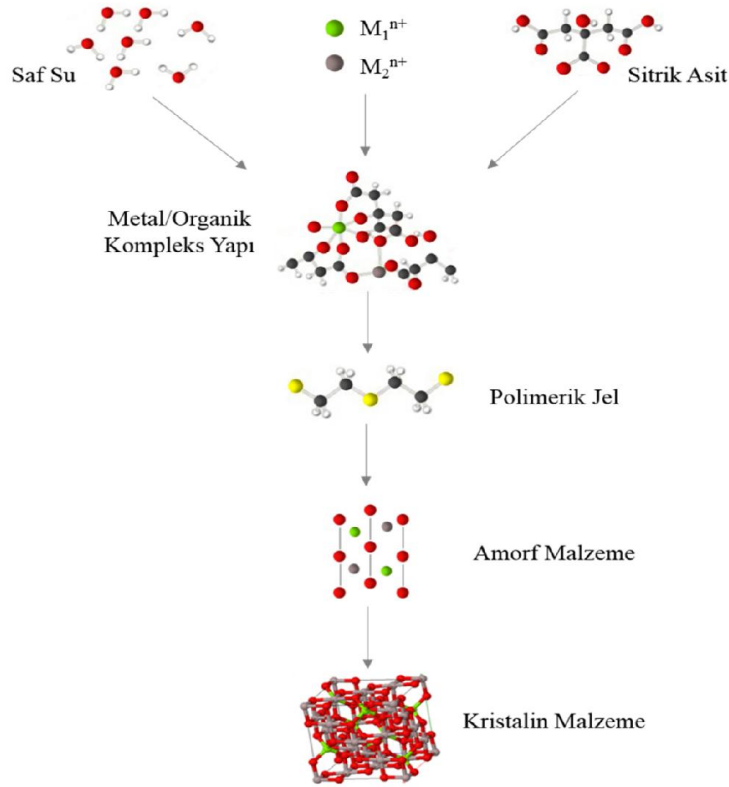
$$\sigma(\omega, T) = \frac{2\pi d \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega, T)}{A} \quad (2.12)$$

Denklem 2.12'de ki σ terimi iletkenlik değeridir.

2.3 Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi

Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi sol-jel benzeri yöntemler arasında en kolay ve kullanışlı olan yöntemlerden birisidir. Amerikalı araştırmacı *Maggio Pechini* tarafından keşfedilen ve 1967 yılında patenti alınan "Pechini Yöntemi" kapasitör üretiminde kullanılan kurşun ve toprak alkali metallerinin titanat ve niyobat bileşiklerinin ince film ve toz halinde elde edilmesi için geliştirilen bir üretim tekniği olup kolaylık, düşük maliyet, düşük sıcaklık ve esnek çalışma şartları gibi özelliklere sahip olduğundan diğer yöntemlere göre oldukça avantajlı bir yöntemdir (Pechini, 1967). Bu sayede ferroelektrik, süperiletken, ferromanyetik, elektrot, katalitik ve yakıt hücresi gibi fonksiyonel oksit seramiklerin üretiminde yaygın olarak

kullanılmaktadır (Sakka, 2005). Şekil 2.10' da Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



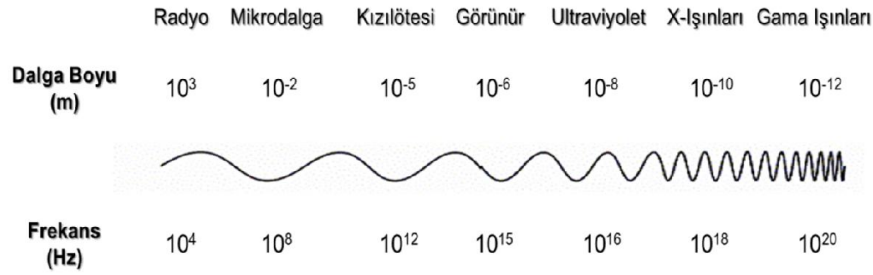
Şekil 2.10 : Polimerik Jel (Pechini) Yönteminin şematik gösterimi (Sakka, 2005).

Bu yöntemin genel prensibi, istenilen malzemelerin tuzlarının saf su veya alkol ile çözüldükten sonra stokiyometrik oranda karıştırılıp sitrik asit gibi fonksiyonel organik asitlerin metal iyonları ile çözelti içerisinde organik bir kompleks yapı oluşturarak jelleşmenin sağlanması temeline dayanmaktadır.

Daha sonra bu yapının çeşitli ısı işlem basamaklarına tabi tutulmasıyla homojen ve nano boyutta çok bileşenli oksit seramik tozlarının sentezi gerçekleşmektedir.

3. MİKRODALGA DİELEKTRİK SERAMİKLER

Mikrodalga iletişim teknolojisinin ilerlemesiyle, mikrodalga cihazlarda kullanılan dielektrik malzemelerin önemi de giderek artmaktadır. Mikrodalga dielektrik malzemeler cep telefonlarından küresel konumlandırma sistemlerine, uydu haberleşme sistemlerinden askeri arama radarlarına kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu cihazlar belirli bir frekans aralığında çalışmakta olup *mikrodalga bölge* Şekil 3.1’ de görülen elektromanyetik spektrumda dalga boyları 1 mm ile 1 m arasında değişen elektromanyetik dalgalar veya bu dalga boylarına karşılık gelen 0,3 GHz ile 300 GHz frekans değerleri arasında kalan kısım olarak tanımlanmaktadır (Sebastian, 2008).



Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum (Uoregon, 2013)

Seramik malzemeler dielektrik özellikleri sayesinde mikrodalga dielektrik uygulamalarında çoğunlukla tercih edilen malzeme grubudur. Özellikle dielektrik oksit seramiklerinin mikrodalga cihazlarda kullanımıyla beraber bu cihazlarda bulunan filtre, osilatör ve anten bileşenlerinin boyutlarının ve maliyetlerinin azalması, mikrodalga iletişim sektöründe devrim yaratmıştır (Sebastian, 2008). Şekil 3.2’ de çeşitli mikrodalga dielektrik seramiklerinin resimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Çeşitli mikrodalga dielektrik seramiklerinin resimleri (Trans-Tech, 2013).

Mikrodalga dielektrik uygulamalarda seramik malzemelerin kullanımı 1960' lı yıllarda Cohen (1968) tarafından gerçekleştirilen çalışmada TiO₂ seramiklerinin dielektrik rezonatör malzemesi olarak kullanılabileceği fikri ile başlamıştır. Ancak TiO₂ seramiklerinin yüksek rezonans frekans sıcaklık katsayısı (+450 ppm/°C) değerlerine sahip olması, bu malzeme grubunun endüstriyel uygulamalarda kullanımını sınırlandırmıştır (Sebastian, 2008). 1970' li yılların başında ise ilk kez istenilen sıcaklık stabilitesi değerlerine ve düşük dielektrik kayıplara sahip baryum tetratitanat (BaTi₄O₉) Masse ve diğ. (1971) tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra, Bell Laboratuvarları tarafından geliştirilmiş baryum nanotitanat (Ba₂Ti₉O₂₀) rapor edilmiştir (Plourde, 1975). Mikrodalga uygulamalarında bir sonraki önemli gelişme ise, Japon Murata Manufacturing şirketi tarafından (Zr,Sn)TiO₄ dielektrik oksit seramiklerinin geliştirilmesidir. Murata Manufacturing şirketi tarafından çeşitli kompozisyonlar geliştirilmiş olup, bunun sayesinde bu malzemelerin rezonans frekans sıcaklık katsayıları +10 ile -10 ppm/°C arasında ayarlanabilmiştir (Wakino, 1977). 1970' li yıllarda MgTiO₃-CaTiO₃, (Zr,Sn)TiO₄ ve Ba₂Ti₉O₂₀ gibi seramik malzemeler çoğu araştırmacı tarafından ilgi gören malzeme grupları olmuştur (Freer, 2008). Çizelge 3.1' de 1980'li yıllara kadar üretilmiş olan bazı dielektrik oksit seramiklerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : 1980' li yıllara kadar üretilen mikrodalga dielektrik seramikleri ve özellikleri (Freer, 2008).

	ϵ_r	Q•f (GHz)	τ_f (ppm/°C)
Ba₂Ti₉O₂₀	40	36,000	+2
(Zr,Sn)TiO₄	34-37	36,000	~20
(Sc,Ca){(Li,Nb)Ti}O₃	36-46	38,000	+30 - 70
BaTi₄O₉	38	34,000	+15
(Ca,Sr)(Ba,Zr)O₃	29-32	27,500	±50

Farklı dielektrik özelliklere sahip malzemelerin karışımı ile istenilen dielektrik özelliklere sahip yeni malzemelerin elde edilmesi mümkündür. Örneğin MgTiO₃ ($\epsilon_r \sim 17$, $\tau_f = -45$ ppm/°C) ve CaTiO₃ ($\epsilon_r \sim 170$, $\tau_f = +800$ ppm/°C) seramiklerinin 95:5 (MgTiO₃:CaTiO₃) molar orana sahip olacak şekilde karışımı ile rezonans frekans sıcaklık katsayıları sıfıra yakın ve $\epsilon_r \sim 21$ değerlerinde dielektrik malzemeler üretilmektedir (Freer, 2008). Bu özellik literatürde uzun bir süredir bilinmekte

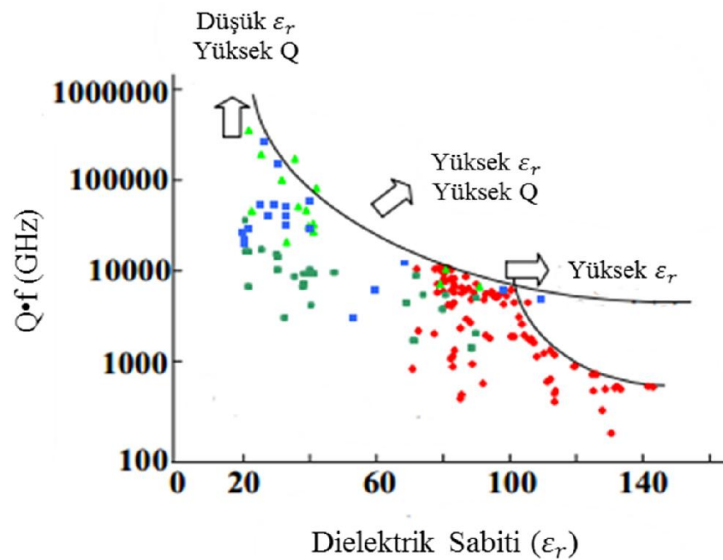
olup üretilecek malzemelerin dielektrik özelliklerini tahmin etmek açısından aşağıdaki gibi çeşitli ampirik denklemlerden faydalanılabilir.

$$\log \varepsilon' = (1-x) \log \varepsilon_1 + x \log \varepsilon_2 \quad (3.1)$$

Burada ε_1 ve ε_2 farklı malzemelerin dielektrik sabitlerini, $(1-x)$ ve x molar hacimlerini ε' ise bu malzemelerin karışımı sonucu elde edilen malzemenin dielektrik sabiti değerini ifade etmektedir. Bu ilişki *Liechtenecker Logaritmik Kuralı* ile adlandırılmaktadır (Cho, 2005).

İlerleyen yıllarda ise mikrodalga iletişim teknolojisinin gelişimine paralel olarak, uygun üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve çok çeşitli kompozisyonlar üzerine gerçekleştirilen araştırmalarla beraber rezonans frekans sıcaklık katsayıları sıfıra yakın ve düşük dielektrik kayıplara sahip birçok mikrodalga dielektrik oksit seramikleri üretilmiştir.

Literatürde dielektrik sabitleri $\varepsilon_r=3,9-838$ değerleri arasında değişen çok çeşitli kompozisyonlara sahip mikrodalga dielektrik seramiklere rastlamak mümkündür. Bununla birlikte, kullanılabilir uygun özelliklere sahip malzeme sayısı ise oldukça düşüktür. Bu nedenle, kullanılmaya uygun yeni malzemelerin geliştirilebilmesi için çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Günümüzde mikrodalga dielektrik seramikleri araştırma ve geliştirme adı altında yapılan çalışmaları Şekil 3.3' de görüldüğü gibi üç farklı gruba ayırmak mümkündür (Ohsato, 2006).



Şekil 3.3 : Mikrodalga dielektrik seramikleri araştırma ve geliştirme adı altında yapılan çalışmaların gruplandırılması (Ohsato, 2006).

Birinci grup olarak nitelendirilen yüksek dielektrik katsayısına sahip malzemeler ($\epsilon_r \geq 50$) genellikle cep telefonları gibi minyatürizasyonun ön planda olduğu mikrodalga cihazlar için geliştirilmektedir. $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ (R=Sm, Nd, Gd, Pr, La) seramikleri 70-100 arasında değişen dielektrik sabitleri, sahip oldukları $Q \cdot f > 2000$ GHz ve düşük τ_f değerleriyle bu gruba ait en önemli malzeme gruplarından birisidir (Ohsato, 2004). Bunun yanında Bi_2O_3 -ZnO- Nb_2O_5 sistemine ait BZN seramikleri mikrodalga dielektrik özellikleri sayesinde son yıllarda ilgi gören malzeme grupları arasına girmiştir. BZN sisteminde yer alan en önemli iki bileşim $Bi_{1,5}Zn_{1,0}Nb_{1,5}O_7$ ($\epsilon_r \sim 150$, $\tau_f = -400$ ppm/K) ve $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ ($\epsilon_r \sim 80$, $\tau_f = +150$ ppm/K) dielektrik seramikleridir (Valant, 2000; Du, 2002).

Dielektrik sabitleri $\epsilon_r = 25-50$ arasında bulunan ve yüksek Q değerlerine sahip malzemeler ise ikinci grup olarak nitelendirilmektedir. Bu gruba ait malzemeler genellikle uydu haberleşme ve cep telefonu baz istasyonlarında sinyal/gürültü oranlarını iyileştirmede etkin rol oynayan mikrodalga dielektrik oksit seramiklerini içermektedir. Çizelge 3.2’ de bu gruba ait rezonans frekans sıcaklık katsayıları sıfıra yakın ($\tau_f \sim 0$) çeşitli mikrodalga dielektrik seramikleri ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Yüksek dielektrik katsayısı ve Q değerlerine sahip çeşitli mikrodalga seramikleri ve dielektrik özellikleri.

	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	Referans
BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃	24	250000-30000	
BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃	29	150000	
Ba(Co,Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O₃	34	90000	Reaney ve Iddles, 2006
ZrTi₂O₆ - ZnNb₂O₆	44	40000-48000	
SrTiO₃ - LaAlO₃	39	60000	
CaTiO₃ - NdAlO₃	45	48000	
Ba₄(Sm,Nd)_{9,33}Ti₁₈O₅₄	81,5	11000	Ohsato, 1995

Son grup ise düşük dielektrik sabiti ($\epsilon_r \leq 25$) ve yüksek Q değerlerine sahip malzemelerdir. Bu gruba ait malzemeler yüksek frekansta çalışan mikrodalga anten devre elemanları ve füze takip sistemi gibi uygulamaların yanında mikrodalga devrelerde substrat malzemesi olarak da tercih edilmektedir (Surendaran, 2005). Düşük dielektrik katsayısına ve yüksek Q değerlerine sahip malzeme grupları genellikle yüksek bağ kuvvetlerine diğer bir ifadeyle kovalent bağ karakteristikleri

fazla olan $MgSi_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ ve $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ gibi silikat ve alüminat seramiklerini içermektedir (Ohsato, 2006). Bu tür malzemelerde; yüksek bağ kuvvetleri diğer bir ifadeyle anyon ve katyonların kristal yapıdaki konumları yüzünden oluşması muhtemel elektriksel dipollerin hareket kabiliyetinin ve hareket edeceği alanın az olması, malzemelerin polarizasyon kabiliyetini az olmasına ve sonuç olarak dielektrik sabiti değerlerinin düşük olmasına yol açmaktadır (Ohsato, 2006). Çizelge 3.3’ de düşük dielektrik katsayısı ve yüksek Q değerlerine sahip çeşitli mikrodalga seramikleri ve dielektrik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Düşük dielektrik katsayısı ve yüksek Q değerlerine sahip çeşitli mikrodalga seramikleri ve dielektrik özellikleri.

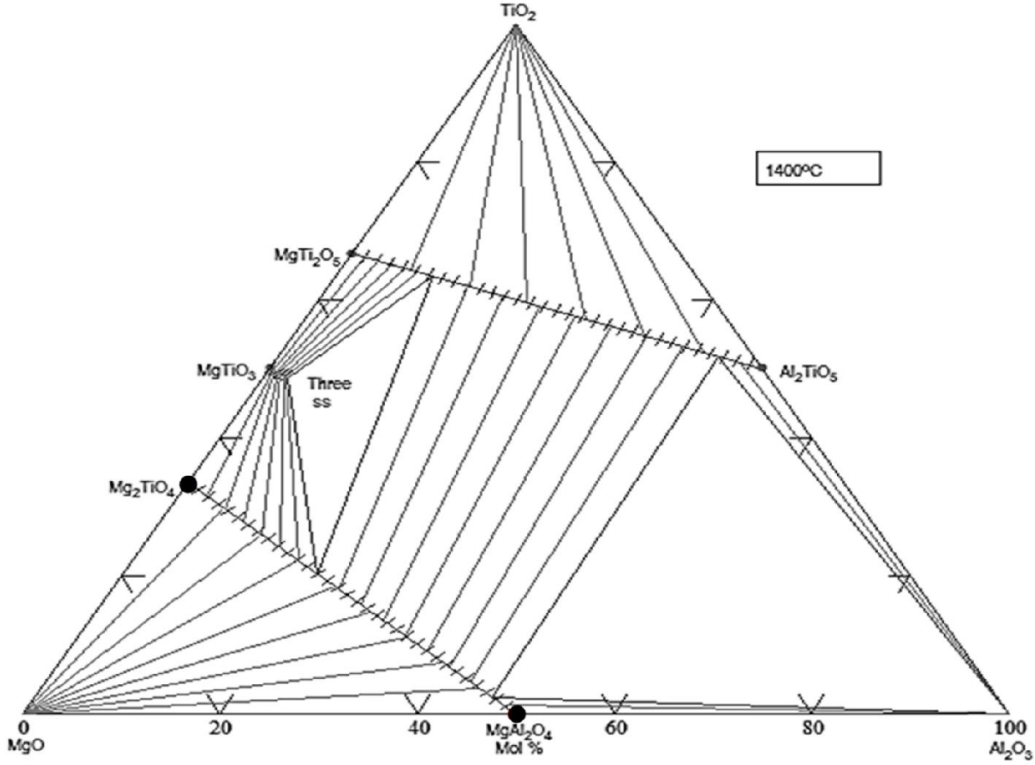
	ϵ_r	Q•f (GHz)	τ_f (ppm/°C)	Referans
Mg₂Al₄Si₅O₁₈	6,2	40000	-25	Wu, 2000
MgSi₂O₄	6,8	270000	-67	Andou, 2002
MgAl₂O₄	8,5	105000	-63	Mori, 2006
Y₂Ba(Cu_{1/4}Zn_{3/4})O₅	15,4	220000	-65	Ogawa, 2003
Al₂O₃-TiO₂	12,4	170000	0	Miyauchi, 2006
0,89Zn₂SiO₄ - 0,11TiO₂	9,06	118000	1,31	Guo, 2006
0,76MgSi₂O₄ - 0,24TiO₂	11	85000	0	Tsunooka, 2003

Mikrodalga dielektrik oksit seramiklerinin özellikleri, başlangıç malzemesinin saflığı, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, şekillendirme yöntemi, sinterleme sıcaklıkları ve süreleri gibi parametrelere bağlıdır. Bu yüzden malzemelerin sentezinin uygun üretim yöntemleri ve koşulları altında gerçekleşmesi son derece önemlidir. Ayrıca istenilen dielektrik özelliklere ulaşılması, dielektrik malzemelere farklı katkıların ilavesi, kristal yapıda farklı atom konumlarında stokiyometrik olmayan bir yapının oluşturulması ve katı eriyik oluşumu gibi çeşitli kimyasal yöntemler ile uygun malzeme kompozisyonlarının elde edilmesi sayesinde mümkündür (Freer, 2008; Sebastian 2008).

3.1 Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO₄ (MAT) Dielektrik Seramikleri

MAT seramikleri Şekil 3.4’ de görülen MgO-Al₂O₃-TiO₂ sisteminde bulunan magnezyum alüminat (MgAl₂O₄) ve magnezyum titanat (Mg₂TiO₄) bileşikleri arasında oluşan katı eriyik sistemini temsil etmektedir.

MgO-Al₂O₃-TiO₂ sisteminde bulunan bileşikler sahip oldukları dielektrik özellikleri sayesinde dielektrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta olup neredeyse sistemde bulunan bileşiklerin tümü endüstriyel anlamda üretilmektedir.



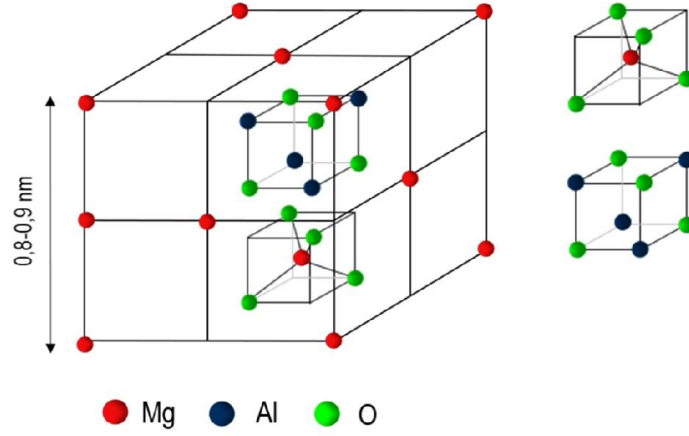
Şekil 3.4 : MgO-Al₂O₃-TiO₂ sistemine ait faz diyagramı (Levin ve McMurdie, 1967).

Çizelge 3.4' de TCI Ceramics tarafından üretimi gerçekleştirilen MgO-Al₂O₃-TiO₂ sisteminde bulunan dielektrik malzemeler ve özellikleri verilmiştir (TCI Ceramics, 2013).

Çizelge 3.4 : MgO-Al₂O₃-TiO₂ sisteminde bulunan mikrodalga dielektrik malzemeler ve özellikleri (TCI Ceramics, 2013).

	ϵ_r	$\tan\delta$ ($\times 10^{-4}$)	τ_k (ppm/°C)	Termal genleşme katsayısı (ppm/°C)	Termal iletkenlik (cal/(sec)(cm)(°C)) $\times 10^3$
Al₂O₃	9,5	≤ 2	+115	6	45
MgO	10	≤ 2	+100	7,5	25
TiO₂	100	≤ 10	-600	7,5	10
MgAl₂O₄	9	≤ 2	+100	7	33
Mg₂TiO₄	13	≤ 2	+120	8	10
MgTiO₃	16	≤ 2	+120	7,5	10

MgAl₂O₄ bileşiği Fd-3m uzay grubuna ait kübik spinel yapıya sahiptir. Şekil 3.5’ de verilen MgAl₂O₄ bileşiğine ait spinel yapıda, yeşil renkte görülen Mg²⁺ iyonları tetrahedral boşluklarda konumlanırken, mavi renkte görülen Al³⁺ iyonları ise oktahedral boşluklarda yer almaktadır. Yapının kafes parametresi 8,080 Å’ dır (Jmol).



Şekil 3.5 : MgAl₂O₄ spinel yapısı (Jmol).

Benzer şekilde Fd-3m uzay grubuna ait kübik spinel yapıya sahip Mg₂TiO₄ bileşiğinde ise yapıda bulunan Ti⁴⁺ iyonları oktahedral boşluklarda konumlanırken, Mg²⁺ iyonlarının yarısı oktahedral, diğer yarısı ise tetrahedral boşluklarda yer almaktadır. Bu yüzden literatürde bu yapı ters spinel olarak isimlendirilmektedir. Yapının kafes parametresi 8,469 Å’ dır (Jmol).

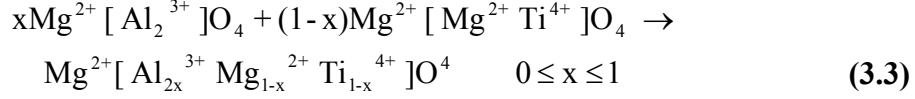
Aynı şekilde spinel yapıya sahip MAT seramiklerinde ise aşağıdaki denkleme göre yapıdaki yük dengesinin sağlanması adına, oktahedral boşluklarda bulunan Al³⁺ iyonlarının yerine hem Mg²⁺ hem de Ti⁴⁺ atomları gelmektedir (Naghizade, 2011).



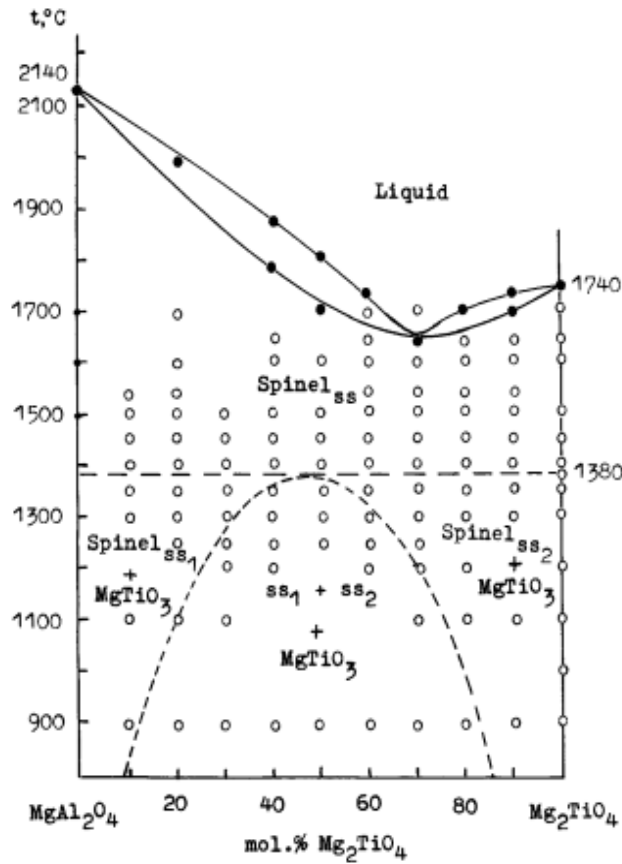
Spinel yapısına sahip malzemeler yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal kararlılıkları, iyi termal şok dirençleri ve mukavemetleri sayesinde mühendislik uygulamaları açısından ilgi gören malzeme grupları arasındadır (Kumar, 2009). Ayrıca MAT seramikleri düşük dielektrik kayıpları ve dielektrik sabiti değerlerinin kimyasal kompozisyon değişimi ile kolaylıkla kontrol edilebilmesi sayesinde, mikrodalga uygulamalar için de potansiyele sahip malzemelerden birisidir (Negas, 1991).

MgAl₂O₄ - Mg₂TiO₄ bileşikleri arasındaki faz ilişkileri ve bunlar arasında oluşan katı eriyik oluşum mekanizması ilk kez Petrova ve diğ. (1997) tarafından incelenmiştir.

Öncelikle sentezledikleri $MgAl_2O_4$ ve Mg_2TiO_4 bileşiklerinin karışımlarını 1350-1500°C; ardından MgO , Al_2O_3 ve TiO_2 oksitlerinden yola çıkarak hazırladıkları karışımı ise 1200-1500°C arasındaki sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutmuşlardır. Her iki durumda da 1350°C değerlerinde katı eriyik oluşumunun başladığını ve aşağıdaki denkleme göre ifade edilebileceğini belirtmişlerdir.



Petrova ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda elde ettikleri $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 sistemine ait faz diyagramı Şekil 3.6' da verilmiştir. Diyagramdan 1380°C' nin üzerinde kararlı bir faz olan spinel (ss) yapısının bu sıcaklık değerleri altında $MgAl_2O_4$ (ss₁) ve Mg_2TiO_4 (ss₂) yapılarına ayrıştığı ve bunlara ek olarak $MgTiO_3$ fazının oluştuğu görülmektedir. Ancak aynı çalışmada Petrova ve diğ. uygun ısıtma ve soğutma hızlarında tek faz spinel yapısının başarıyla üretilebileceğini ifade etmişlerdir.



Şekil 3.6 : $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 sistemine ait faz diyagramı (Petrova, 1997).

MAT seramiklerinin mikrodalga uygulamalarda kullanımı ilk kez Negas ve diğ. (1991) tarafından patenti alınan $Mg_xAl_yTi_zO_4$ kimyasal kompozisyonuna sahip dielektrik oksit seramikleri ile gündeme gelmiştir. Negas ve diğ. $Mg_xAl_yTi_zO_4$ seramiklerini oksitlerin karışımı yöntemiyle üretmişlerdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak MgO , Al_2O_3 ve TiO_2 kullanmışlar ve $1200^\circ C$ de gerçekleştirdikleri kalsinasyon işleminin ardından elde ettikleri tozları $1400^\circ C$ nin üstünde sinterlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada $Mg_xAl_yTi_zO_4$ seramiklerinin, 9,4 GHz frekans değerindeki dielektrik ölçümlerinin sonucunda, dielektrik sabitlerini $\epsilon_r=9-14$ aralığında, dielektrik kayıp faktörlerini $\tan\delta=1.5\cdot 10^{-4}$ ve rezonans frekans sıcaklık katsayılarını ise $\tau_f=57,5$ ppm/ $^\circ C$ olarak belirtmişlerdir.

Iliev ve diğ. (2007) $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ spinel seramiklerini $0,1\leq x\leq 0,6$ mol bileşim aralığında oksitlerin karışımı yöntemiyle üretmişlerdir. Ürettikleri $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ spinel seramiklerinin, 10 GHz frekans değeri altında gerçekleştirdikleri dielektrik ölçümlerinin sonucunda, dielektrik sabitlerini $\epsilon_r=6-12$ aralığında, dielektrik kayıp faktörlerini $\tan\delta=1,5-3,5\cdot 10^{-4}$ ve rezonans frekans sıcaklık katsayılarını ise $\tau_f=50-70$ ppm/ $^\circ C$ olarak belirtmişlerdir.

Bu çalışmanın ardından Iliev ve diğ. $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ spinel seramiklerinin rezonans frekans sıcaklık katsayısı değerlerini iyileştirme adına gerçekleştirdikleri çalışmada $Mg_{1+x}(Ca_yTi_{x+y})Al_{2-2x-2y}O_4$ seramiklerini $x=0,2$ ve $0,02\leq y\leq 0,08$ mol bileşim aralıklarında MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , $CaCO_3$ ve sinterleme kabiliyetini arttırmak amacıyla ağırlıkça %0,3 Bi_2O_3 oksitlerinden yola çıkarak $1400-1480^\circ C$ arasındaki sıcaklık değerlerinde katı hal reaksiyonuyla üretmişlerdir.

Gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda $Mg_{1+x}(Ca_yTi_{x+y})Al_{2-2x-2y}O_4$ spinel seramiklerinin, 10 GHz frekans değeri altında gerçekleştirdikleri dielektrik ölçümlerinin sonucunda, dielektrik sabitlerini $\epsilon_r = 10-15$ aralığında, dielektrik kayıp faktörlerini $\tan\delta = 1-1,5\cdot 10^{-4}$ ve rezonans frekans sıcaklık katsayılarını ise $\tau_f\sim 0$ olarak belirtmişlerdir. Bunun yanında kompozisyonda bulunan Ca ilavesinin miktarının artması ile spinel yapı içerisinde perovskit yapıda $CaTiO_3$ ($\epsilon_r=150$) ikincil fazının oluştuğunu ve beklenildiği gibi malzemenin dielektrik sabitlerinde artış görüldüğünü ifade etmişlerdir (Iliev ve diğ, 2007).

Literatür çalışmaları incelendiğinde $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ seramiklerinin üretiminin oksitlerden yola çıkılarak yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonuyla gerçekleştiği

görülmektedir. $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ seramiklerinin daha üstün dielektrik özelliklere sahip olacak şekilde ve daha düşük sinterlenme sıcaklıklarında üretilmesinin diğer bir yoluda kimyasal yöntemlerdir. Kimyasal yöntemlerde toz daha aktif hale getirilerek reaktifliği artırılır ve bu sayede toza daha hızlı reaksiyon kabiliyeti kazandırılır. Kimyasal yöntemler ile üretilen tozun yüksek reaksiyon hızına sahip olmasının temel nedeni toz karışımının homojenitesinin artması ve toz tane boyutunun küçük olmasıdır. Bunun sonucunda ise nihai seramik yapının elde edilebilmesi için gerekli sinterleme sıcaklığı ve süreleri düşmektedir (Lee, 1994).

Literatürde izostatik olarak şekillendirilen numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinin aksel şekillendirilmiş numunelere göre daha düşük olduğu çeşitli mikrodalga dielektrik seramikler için belirtilmiştir (Freer, 2008). Bunun yanında izostatik olarak şekillendirilmiş numunelerin ısı işlemleri esnasında boyutlarında meydana gelen değişimlerin yapıda homojen olarak dağılması ve malzemenin anizotropik özelliklerden kurtulması izostatik şekillendirme yöntemlerinin bir diğer avantajıdır.

Dielektrik oksit seramiklerin sinterlenmesi esnasındaki ısıtma soğutma hızları, çok bileşenli sistemlerde muhtelif fazların oluşma mekanizmalarını etkilemektedir (Mergen, 2010). Bu yüzden bu parametrelerin kontrolü $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ seramiklerinin üretiminde son derece önemlidir. Ayrıca istenilen dielektrik özelliklerin elde edilebilmesi için yüksek yoğunluk değerlerine sahip $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ seramiklerinin üretilmesi gerekmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar kapsamında hazırlanan MgO-Al₂O₃-TiO₂ sistemine ait Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO₄ (MAT) numuneleri Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan numunelerin soğuk izostatik pres kullanılarak şekillendirilmesinin ardından ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet Metodu ile ölçülmüştür. Numunelerin faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiş, dielektrik özellikleri ise dielektrik spektroskopi yöntemi ile belirlenmiştir.

4.1 Numunelerin Hazırlanması

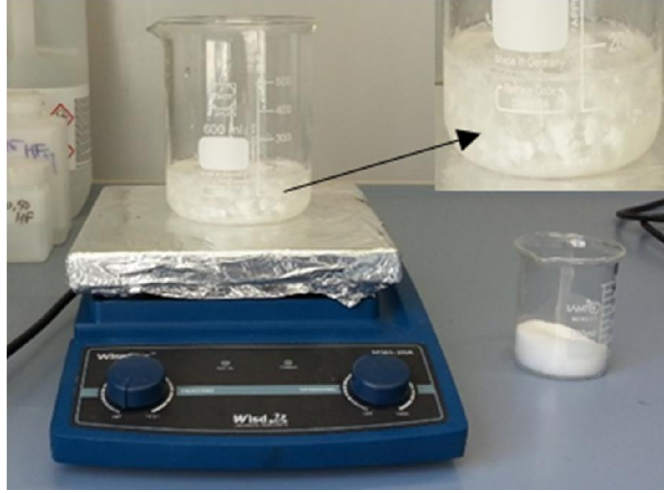
Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemeleri olarak Mg(NO₃)₂.6H₂O (%99,9 saflıkta, Merck), Al(NO₃)₂.9H₂O (%99,9 saflıkta, Merck), C₁₂H₂₈O₄Ti (%95 saflıkta, Alfa Aesar) ve Sitrik Asit kullanılmıştır. Dokuz farklı numune Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO₄ formülü gereğince 0,1≤x≤0,9 mol bileşim aralığında hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler bileşimin titanyum içeriğine göre isimlendirilmiştir. Örneğin MAT01 numunesi, Mg_{1.1}Al_{1.8}Ti_{0.1}O₄ bileşimini ifade etmektedir. Çizelge 4.1’de her bir bileşim için kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları.

Notasyon	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (gr)	Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O (gr)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti (ml)	Sitrik Asit
MAT01	14.103	33.762	1.566	
MAT02	15.385	30.010	3.132	
MAT03	16.667	26.259	4.699	
MAT04	17.949	22.508	6.265	
MAT05	19.231	18.757	7.832	39.401 g
MAT06	20.513	15.005	9.398	
MAT07	21.795	11.254	10.965	
MAT08	23.077	7.503	12.531	
MAT09	24.359	3.751	14.097	

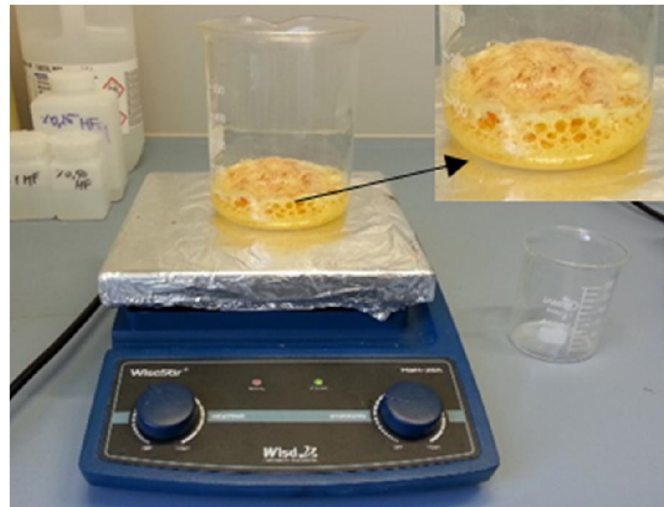
Belirlenen sitokiyometrik oranda hassas terazide (0,001 g. hassasiyette) hazırlanan kimyasalların her biri saf su ile çözülmüştür. Daha sonra ısıtıcıli karıştırıcılara konularak yaklaşık iki saat süreyle karıştırılmıştır.

Karıştırma esnasında belirli aralıklarla şelat yapıcı olarak sitrik asit ilave edilmiştir. Sitrik asitin miktarı katyon başına bir mol olarak belirlenmiştir. Sitrik asit eklendikten sonraki süreçte numunelerin ısıtıcıli karıştırıcıdaki görünüşleri Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Isıtıcıli karıştırıcıdaki numunelerin görünümü.

Sitrik asit ilavesi ile birlikte metal iyonları ile sitrik asit arasında organik bir kompleks ağ oluşumunun başlaması sonucu çözeltinin viskozitesi artmıştır. Çözeltide bulunan su sürekli karıştırma ve ısıtma ile uzaklaştırılmıştır. Bunun akabinde gerçekleşen ani yanma reaksiyonunun ardından numuneler Şekil 4.2' de ki gibi görünmektedirler. Bu aşama bileşiklerin ön oluşum aşamasıdır.



Şekil 4.2 : Ani yanma reaksiyonu sonrası numunelerin görünümü.

Bu aşamadan sonra beherdeki numunenin etüvde kurutulmasına devam edilmiştir. Numuneler yaklaşık 16 saat süreyle 150°C de etüvde kalmıştır. Bu esnada numune içerdiği organiklerin ve kristal suyunun uzaklaşması sonucu kabarmaktadır. Yaklaşık 16 saatlik süreç sonrasında etüv içindeki numuneler Şekil 4.3' de ki görünüme sahiptirler.



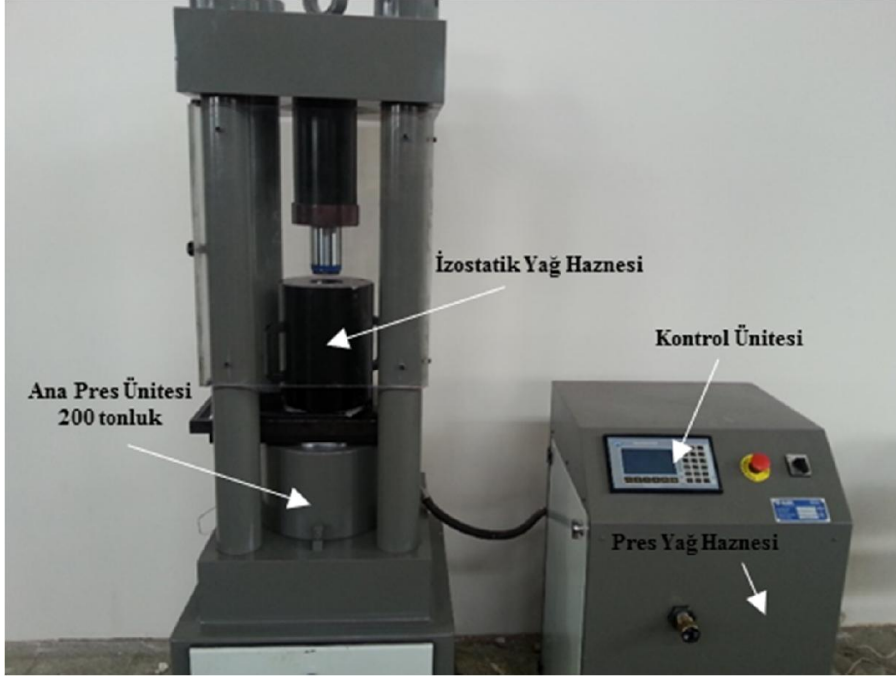
Şekil 4.3 : Etüv sonrası numunelerin görünümü.

Etüvden alınan numuneler bir miktar öğütüldükten sonra porselen krozeye alınıp numunelerin kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi 800°C de yaklaşık 6 saat süreyle uygulanmıştır. Kalsinasyon öncesi ve sonrası numunelerin görünümü Şekil 4.4' de verilmiştir.



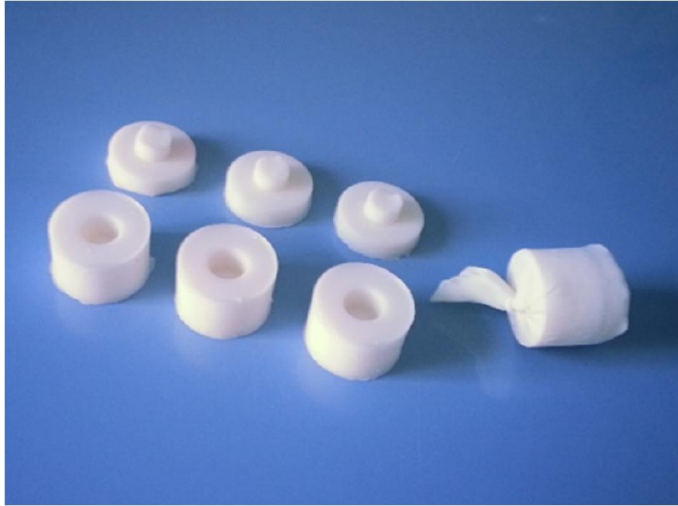
Şekil 4.4 : Kalsinasyon sonrası numunelerin görünümü.

Kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş numuneler, Şekil 4.5' de görülen soğuk izostatik pres kullanılarak 400 MPa altında şekillendirilmiştir.



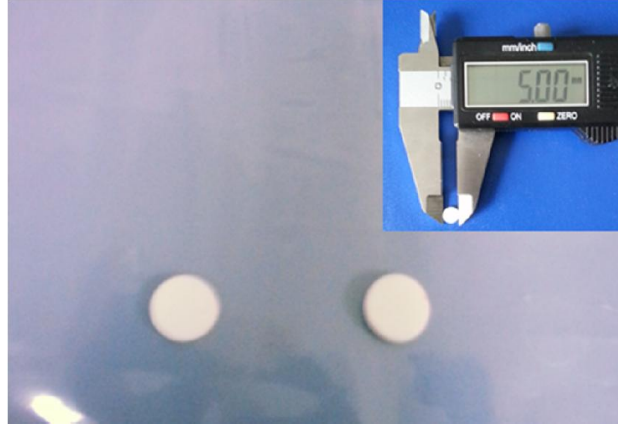
Şekil 4.5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan soğuk izostatik pres.

Soğuk izostatik preslemede, kalsinasyon işlemi sonrası toz halindeki numuneler Şekil 4.6’da görülen silikon kalıplar içine doldurulduktan sonra içinde sıvı bulunan basınçlı bir haznede tutularak homojen yapıya dönüştürülmüştür.



Şekil 4.6 : Deneysel çalışmalarda kullanılan silikon kalıpların görünümü.

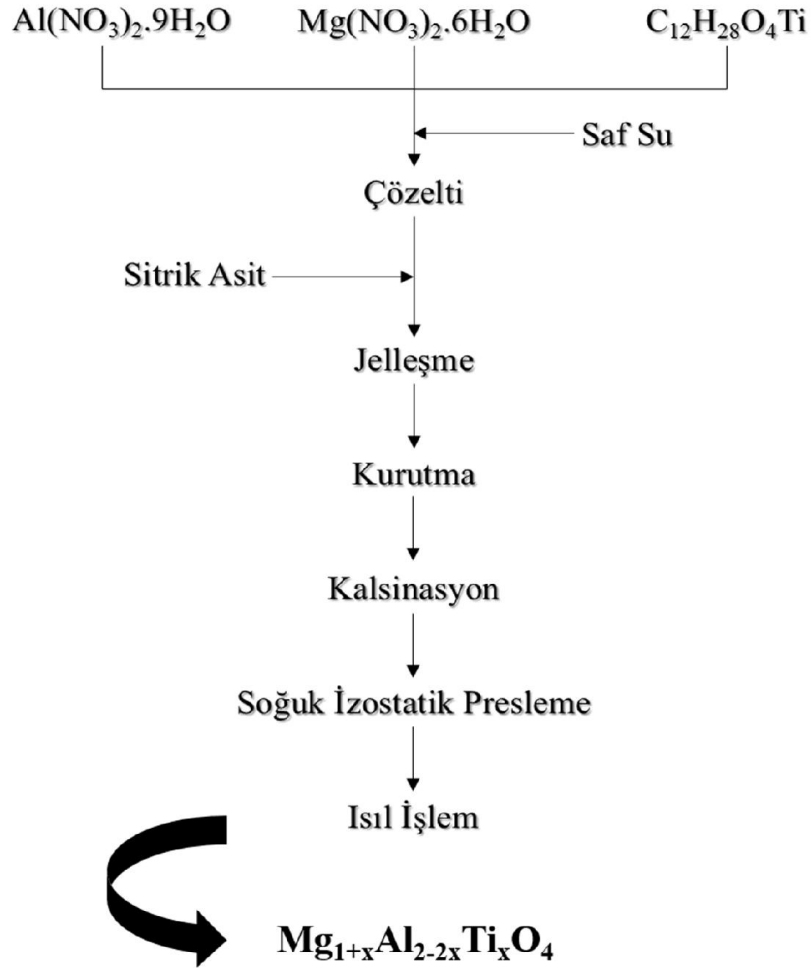
Şekillendirilen numunelerin görünümleri Şekil 4.7’ de ki gibidir.



Şekil 4.7 : Şekillendirilmiş numunelerin görünümü.

Şekillendirilen numuneler fırında meydana gelebilecek reaksiyonlardan kaçınmak amacıyla platin folyo üzerine yerleştirilmiştir. Ardından numuneler tüp fırın içerisinde 6 saat süre ile 1400°C’de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır..

Numunelerin hazırlanmasında izlenen akış diyagramı Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.8 : Numunelerin hazırlanmasında izlenilen akış diyagramı.

4.2 Numunelerin X-Işınları Difraksiyonu ile Karakterizasyonu

Numunelerin faz analizleri, Philips PW-3710 model X-Işınları Difraksiyonu (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Cu-K_α (1,5418 Å) radyasyonu kullanılırken, ölçümler 2θ=20°-80° aralığında gerçekleştirilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

Numunelerin kafes parametreleri XRD analizleri sonucunda yapının karakteristik XRD piki yardımıyla, kübik kristal yapıya sahip malzemeler için geçerli olan aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$

Burada; a , yapının kafes parametresini, d_{hkl} , düzlemler arası mesafesini, (hkl) ise karakteristik XRD pikine ait düzlem ailesini ifade etmektedir.

Numunelerin kristalit boyutları, XRD analizleri sonucunda yapının karakteristik XRD piki yardımıyla, Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; t , kristalit boyutu, K , şekil sabiti (0.9), λ , X-ışını dalga boyu, B , en şiddetli pikin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği ve θ , Bragg açısını ifade etmektedir.

4.3 Numunelerin Termal Karakterizasyonu

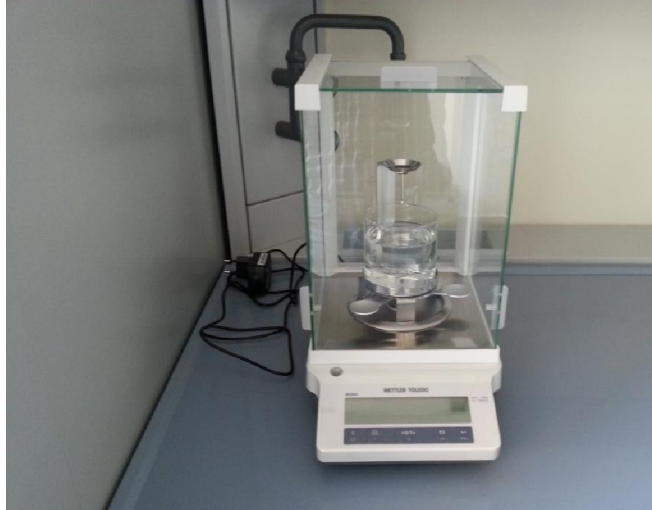
Hazırlanan numuneler kalsinasyon işlemi öncesi termal davranışlarının saptanması amacıyla TG/DTA tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg'lık numuneler, platin krozeler içerisinde, PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak, 10 °C /dakika ısıtma hızı ile 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra numunelerde meydana gelen ağırlık değişimleri ve numunelerde meydana gelen kimyasal reaksiyon ve faz dönüşümleri incelenmiştir.

4.4 Numunelerin Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi

Isıl işlem sonrası elde edilen numunelerin yoğunlukları Arşimed Metodu kullanılarak ölçülmüştür. Hassas bir ölçüm yapabilmek amacıyla yoğunluk ölçümü öncesi numunelerde bulunan çapaklar zımpara yardımıyla temizlenmiştir. Daha sonra numunelerin yoğunlukları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçüm düzeneği Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

$$\rho = \rho_{su} \cdot \frac{W_s}{W_s - W_{sa}} \quad (4.3)$$

Burada ρ , numunenin yoğunluk değerini, ρ_{su} , suyun yoğunluk değerini, W_s , numune ağırlığını ve W_{sa} , numunenin suda asılı ağırlığını ifade etmektedir.



Şekil 4.9 : Yoğunluk ölçüm düzeneği.

4.5 Numunelerin Dielektrik Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Isıl işlemleri gerçekleştirilmiş numunelerin, dielektrik özelliklerinin belirlenmesi için numuneler 5x1 mm boyutlarındaki disk formuna sahip olacak şekilde şekillendirilmiştir. Ardından numunelerin her iki yüzeyi gümüş ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi, her iki yüzeye bir fırça yardımıyla gümüş sürüldükten sonra numunelerin kurutulmaya bırakılmasıyla gerçekleşmiştir.



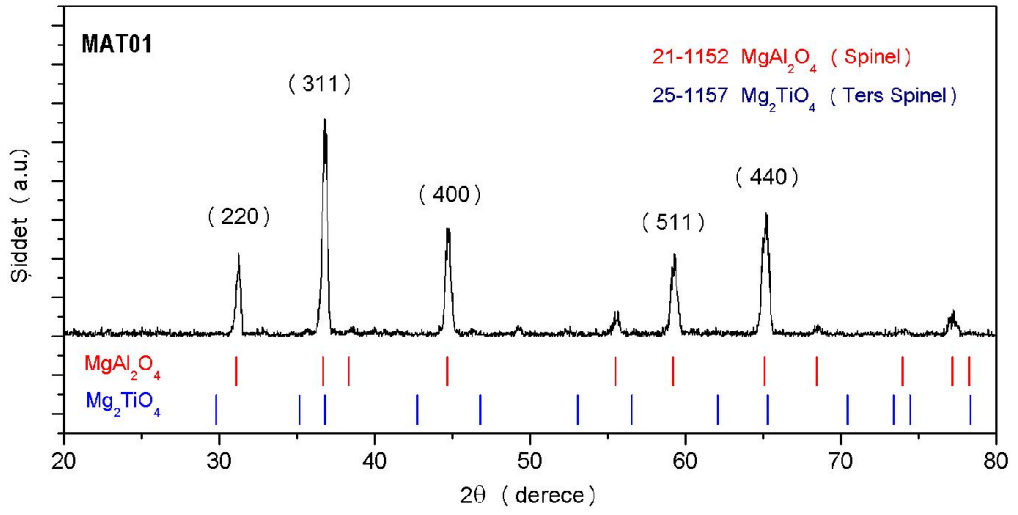
Şekil 4.10 : BDS-40 model Broadband Dielectric/Impedance Spectrometer cihazı.

Numunelerin dielektrik özellikleri Dielektrik Spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında ve 10^3 - 10^7 Hz frekans değerlerinde Şekil 4.10' da görülen BDS-40 model Broadband Dielectric/Impedance Spectrometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın 10^3 - 10^7 Hz aralığındaki frekans değerlerinde kapasitans ve iletkenlik değerlerini okuyup, bilgisayara aktarmasıyla datalar elde edilmektedir. Ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan kompleks dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımları ve A.C. iletkenliği zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ölçümler sonucunda numunelere ait dielektrik sabiti (ϵ_r), dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) ve iletkenlik (σ) değerleri 1MHz değeri için hesaplanmış olup numunelerin 10^3 - 10^7 Hz frekans değerleri arasındaki dielektrik davranışları da belirlenmiştir.

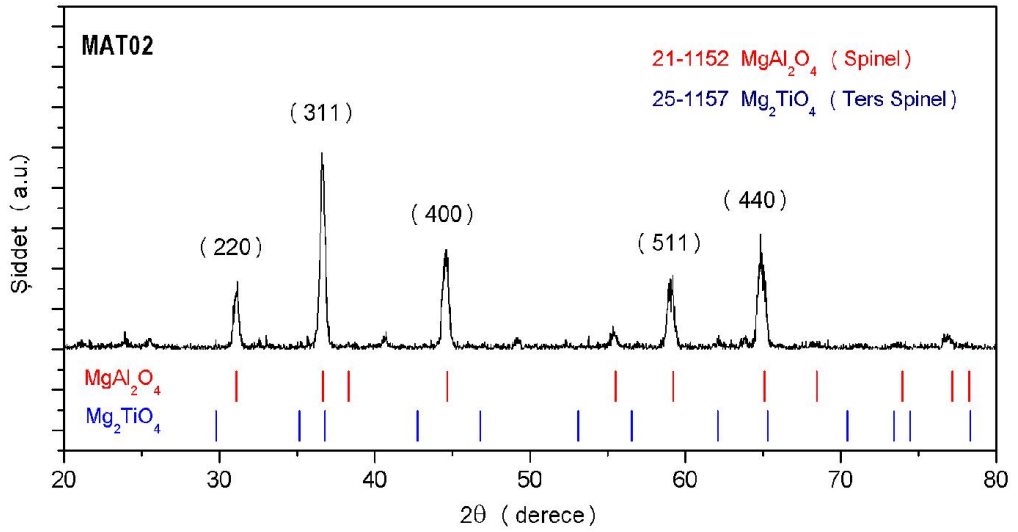
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1 Numunelerin XRD Analizleri

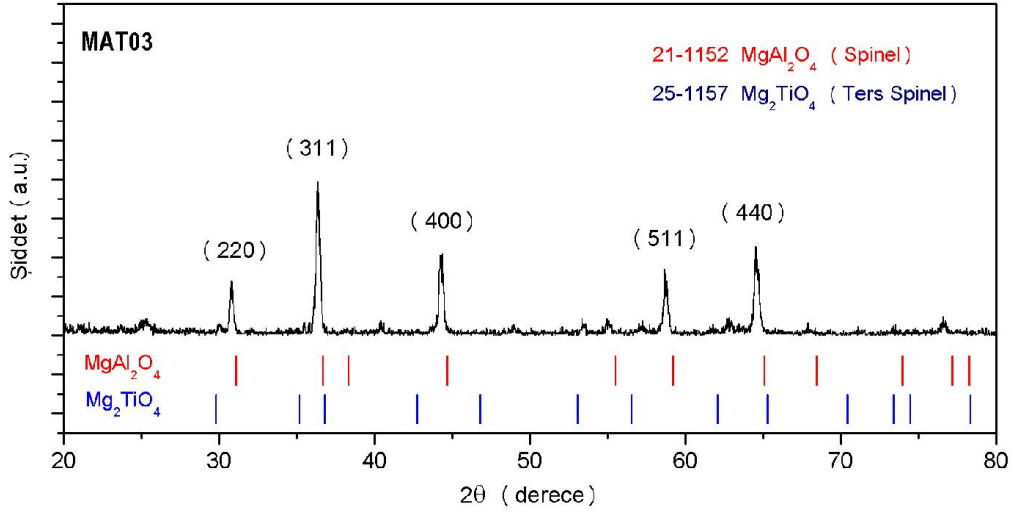
Isıl işlemleri gerçekleştirilmiş numunelerin faz analizi XRD tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin XRD analiz sonuçları JCPDS' ye ait $MgAl_2O_4$ (21-1152) ve Mg_2TiO_4 (25-1157) paternleri ile karşılaştırılarak aşağıda verilmiştir.



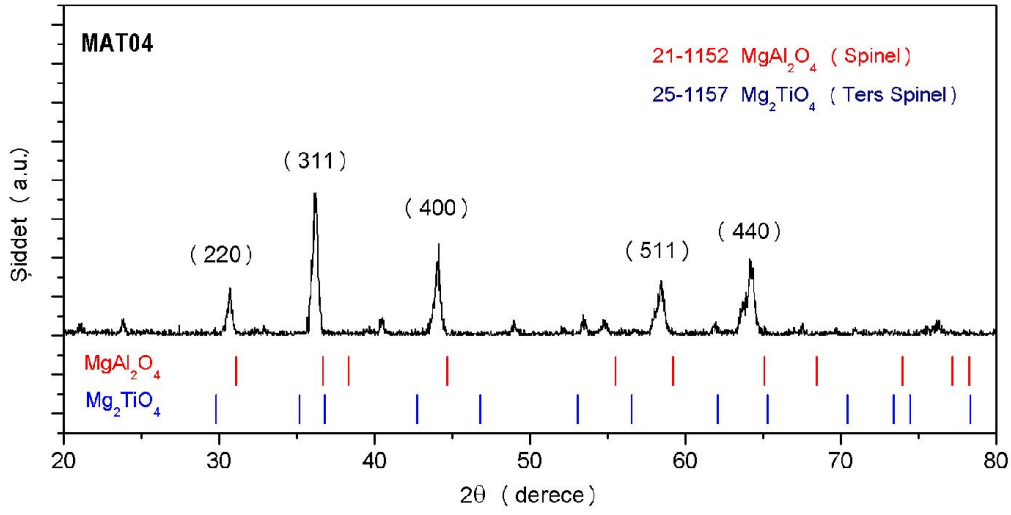
Şekil 5.1 : MAT01 numunesine ait XRD paterni.



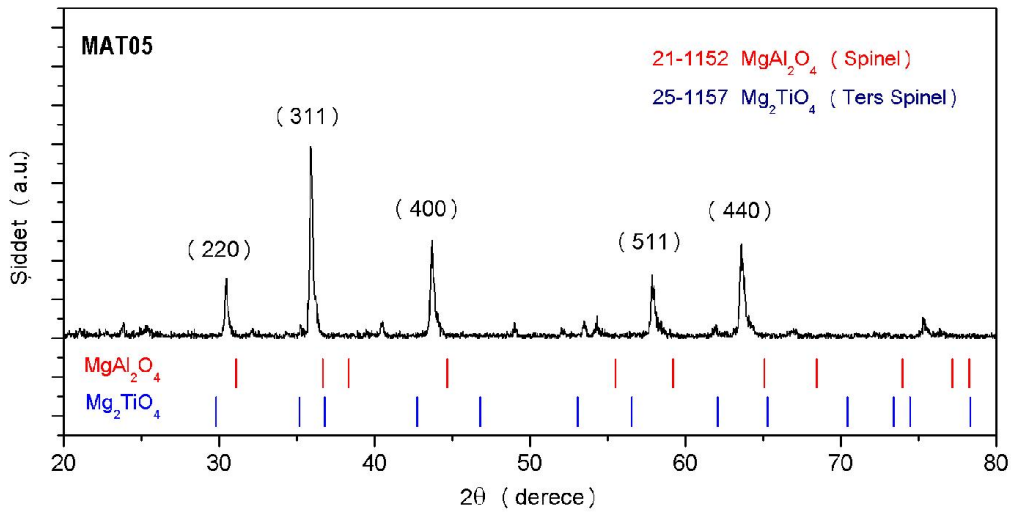
Şekil 5.2 : MAT02 numunesine ait XRD paterni.



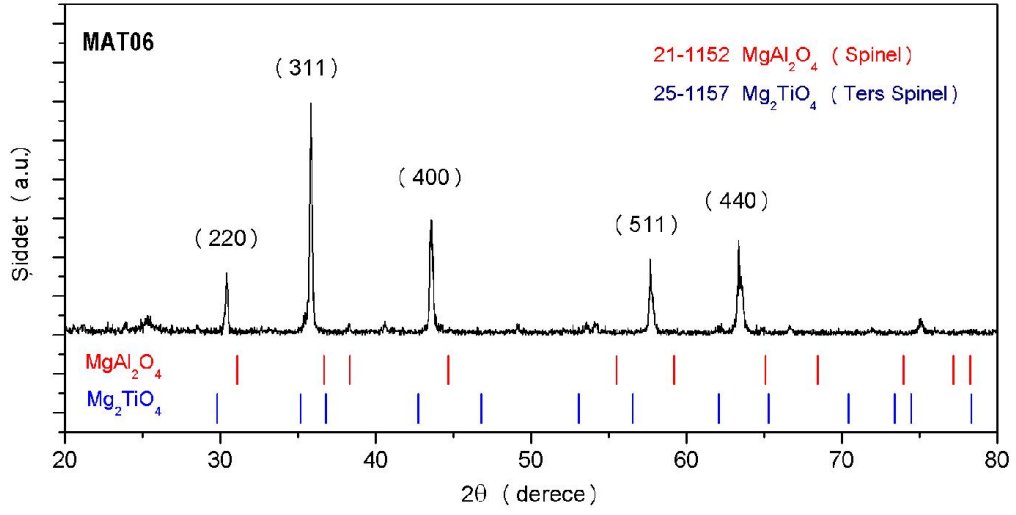
Şekil 5.3 : MAT03 numunesine ait XRD paterni.



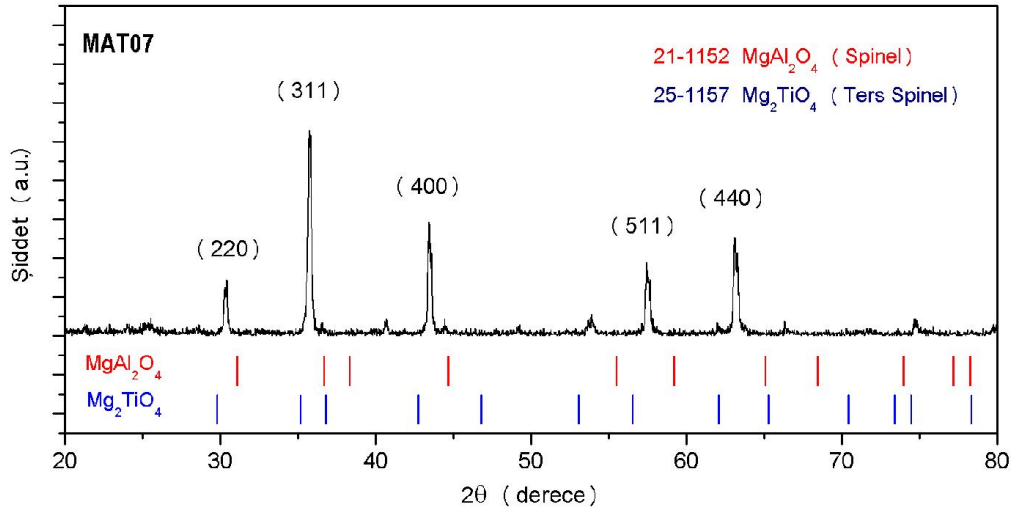
Şekil 5.4 : MAT04 numunesine ait XRD paterni.



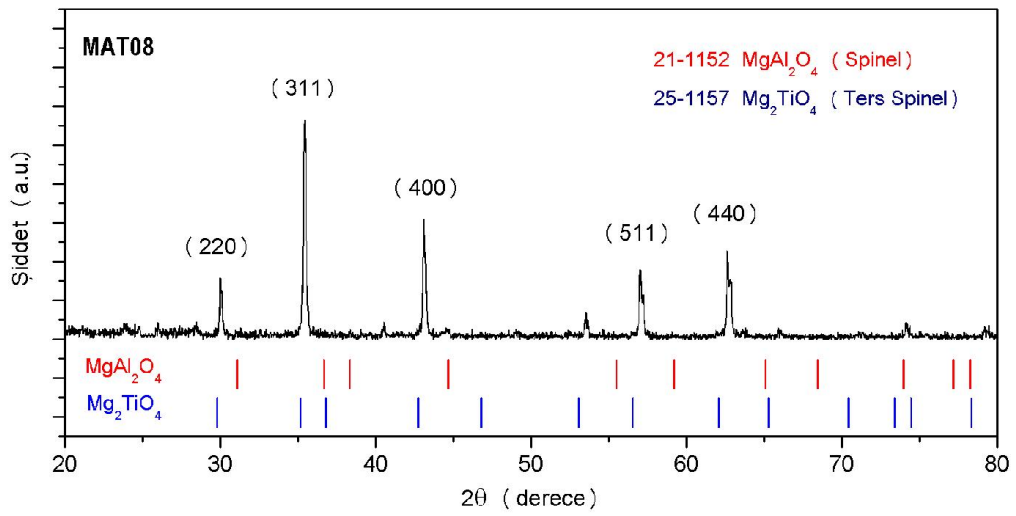
Şekil 5.5 : MAT05 numunesine ait XRD paterni.



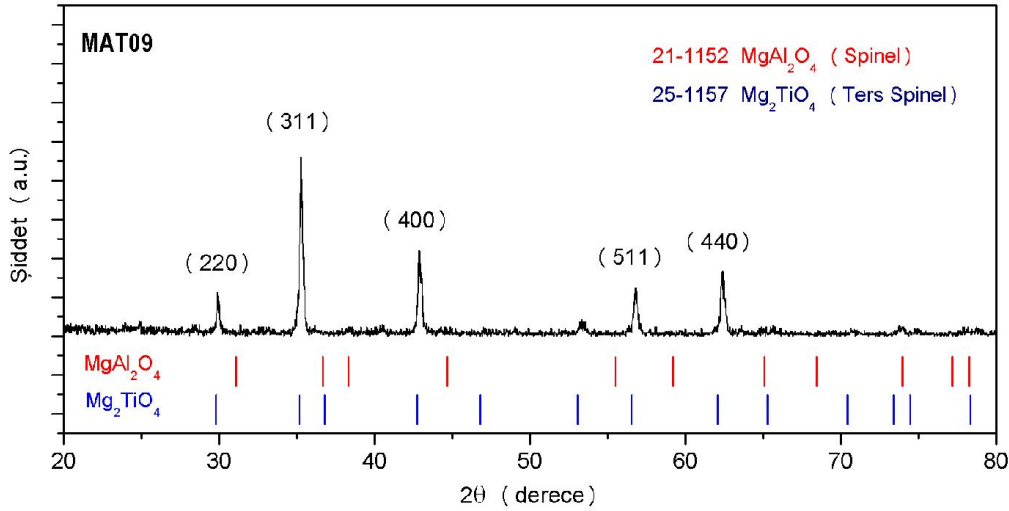
Şekil 5.6 : MAT06 numunesine ait XRD paterni.



Şekil 5.7 : MAT07 numunesine ait XRD paterni.



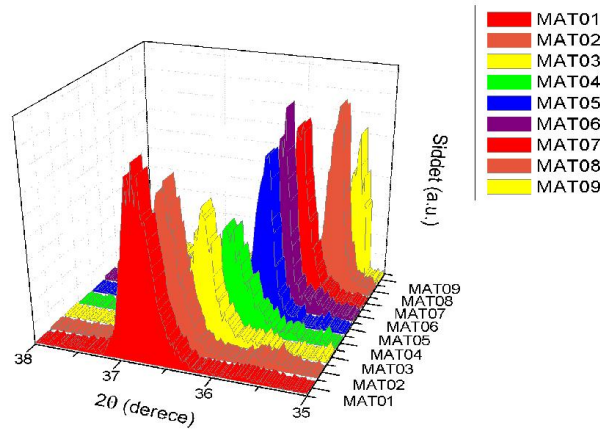
Şekil 5.8 : MAT08 numunesine ait XRD paterni.



Şekil 5.9 : MAT09 numunesine ait XRD paterni.

Numunelerin XRD analizi göstermektedir ki spinel yapıya sahip MAT katı eriyiği başarıyla tek faz olarak sentezlenmiştir. Numunelerin XRD analizleri sonucunda bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla pik pozisyonlarının daha düşük 2θ (derece) değerlerine ötelendiği görülmüştür. Bunun nedeninin spinel yapı içerisindeki oktahedral boşluklarda bulunan ve sırasıyla iyonik yarıçapları 0.57Å ve 0.53Å olan Mg⁺² ve Al⁺³ iyonlarına göre iyonik yarıçapı daha büyük olan Ti⁺⁴ (0.605Å) iyonlarının yerleşmesine bağlı olarak yapının kafes parametresinin değişiminden kaynaklandığı ön görülmüştür.

Şekil 5.10’ da ise farklı kompozisyonlardaki MAT numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizleri verilmiştir. Şekilde artan Ti miktarı ile pik pozisyonlarında meydana gelen kaymalar ile beraber pik şiddetlerinde meydana gelen değişimler belirgin bir şekilde görülmektedir.



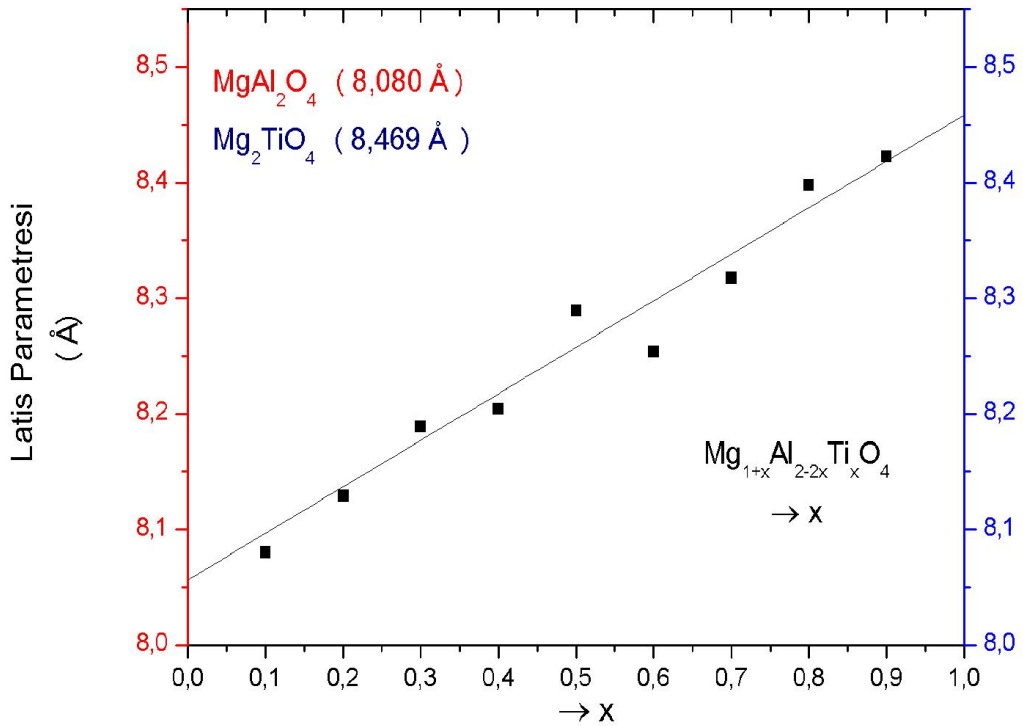
Şekil 5.10 : Farklı kompozisyonlardaki MAT numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizleri.

Her bir numunenin kafes parametresi, yapının (311) düzlem ailesine ait olan karakteristik XRD piki yardımıyla denklem 4.1' e göre hesaplanmıştır. Çizelge 5.1' de her bir numunenin hesaplanan kafes parametresi ve düzlemler arası mesafe değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 : MAT numunelerinin hesaplanan kafes parametreleri.

Notasyon	Kafes parametresi (Å)	Düzlemler arası mesafe (Å)
MAT01	8.0803	2.4333
MAT02	8.1292	2.4510
MAT03	8.1889	2.4690
MAT04	8.2044	2.4737
MAT05	8.2893	2.4993
MAT06	8.3122	2.5062
MAT07	8.3174	2.5078
MAT08	8.3979	2.5321
MAT09	8.4351	2.5433

Şekil 5.11' de numunelerin kompozisyonuna bağlı olarak kafes parametrelerinde meydana gelen değişim gösterilmiştir. Numunelerin kafes parametrelerinde meydana gelen lineere yakın değişim *Vegard Yasası*' na göre katı eriyik oluşumunun bir göstergesidir (West, 1984).



Şekil 5.11 : Numunelerin kompozisyonuna bağlı olarak kafes parametrelerinde meydana gelen değişim.

Scherrer eşitliği ile hesaplanan numunelerin ortalama kristalit boyutları Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

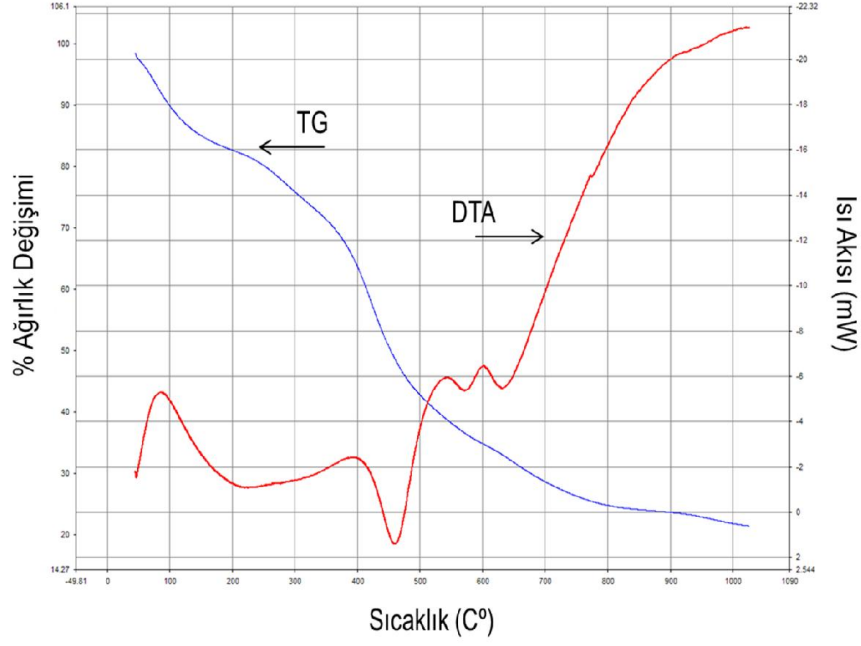
Çizelge 5.2 : MAT numunelerinin hesaplanan ortalama kristalit boyutları.

Notasyon	Kristalit Boyutu (nm)
MAT01	19.4
MAT02	34.9
MAT03	43.6
MAT04	29
MAT05	58
MAT06	21.8
MAT07	34.8
MAT08	69.5
MAT09	47.4

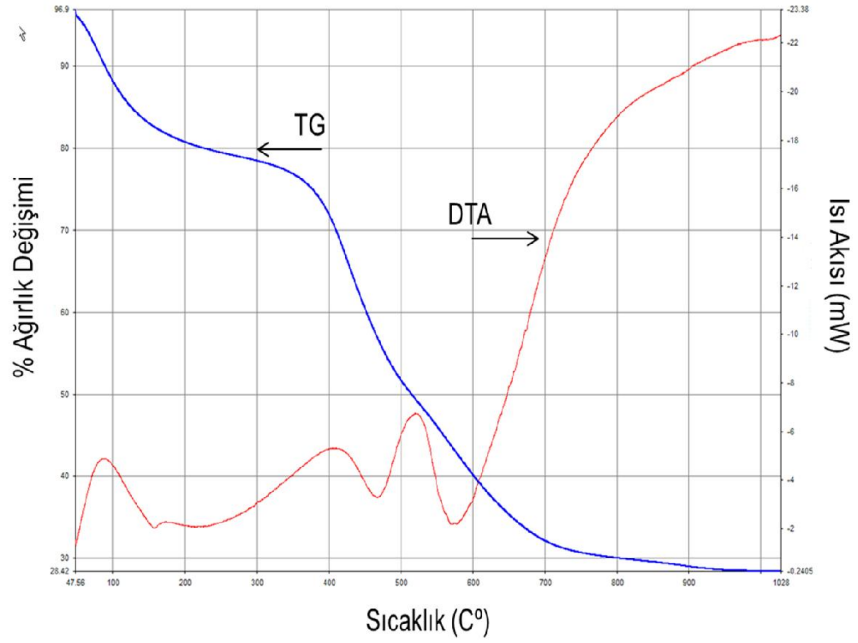
Çizelge 5.2’ de görüldüğü üzere numunelerin ortalama kristalit boyutları 19.4-69.5 nm aralığında değişmektedir. Çalışmada sentezlenen nano boyuta sahip MAT seramikleri, geleneksel yöntemler ile üretilen MAT seramikleri ile karşılaştırıldığında, çalışmanın bir diğer özgün yönünü ortaya koymaktadır.

5.2 Numunelerin TG/DTA ile Termal Karakterizasyonu

Hazırlanan numunelerin kalsinasyon işlemi öncesinde termal karakterizasyonu için 10°C/dakika ısıtma hızı ile uygulanan TG/DTA incelemesi sonucunda elde edilen MAT03 ve MAT05 numunelerine ait grafikler Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’ de verilmiştir. Buna göre numunelerin 90°C ‘ de nem atımından dolayı ve bileşimin kompozisyonuna bağlı olarak 400-600°C sıcaklık değerleri arasında ise yapıdaki organik bileşiklerin oksidasyonu sonucu endotermik pikler tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerlerinde oksidasyon sonucu oluşan CO, CO₂ ve NO_x gibi gazların yapıdan uzaklaşması sonucu en büyük ağırlık değişiminin olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerde meydana gelen toplam ağırlık değişimi yaklaşık %80 civarındadır. Ardından tespit edilen sıcaklıklar neticesinde de jelleşme sonrasında toz dönüşüm sıcaklığının 600-700°C civarlarında olduğu belirlenmiştir. Bunun sonucunda yapıdan bütün organik ve kalıntı karbonun yanarak atımı için havaya açık fırın atmosferinde 800°C’de kalsinasyon işlemi yapılması yeterli görülmüştür.



Şekil 5.12 : MAT03 numunesine ait TG/DTA sonucu.



Şekil 5.13 : MAT05 numunesine ait TG/DTA sonucu.

5.3 Numunelerin Yoğunluk Değerleri

Numunelere ait yoğunluk değerleri Çizelge 5.3' de verilmiştir. Saf $MgAl_2O_4$ ve Mg_2TiO_4 'ın teorik yoğunluk değerleri sırasıyla $3.58-3.55g/cm^3$ olup numunelerin relatif yoğunluk değerleri saf $MgAl_2O_4$ 'ın teorik yoğunluğu ile karşılaştırılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşimdeki Ti miktarının artmasıyla MAT numunelerinin

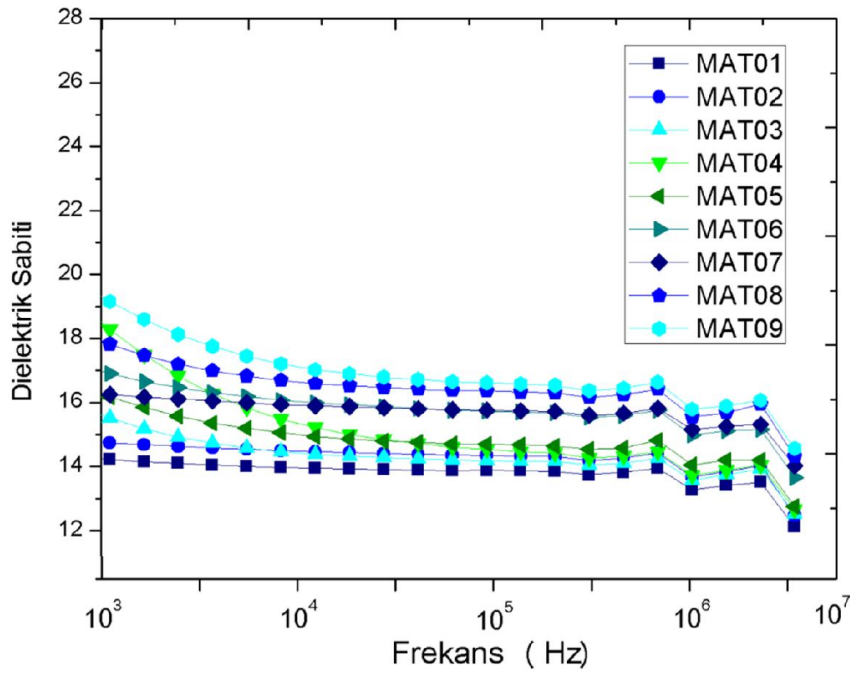
yoğunluk değerlerinin bir miktar arttığı ancak çok fazla bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.3 : MAT numunelerinin yoğunluk ve relatif yoğunluk değerleri.

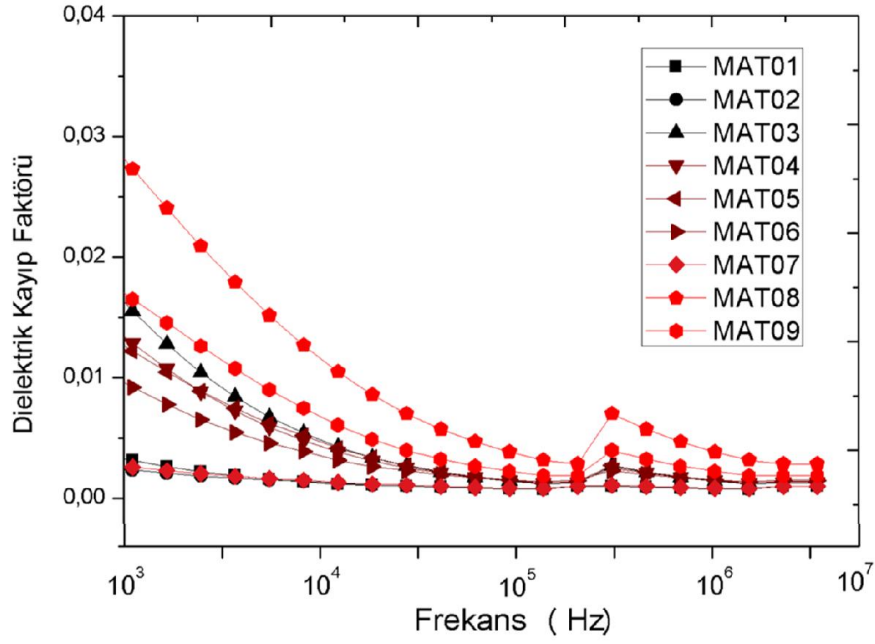
Notasyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk (%)
MAT01	3.021	3.58	%85
MAT02	3.039	3.58	%86
MAT03	3.102	3.58	%87
MAT04	3.161	3.58	%89
MAT05	3.010	3.58	%85
MAT06	3.071	3.58	%87
MAT07	3.008	3.58	%85
MAT08	3.149	3.58	%87
MAT09	3.178	3.58	%88

5.4 Numunelerin Dielektrik Özellikleri

MAT numunelerine ait dielektrik özellikler oda sıcaklığında ve 10^3 - 10^7 Hz frekans değerlerinde BDS-40 model Broadband Dielectric/Impedance Spectrometer cihazı ile incelenmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen numunelerin 10^3 - 10^7 Hz frekans aralığındaki dielektrik davranışları Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.14 : Numunelerin frekansa bağlı olarak ölçülen dielektrik sabiti değerleri.



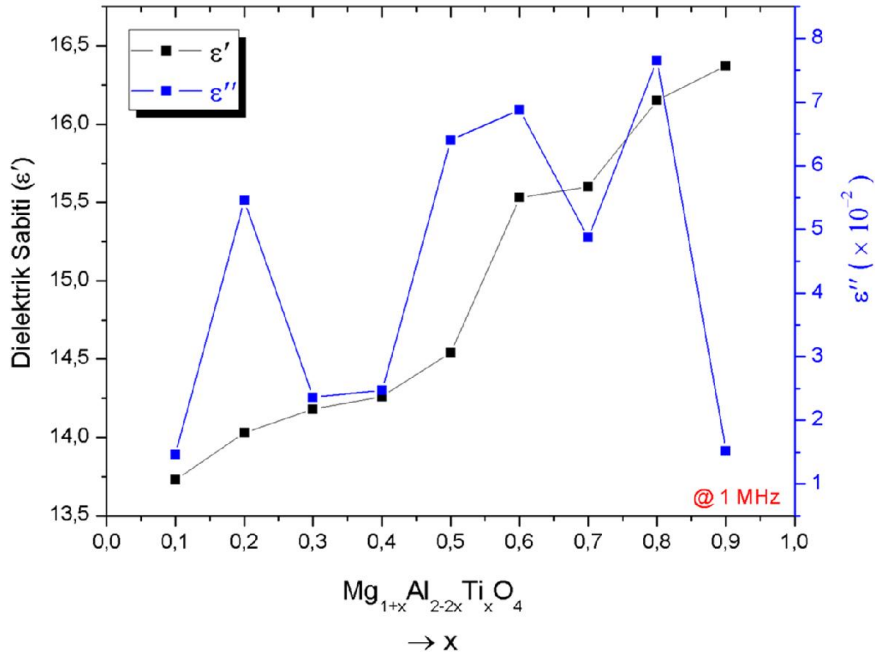
Şekil 5.15 : Numunelerin frekansa bağlı olarak ölçülen dielektrik kayıp faktörü değerleri.

Tüm numunelerin oda sıcaklığında ve 1MHz değerinde hesaplanan dielektrik özellikleri Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : MAT numunelerine ait dielektrik özellikler.

Notasyon	Dielektrik Sabiti ϵ_r	Dielektrik Kayıp Faktörü $\tan\delta$
MAT01	13.70	0.0011
MAT02	14.03	0.0038
MAT03	14.18	0.0017
MAT04	14.26	0.0018
MAT05	14.54	0.0044
MAT06	15.53	0.0045
MAT07	15.60	0.0032
MAT08	16.15	0.0047
MAT09	16.37	0.0009

MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 5.16’ de gösterilmiştir.

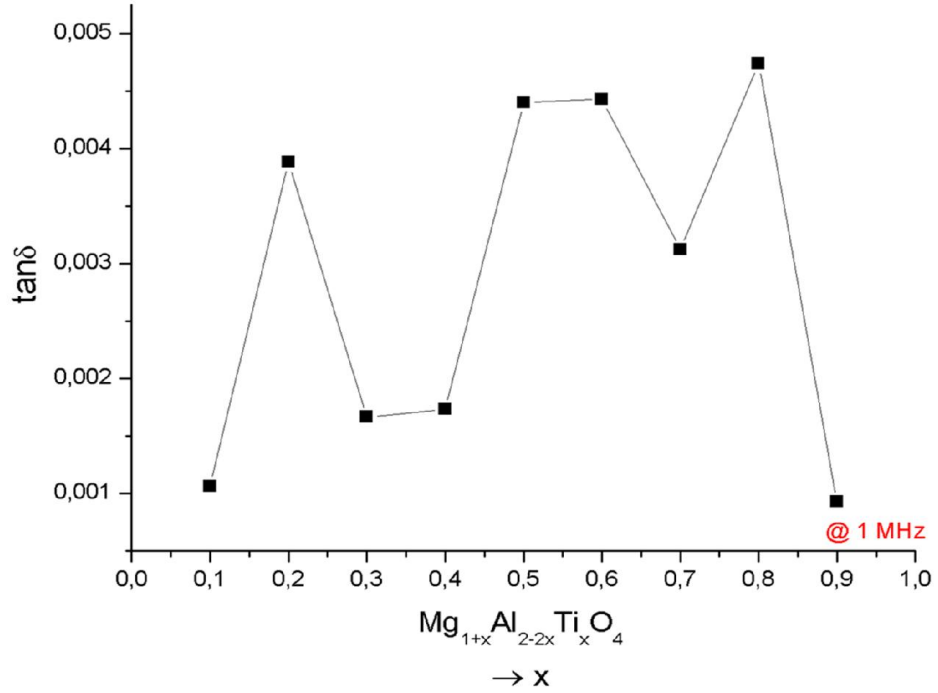


Şekil 5.16 : MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinde meydana gelen değişim.

Numunelerin dielektrik sabiti değerleri, $\epsilon_r=13.7-16.3$ aralığında olup bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla dielektrik sabiti değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin Ti($\alpha_D=2.93$) iyonunun Mg($\alpha_D=1.32$) ve Al($\alpha_D=0.79$) iyonlarına göre daha yüksek dielektrik polarizabilite değerine sahip oluşundan (Shannon, 1993) kaynaklandığı öngörülmüştür.

Bunun yanında Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi ile üretilmiş MAT numunelerinin dielektrik sabiti değerlerinin, literatürde ki geleneksel (oksitlerin karışımı) yöntemlerle üretilmiş MAT numunelerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik kayıp faktörlerinde meydana gelen değişim Şekil 5.17' de gösterilmiştir.



Şekil 5.17 : MAT numunelerinin kompozisyonuna bağlı olarak dielektrik kayıp faktörlerinde meydana gelen değişim.

MAT numunelerinin dielektrik kayıp faktörü değerleri, $\tan\delta=0.001-0.005$ aralığında olup bileşimdeki Ti miktarının artmasıyla numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinde meydana gelen değişim arasında bir ilişki gözlemlenmemiştir.

Çizelge 5.5’ de ise numunelerin iletkenlik değerleri görülmektedir. MAT numunelerinin elektrik akımını iletme kabiliyetini ifade eden iletkenlik teriminin birimi S/cm cinsinden verilmiş olup, 1MHz değerinde hesaplanan değerlerdir.

Çizelge 5.5 : MAT numunelerinin hesaplanan iletkenlik değerleri.

Notasyon	İletkenlik, σ (S/cm)
MAT01	1.08×10^{-9}
MAT02	4.03×10^{-9}
MAT03	1.83×10^{-9}
MAT04	1.60×10^{-9}
MAT05	4.73×10^{-9}
MAT06	7.30×10^{-9}
MAT07	3.60×10^{-8}
MAT08	5.65×10^{-8}
MAT09	1.29×10^{-8}

Numunelerin dielektrik kayıp faktörleri ve iletkenlik değerlerine bakıldığında, numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinin iletkenlik değerleriyle doğrudan ilişkili

olduğu, diğer bir ifadeyle malzemelerin artan iletkenlik değerlerinin belirli frekanslarda malzemelerde dielektrik kayıplara yol açtığı aşağıdaki denkleme göre de ifade edilebilir (Balanis, 2012).

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte ε'' , malzemedeki dielektrik kayıpları simgeleyen dielektrik sabitinin sanal kısmı, σ , iletkenlik, ε_0 , vakum geçirgenliği ve ω ise frekans değerini ifade etmektedir.

Literatür incelendiğinde malzemelerin dielektrik kayıp faktörleri ve iletkenlik değerlerinin özellikle çok bileşenli sistemlerde bileşime ilave edilen elementin yük değerinin, yerine ilave edilen elementin yk değerinden daha yüksek olduğu durumlarda yapıda serbest elektronlar ve pozitif yüklü kusurların oluşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Wu, 2006). Yapılan alışma göz önüne alındığında söz konusu durumun oluşma ihtimalinin yüksek olduğu ve numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinin bu durumdan etkilendiği dşnlmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Çalışmanın ilk hedefi olan $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ (MAT) dielektrik seramiklerinin $0.1 \leq x \leq 0.9$ mol bileşim aralığında Polimerik Jel (Pechini) yöntemi kullanılarak sentezlenmesi başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- Numunelerin XRD paternleri incelendiğinde Fd3m uzay grubuna ait spinel yapısındaki MAT katı eriyiğinin başarıyla tek faz olarak sentezlendiği görülmüştür. Bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla pik pozisyonlarının daha düşük 2θ değerlerine ötelendiği görülmüştür. Bunun nedeninin spinel yapı içerisindeki oktahedral boşluklara Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarına göre iyonik yarıçapı daha büyük olan Ti^{+4} iyonlarının yerleşmesine bağlı olarak yapının kafes parametresinin değişiminden kaynaklandığı ön görülmüştür.
- Numunelerin XRD paternleri yardımıyla Scherrer eşitliği kullanılarak kristalit boyutları hesaplanmıştır. Numunelerin ortalama kristalit boyutlarının 19.4-69.5 nm arasında olduğu belirlenmiştir.
- Numunelerin XRD paternleri yardımıyla hesaplanan kafes parametrelerinin, kompozisyona bağlı olarak 8.080-8.435 Å (MAT01-MAT09) değerleri arasında lineere yakın değiştiği ve katı eriyik oluşumunun bir göstergesi olan Vegard Yasasına uygun olduğu gösterilmiştir.
- Tüm numunelerin elde edilen relatif yoğunluk değerlerinin, %85' in üzerinde olduğu belirlenmiştir.
- Numunelerin dielektrik özellikleri oda sıcaklığında ve 10^3 - 10^7 Hz frekans değerlerinde incelenmiş olup dielektrik özellikler 1MHz değeri için belirlenmiştir.
- Numunelerin dielektrik sabiti değerleri, $\epsilon_r=13.7$ - 16.3 aralığında olup bileşimde bulunan Ti miktarının artmasıyla dielektrik sabiti değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin Ti iyonunun Mg ve Al iyonlarına göre daha yüksek dielektrik polarizabilite değerine sahip oluşundan kaynaklandığı öngörülmüştür.
- Numunelerin dielektrik kayıp faktörlerinin $\tan\delta=0.001$ - 0.005 arasında olduğu belirlenmiştir.

- Numunelerin iletkenlik değerlerinin $\sigma=7,3 \times 10^{-9}-1,29 \times 10^{-8}$ S/cm arasında olduğu belirlenmiştir.
- Çalışma sonucunda MAT dielektrik seramiklerinin literatürde daha önce denenmiş bir yöntem olan Polimerik Jel (Pechini) Yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde üretilebilirliği ve dielektrik sabiti değerlerinin kimyasal kompozisyon değişimi ile kolaylıkla kontrol edilebilirliği ortaya konmuştur.

Çalışma kapsamında üretimi gerçekleştirilen MAT dielektrik seramiklerinin sirkülatörler ve izolatörler gibi mikrodalga cihazlar ile uyumlu anten yüzeyleri ve çeşitli destek elemanları olarak kullanılmasının mümkün olabileceği görölmüştür. Rezonans özelliği göstermeyen bu cihazlarda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi rezonan frekans sıcaklık katsayısına göre daha kritik bir parametre olduğundan ayrı bir çalışma konusu olarak MAT dielektrik seramiklerinin dielektrik sabiti sıcaklık katsayısı değerlerinin tespit edilmesi önerilmektedir. Bunun yanında MAT dielektrik seramiklerinin daha yüksek frekanslarda ki dielektrik özelliklerinin incelenebileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Balanis, C. A.** (2012). *Advanced Engineering Electromagnetics: 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Bayrak, İ.** (2005). *Polyvinylpyrrolidone Serbest Radikal Polimerizasyonunun Dilektrik Spektroskopisinin İncelenmesi*, (yüksek lisans tezi), İ.T.Ü., İstanbul.
- Burtfoot, J. C.** (1967). *Ferroelectrics: An introduction to the physical principles*. Van-Nostrand-Reinbold, London.
- Callister, W.D-Jr.** (2000). *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Wiley, New York.
- Chiang, C.C., Wang, S.F. ve diğ.** (2008). Densification and microwave dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics. *Ceramics International*, **34**, 599-604.
- Cho, S. D., Lee, S. Y., Hyun, J. G. ve diğ.** (2005). Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **16**, 77-84.
- Cohen, S.B.** (1968). Microwave band pass filters containing high Q dielectric resonators, *IEEE Microwave Theory and Techniques MTT*, **16**, 218-227
- Freer, R. ve Azough, F.** (2008). Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics. *Journal of the european Ceramic Society*, **28**, 1433-1441.
- Frohlich, H.** (1950). *Theory of dielectrics*. Clarendon Oxford.
- Guo, Y., Ohsato, H. ve Kakimoto, K.** (2006). Characterization and dielectric behavior of willemite and TiO₂-doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1827–1830.
- Gurov, V. A.** (2008). *Solid-state electronics*, Moscow: Tekhnosfera, 19.
- Harrop, P. J.** (1972). *Dielectrics*. Butterworths.
- Kajfezz, D. ve Guillion, P.** (1998). *Dielectric Resonators*. Noble Publishing Corporation, Tucker, Georgia, USA.
- Kremer, F. ve diğ.** (2002). *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Verlag.
- Kumar, S. ve diğ.** (2009). Structural and electrical properties of Mg₂TiO₄. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117**, 689-692.
- Lee W. E. ve Rainforth W. M.** (1994). *Ceramic Microstructures, Property Control by Processing*, Chapman & Hall.

- Levin E. M. ve Mcmurdie H. F.** (1964). Phase diagram for ceramists. American Ceramic Society, 247.
- Masse, D.J. ve diğ.** (1971). A new low-loss high-k temperature-compensated dielectric for microwave applications. IEEE, **59**, 1628-1629
- Mergen A. ve diğ.** (2010). Kimyasal Yöntemlerle Nano Boyutta Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ve MNb₂O₆ (M=Zn, Co, Mg) Bazlı Mikrodalga Dielektrik Seramiklerin Üretimi ve Farklı Katkıların Özelliklere Etkileri, 107M372, Ankara.
- Miyauchi, Y., Ohishi, Y., Miyake, S. ve Ohsato, H.** (2006). Improvement of the dielectric properties of rutile-doped Al₂O₃ ceramics by annealing treatment. Journal of the European Ceramic Society, **26**, 2093-2096.
- Mori, N., Sugimoto, Y., Harada, J. ve Higuchi, Y.** (2006). Dielectric properties of new glass-ceramics for LTCC applied to microwave or millimeter-wave frequencies. Journal of the European Ceramic Society, **26**, 1925-1928.
- Naghizadeh, R., Rezaie, H.R. ve Golestani, F.** (2011). Effect of TiO₂ on phase evolution and microstructure of MgAl₂O₄ spinel in different atmospheres. Ceramics International, **37**, 349-354.
- Narang, S.B. ve Bahel, S.** (2008). Low loss dielectric ceramics for microwave applications: a review. Journal of Ceramic Processing Research, **11**, 316-321.
- Negas, T. ve Dominques, F. L.** (1991). Ceramic dielectric alloy, United States Patent, No: 5024980 tarih: 18.06.1991.
- Nussbaum, A.** (1967). Electronic and Magnetic Behaviour of Materials. Prentice-Hall.
- Ohsato, H., Tsunooka, T., Kan, A. ve diğ.** (2004). Microwave-millimeterwave dielectric materials. Key Engineering Materials, **269**, 195-198.
- Ohsato, H., Tsunooka, T., Sugiyama, T. ve diğ.** (2006). Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics. Journal of Electroceramics, **17**, 445-450.
- Pechini, M.** (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, *United States Patent*, No: 3330697-A tarih: 11.07.1967.
- Petrova, M. A., Mikirticheva, G. A., Novikova, A. S. ve Popova, V. F.** (1997). Spinel solid solutions in the systems MgAl₂O₄-ZnAl₂O₄ and MgAl₂O₄-Mg₂TiO₄. Journal of Materials Research, **12**, 2584-2588.
- Reaney, I. M. ve Iddles, D.** (2006). Microwave dielectric ceramics for resonator and filters in mobile phone networks. Journal of the American Ceramic Society, **89**, 2063-2072.
- Sakka, S.** (2005). Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications, Kluwer Academic Publishers.
- Sebastian, M. T.** (2008). Dielectric materials for wireless communication, Elsevier.

- Sert, D.** (2010). *Production of nanoscale Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave dielectric ceramics by polymerised complex method*, Central Asia, (yüksek lisans tezi), Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Shannon, R. D.** (1993). Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, **73**, 348.
- Surendan, K. P., Bijumon, P.V. ve diğ.** (2005). (1-x)MgAl₂O₄-xTiO₂ dielectrics for microwave and millimeter wave applications. *Appl. Phys. Materials Science & Processing*, **81**, 823.
- Valant, M. ve Davies, P.K.** (2000). Crystal Chemistry and Dielectric Properties of Chemically Substituted (Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5})O₇ and Bi₂(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O₇ Pyrochlores. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 147-153.
- West, A. R.** (1984). *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Wu, L., Chen, Y.C. ve diğ.** (1999). Preparation and microwave dielectric characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, **38**, 5612-5615.
- Wu, M.C., Kamba, S. ve diğ.** (2006). Comparison of microwave dielectric behavior between Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92} and Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26**, 1889-93
- Jmol:** an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- TCI Ceramics.** (t.y.). *Magneticsgroup*. Alındığı tarih: 05.04.2013, adres: <http://www.magneticsgroup.com/pdf/p18-25%20Dielectr.pdf>
- London South Bank University (LSBU).** (t.y.). *Water and Microwaves..* Alındığı tarih: 15.06.2013, adres: <http://www.lsbu.ac.uk/water/microwave.html>
- Url-1**<<http://www.freedoniagroup.com/brochure/27xx/2794smwe.pdf>>, alındığı tarih: 06.04.2013.
- Url-2**<<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/dielectrics/index.php>>, alındığı tarih: 01.04.2013.
- Url-3**<<http://zebu.uoregon.edu/~imamura/122/images/electromagnetic-spectrum.jpg>>, alındığı tarih: 07.04.2013.
- Akhtaruzzaman, Md.** (1989) *Dielectric studies of some oxide materials, nitride ceramics and glasses*, Durham theses, Durham University. Alındığı tarih: 13.07.2010, adres: <http://etheses.dur.ac.uk/6308/anden>



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ersu LÖKÇÜ

Doğum Yeri ve Tarihi: ESKİŞEHİR / 11.03.1988

E-Posta: lokcu@outlook.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği (Çift Anadal Programı)

