



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MULTİFERROİK BİZMUT FERRİT SERAMİK
MALZEMELERİN YAPISAL VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNE BAZI LANTANİTLERİN
KATKISININ ETKİSİ**

NURVET KIRKGEÇİT

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2022

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MULTİFERROİK BİZMUT FERRİT SERAMİK
MALZEMELERİN YAPISAL VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNE BAZI LANTANİTLERİN
KATKISININ ETKİSİ

NURVET KIRKGEÇİT

DOKTORA TEZİ
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nurvet KIRKGEÇİT



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No:2019/1-23D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**MULTİFERROİK BİZMUT FERRİT SERAMİK MALZEMELERİN YAPISAL VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE BAZI LANTANİTLERİN KATKISININ ETKİSİ
(DOKTORA TEZİ)
NURVET KIRKGEÇİT**

ÖZET

Oda sıcaklığında tek fazlı manyetoelektrik multiferroik olması dolayısıyla eşsiz ve dolayısıyla pratik cihaz uygulama potansiyeline sahip olması nedeniyle sunulan doktora tezi, kısmi iyon yerine yapılan değişimle bizmut ferritin (BiFeO_3) yapısal ve dielektrik özelliklerini ele almaktadır. Öte yandan, yüksek kaçak akım ve zayıf multiferroik ve manyetoelektrik özellikler başta olmak üzere bazı problemler bu uygulamaları kısıtlamaktadır. Bu tür zorluklarla başa çıkmak için, örneğin mevcut doktora tez çalışmasında olduğu gibi, çeşitli stratejilerle farklı sentez yöntemleri şu anda yürütülmektedir. BiFeO_3 ' ün (BFO) ABO_3 perovskit tipi yapıya sahip olması nedeniyle, A- ve B- iyon yerlerine kısmi değişiklik multiferroik özellikler için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, BFO' nun yapısal ve dielektrik özelliklerini analiz etmek için Bi-iyon yerine lantanyum (La) ve Fe-iyon yerleri için gadolinyum (Gd) kısmi değişiklikler başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bunu yapmak için katı hal reaksiyonu, hidrotermal ve sol-jel yöntemleriyle farklı, saf ve modifiye BFO numuneleri üretilmiştir. Saf BFO ve La ve Gd modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ' ün kristal yapısı, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile karakterize edildi. İlgili veriler, faz ve pik analizi için X'Pert High Score Plus programı ile de incelenmiştir. Ayrıca dielektrik özellikler, frekans ve sıcaklık değişimi ile ölçülen hazır kapasitans ve dielektrik kayıp verilerine dayanarak analiz edilmiştir. Bi^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının sırasıyla La ve Gd ile kısmi ikamesinin, kristal yapıyı ve dielektrik özelliklerini farklı şekillerde kritik olarak etkilediği gözlenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu tür kısmi iyon yer değiştirmeler, bizmut ferritin zayıf özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahip olabileceği öne sürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Multiferroik, BiFeO_3 , Katı hal Reaksiyon Yöntemi, XRD, Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Mart/ 2022

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Sait BOZGEYİK
Sayfa sayısı: 132

**INFLUENCE OF ADDITION OF SOME LANTHANIDES ON THE STRUCTURAL
AND DIELECTRIC PROPERTIES OF MULTIFERROIC BISMUTH FERRITE
CERAMIC MATERIALS**

(Ph. D. THESIS)

NURVET KIRKGEÇİT

ABSTRACT

Due to being the unique room temperature single phase magnetoelectric multiferroic and hence having practical device application potential, the presented doctoral thesis address the structural and dielectric properties of bismuth ferrite (BiFeO_3) upon partial substitutions. On the other hand, some problems mainly high leakage current and weak multiferroic and magnetoelectric properties limit the implementations. To cope with such limitations different synthesis methods with various strategies are currently carried out like in the present doctoral thesis study. From the view point of the fact that BiFeO_3 (BFO) has ABO_3 perovskite type structure, partial substitutions for A- and B-sites have critically important for multiferroic properties. Hence, partial substitutions of lanthanum (La) for Bi-site and gadolinium (Gd) for Fe-sites were successfully carried out to analyze the structural and dielectric properties of BFO. To do so, different pure and modified BFO samples were fabricated by solid state reaction, hydrothermal, and sol-gel methods. Crystal structure of the pure BFO and La and Gd modified $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ were characterized by X-ray diffraction (XRD) method. Related data were also studied by XPert High Score Plus program for phase and peak analysis. Dielectric properties were analyzed based on the ready capacitance and dielectric loss data which were measured by the variation of frequency and temperature. It was observed and evaluated that the partial substitutions of Bi^{3+} and Fe^{3+} ions by La and Gd, respectively, critically influence the crystal structure and dielectric properties in different way. It is proposed that the such substitutions may have potential to improve the weak properties of bismuth ferrite.

Key words: Multiferroic, BiFeO_3 , Solid State Reaction Method, XRD, Dielectric Constant, Dielectric Loss

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Materials Science and Engineering, March/ 2022

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Sait BOZGEYİK
Page Numbers: 132

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarımın yürütülmesi sürecince akademik bilgisiyle çalışmalarına yön veren, çalışmalarım boyunca değerli yorumlarını, tecrübesini ve emeğini esirgemeyen, aynı zamanda her türlü imkân ve özgürlüğü sağlayan öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mehmet Sait BOZGEYİK'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca çok değerli tecrübeleriyle bana birçok konuda katkıda bulunan değerli hocalarım Dr.Öğr. Üyesi Handan ÖZLÜ TORUN'a ve Doç. Dr. Süleyman KERLİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Değerli desteklerinden dolayı tez izleme komitesi üyesi hocalarım Prof. Dr. Mehmet TÜMER'e, Prof. Dr. Serhan URUŞ'a ve Doç. Dr. Mehmet Hakan MORCALI'ya teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarımız sürecinde her türlü desteği sağlayan ve laboratuvar imkânlarını bize sunan Prof. Dr. Serhan URUŞ'a çok teşekkür ederiz. Yapıcı yorumlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KARTERİ'ye teşekkür ederim.

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca değerli katkılarından dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam için maddi destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (BAP) (Proje No: 2019/1-23D) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini ve teşviklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nurvet KIRKGEÇİT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Manyetizma	4
1.1.1. Ferromanyetizma	10
1.1.2. Antiferromanyetizma	12
1.2. Ferroelektriklik	13
1.3. Multiferroiklik ve manyetoelektriklik	20
1.4. Bizmut ferrit (BiFeO ₃): Kristal yapısı, elektriksel ve manyetik özellikleri	27
1.5. Dielektriklik.....	29
1.5.1. Dielektrik kutuplanma mekanizmaları.....	31
1.5.2. Dielektrik kayıp ve gevşeme (relaksasyon) mekanizmaları	41
1.5.2.1. Debye modeli	41
1.5.2.2. Cole-Cole modeli	45
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR/LİTERATÜR ÖZETİ	47
2.1. Bizmut İyonu (Bi ³⁺) Yerine Katkılama	51
2.2. Demir İyonu (Fe ³⁺) Yerine Katkılama	52
2.3. Bizmut İyonu (Bi ³⁺) ve Demir İyonu (Fe ³⁺) Yerine Yapılan Katkılamalar	54
3. MATERYAL VE METOD	57
3.1. Materyal.....	57
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	57
3.2. Metod.....	58
3.2.1. Deneysel teknikler ve numunelerin hazırlanması	58
3.2.1.1. Katı hal reaksiyon yöntemi	59
3.2.1.2. Hidrotermal yöntemi	62
3.2.1.3. Sol jel yöntemi	65
3.2.2. Karakterizasyon tekniklerinde kullanılan cihazlar.....	67
3.2.2.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi	68
3.2.2.2. Dielektrik spektroskopi analizi	69

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	71
4.1. Kristal Yapı Analizi.....	71
4.1.1. Katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen katkısız BFO numunelerinin kristal yapı analizi	71
4.1.2. Katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=\text{La}$, $y=\text{Gd}$) toz numunelerin kristal yapı analizi	76
4.1.3. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenen BFO ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$ toz numunelerin kristal yapı analizi.....	84
4.1.4. Sol jel yöntemi ile sentezlenen BFO toz numunenin kristal yapı analizi	86
4.2. Dielektrik Ölçümler.....	87
4.2.1. Frekansa bağlı dielektrik özelliklerin incelenmesi	87
4.2.1.1. Farklı sinterleme sıcaklıklarında katkılanmamış BFO seramiklerin frekansa bağlı dielektrik özelliklerinin incelenmesi	87
4.2.1.2. Farklı sinterleme sıcaklıklarında katkılanmış $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=\text{La}$, $y=\text{Gd}$) seramiklerin frekansa bağlı dielektrik özelliklerinin incelenmesi.....	96
4.2.2. Sıcaklığa bağlı dielektrik özelliklerin değişimleri	109
4.2.2.1. Katkılanmamış BFO seramiğinin farklı frekanslarda dielektrik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi	109
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Bir atomun çekirdeği etrafında bir elektronun yörünge hareketi ve oluşturduğu akım halkasının şematik gösterimi.....	4
Şekil 1. 2. Elektronun spin hareketinin şematik gösterimi	6
Şekil 1. 3. Bir oksijen iyonunun (O^{2-}) p orbitalinin aracılık ettiği manyetik katyonun (Fe^{3+}) d orbitallerinin süper değişim etkileşiminin şematik gösterimi	8
Şekil 1. 4. (a) Simetrik değişim durumunda doğrusal antiferromanyetik (b) antisimetrik değiş tokuş etkileşimi durumunda zayıf net manyetizasyonlu eğimli manyetik momentlerin şematik gösterimi.....	9
Şekil 1. 5. Ferromanyetik histerise döngüsünün şematik gösterimi	11
Şekil 1. 6. Ferromanyetik malzemenin doyum mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişiminin şematik gösterimi	12
Şekil 1. 7. Basit kübik kafesler için farklı antiferromanyetik düzen türlerinin şematik gösterimi	12
Şekil 1. 8. (a) Ferroelektrik, piroelektrik, piezoelektrik, dielektrik arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (b) piezoelektrik etkilerin gösterimi (c) piroelektrik etkinin gösterimi	13
Şekil 1. 9. Ferroelektrik histerise eğrisinin (P-E) şematik gösterimi	14
Şekil 1. 10. (a) Serbest enerji (b) birinci dereceden faz geçişinin dielektrik sabiti ve kendiliğinden kutuplanması.....	19
Şekil 1. 11. (a) Serbest enerji (b) ikinci dereceden faz geçişinin dielektrik sabiti ve kendiliğinden kutuplanması.....	19
Şekil 1. 12. Ferroik düzen parametreleri arasındaki oluşabilecek muhtemel çiftlenimlerin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1. 13. Yalın elektron çifti nedeniyle ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi.	24
Şekil 1. 14. Yük düzeni nedeniyle ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi.....	24
Şekil 1. 15. Geometrik sınırlamadan dolayı ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi	25
Şekil 1. 16. Spiral manyetik düzenden kaynaklı ferroelektrikliğin mekanizması	25
Şekil 1. 17. Doğrusal manyetik düzenden kaynaklı ferroelektrikliğin mekanizması.....	26
Şekil 1. 18. BFO'nun rombohedral birim hücre yapısının şematik gösterimi.....	27
Şekil 1. 19. BFO'nun hegzagonal yapıda birim hücre yapısının şematik gösterimi	28
Şekil 1. 20. BFO' nun spin spiral yapısının şematik gösterimi	29
Şekil 1. 21. Elektriksel dipolün şematik gösterimi.....	30
Şekil 1. 22. (a) Harici elektriksel alan uygulanmamış atom (b) elektriksel alanın uygulanmasıyla elektron yük bulunun çekirdeğe göre yer değiştirmesinin şematik gösterimi	31
Şekil 1. 23. (a) Harici bir elektrik alanın yokluğunda iyonik dielektrik (b) bir dış alanın etkisi altında iyonik kutuplanmanın şematik gösterimi	32
Şekil 1. 24. Bir elektrik alanı içinde daimi elektrik dipolünün şematik gösterimi.....	33
Şekil 1. 25. Arayüzey kutuplanmasının şematik gösterimi	34
Şekil 1. 26. Bir alternatif elektrik alanın etkisinde farklı kutuplanma mekanizmalarının frekansa bağlı değişimi	34
Şekil 1. 27. Yüklü bir kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik yerleştirilmeden önceki durum	35

Şekil 1. 28. (a) Yüklü bir kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik yerleştirildikten sonraki durum (b) harici bir elektriksel alan olmadığında rastgele yönelimli elektriksel dipollere sahip bir dielektrik.....	37
Şekil 1. 29. Elektriksel alan etkisindeki bir dielektrikte elektriksel dipollerin yönelimi	37
Şekil 1. 30. Yüklü bir kapasitörün şematik gösterimi	39
Şekil 1. 31. Debye modelinden dielektrik geçirgenliğin gerçek ve hayali bileşenleri için frekans bağımlılığı	44
Şekil 1. 32. Debye geçirgenlik spektrumu için Cole-Cole grafiği.....	44
Şekil 1. 33. Cole-Cole modeli için kompleks geçirgenlik grafiği	46
Şekil 2. 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ikili sisteminin faz diyagramı.....	48
Şekil 3. 1. Katı hal reaksiyon yönteminin akış şemasının gösterimi.....	59
Şekil 3. 2. Katı hal reaksiyonu için Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 oksit tozlarının agat havan yardımıyla karıştırılması ve öğütülmesi	60
Şekil 3. 3. Kalsinasyon işlemi	60
Şekil 3. 4. Kalsinasyon işlemlerinde kullanılan Protherm marka fırın.....	61
Şekil 3. 5. Hidrotermal yöntem sürecinin şematik gösterimi	63
Şekil 3. 6. (a) Başlangıç maddelerin çözünmesi (b) KOH yardımıyla çöktürme işlemi (c) çöktürme işleminin tamamlanması	63
Şekil 3. 7. (a) Çöktürme sonrası süzme, yıkama ve kurutma (b) kurutma sonrası potasyum hidroksit ve potasyum nitrat ilavesi	64
Şekil 3. 8. Hidrotermal işlem.....	64
Şekil 3. 9. Sol jel yönetim sürecinin şematik gösterimi	66
Şekil 3. 10. a) Başlangıç maddelerinin çözünmesi b) sol oluşumu için ısıtma işlemi c) sol oluşumu d) jel oluşumu e) ön kurutma f) ve g) öğütme.	67
Şekil 3. 11. Philips X'pert PRO marka XRD cihazı.....	68
Şekil 3. 12. Metal levhalar arasına dielektrik malzeme konulduğunda kapasitörlerin şematik gösterimi	70
Şekil 4. 1. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenen % 5 fazla bizmut (Bi) ekli 850 °C' de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım deseni	71
Şekil 4. 2. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C' de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım deseni.....	73
Şekil 4. 3. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş %10 fazla bizmut (Bi) ekli 865 °C' de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım deseni	74
Şekil 4. 4. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 885 °C' de sinterlenmiş BFO numunesinin XRD kırınım deseni	75
Şekil 4. 5. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 820 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni.....	77
Şekil 4. 6. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni.....	78
Şekil 4. 7. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni.....	79
Şekil 4. 8. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 820 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni	80
Şekil 4. 9. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 840 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni	81
Şekil 4. 10. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 865 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni	82

Şekil 4. 11. 885 °C'de kalsine edilmiş BFO ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03$ ve 0.05) toz numunelerin XRD kırınım deseni	83
Şekil 4. 12. Hidrotermal yöntemiyle hazırlanan BFO nano tozlarının XRD kırınım deseni	84
Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş BFO-L-G-10-3 tozlarının XRD kırınım deseni	85
Şekil 4. 14. 500 °C' de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım deseni.....	86
Şekil 4. 15. 850 °C' de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi	87
Şekil 4. 16. %10 fazla bizmut (Bi) ekli 865°C' de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi	90
Şekil 4. 17. (a) Bir dielektrik kapasitörün şematik gösterimi (b) boşluklar ve taneleri (grains) içeren kapasitörünün şematik gösterimi	92
Şekil 4. 18. Gözenekli ve değişik boyut ve şekilde tanelere sahip seramik bir malzemenin sığasını temsil eden eş değer devre modeli	93
Şekil 4. 19. 885 °C' de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabit ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi.....	95
Şekil 4. 20. 820 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi	98
Şekil 4. 21. 850 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi.....	100
Şekil 4. 22. 850 °C' de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi.....	102
Şekil 4. 23. 820 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi.....	103
Şekil 4. 24. 840 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi.....	105
Şekil 4. 25. 865 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi.....	106
Şekil 4. 26. 885' de sinterlenmiş BiFeO_3 ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03$ ve 0.05) seramiklerin dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi.....	107
Şekil 4. 27. 885 °C'de sinterlenmiş saf BiFeO_3 ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01,$ 0.03 ve 0.05) seramiklerin dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi	108
Şekil 4. 28. Seçili frekanslarda BFO seramiğinin kapasitans (dielektrik permitivitenin) değerinin sıcaklığa bağlı değişimi	109
Şekil 4. 29. BFO seramiğinin seçili frekanslarda dielektrik kaybının sıcaklığa bağlı değişimi	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3. 1. Katı hal reaksiyon yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler	57
Çizelge 3. 2. Hidrotermal yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler	57
Çizelge 3. 3. Sol jel yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler.....	58
Çizelge 4. 1. Sinterleme sıcaklığına bağlı BFO seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi.....	76
Çizelge 4. 2. Sinterleme sıcaklığına bağlı %1 Gd modifiye edilmiş seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi	80
Çizelge 4. 3. Sinterleme sıcaklığına bağlı %7 Gd modifiye edilmiş seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi	83
Çizelge 4. 4. BFO, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$ numunelerinin hesaplanan tolerans faktörü değerleri	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BFO	: Bizmut ferrit (BiFeO_3)
$\vec{\mu}_L$	: Yörüngesel manyetik moment
$\vec{\mu}_S$	: Spin manyetik moment
m_e	: Elektronun kütlesi
e	: Elektronun yükü
μ_B	: Bohr magnetonu
$\vec{\mu}$	: Toplam manyetik moment
I	: Çekirdek etrafındaki yörüngede hareket eden elektronun hareketinden dolayı oluşan akım
v	: Yörüngesel sürat
$\vec{L}$	: Açısal momentum
l	: Orbital kuantum sayısı
$\vec{S}$	: Spin açısal momentum
s	: Spin kuantum sayısı
$\hbar$	: Plank sabiti
E_{ex}	: Değiş tokuş enerjisi
J	: Değiş tokuş integrali
S_i	: i elektronunun spin manyetik moment
S_j	: j elektronunun spin manyetik moment
$\emptyset$	: Spinler arasındaki açı
H_{DM}	: Dzyloshinsky-Moria (DM) etkileşim enerjisi
D_{ij}	: Dzyloshinsky-Moria (DM) vektörü
M	: Manyetizasyon
M_S	: Doygunluk manyetizasyonu
M_R	: Kalıcı manyetizasyon
H	: Manyetik alan
H_c	: Zorlayıcı manyetik alan
T_c	: Curie sıcaklığı
C	: Curie sabiti
T	: Sıcaklık
T_N	: Néel sıcaklığı
χ_e	: Malzemenin elektriksel alınganlığı
P_s	: Doyum kutuplanması
P_r	: Kalıntı kutuplanma
E	: Elektriksel alan
E_c	: Zorlayıcı elektriksel alan
μ_{ij}	: Manyetik duyarlılığın ikinci dereceden tensörü
ϵ_{ij}	: Dielektrik duyarlılığın ikinci dereceden tensörü
α_{ij}	: Manyetoelektriklik katsayısı
$\vec{p}$	: Dipol moment
$\vec{P}$	: Kutuplanma
σ_0	: Her bir plakadaki yüzey yük yoğunluğu
$\vec{D}_0$	: Elektrik yer değiştirme (ya da elektrik akı yoğunluğu)
$\vec{E}_0$	: Levhalar arasında oluşan elektriksel alan
ΔV_0	: Plakalar arasında oluşan potansiyel fark
C_0	: Dielektrik yokken paralel levhalı kapasitörün kapasitansı
C	: Kapasitans

ϵ_r	: Bağlı dielektrik sabiti
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik geçirgenliği
ϵ	: Malzemenin dielektrik sabiti
$\vec{E}_0$	: Dielektrik bulunmadığı durumda metal elektrotlardan kaynaklı oluşan elektriksel alan şiddeti
$\vec{E}_i$	: Polarize olmuş dielektriğin meydana getirdiği elektriksel alan şiddetini
P_1	: Dağılım kutuplanması
ω	: Açısal frekans
P_2	: Dipolar kutuplanma
ϵ^*	: Kompleks dielektrik geçirgenlik
ϵ'	: Kompleks dielektrik geçirgenliğin reel kısmı
ϵ''	: Kompleks dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmı
$\tan \delta$	: Dielektrik kayıp
AC	: Alternatif akım
Bi	: Bizmut
Fe	: Demir
La	: Lantanyum
Gd	: Gadolinyum
XRD	: X-Işını kırınımı
°C	: Santigrat derece

1. GİRİŞ

Son yıllarda multifonksiyonel akıllı malzemeler sayesinde her geçen gün yeni ürünleri piyasaya sürülen akıllı cihaz teknolojisi dünya genelinde hızla büyüyen bir pazar haline gelmiştir. 5G mobil iletişim teknolojisinin yükselmesiyle birlikte aşırı tüketimlerin meydana getirdiği rekabet ortamı, mikrodalga cihazlarda daha küçük boyutlu, daha hızlı çalışmaya sahip ve düşük enerji tüketimli güvenilir elektronik cihazların yanı sıra veri depolama kapasitelerinin artırılması gibi pek çok beklentileri de beraberinde getirmiştir (Samantray ve Choudhary, 2021). Bu ve benzeri talepler yeni ve/veya gelecek nesil nanoteknolojik cihaz uygulamalarına önemli bir ivme kazandırmıştır. Bu bağlamda yeni multifonksiyonel malzemelerin sentezlenmesine ek olarak, var olan malzemelerdeki klasik bulguların ötesinde bilinmeyen özelliklerinin ortaya konulması, bu sayede işlevselliklerinin çoğaltılması, nanoteknolojik açıdan yenilikçi bilimsel çalışma konularından biri haline gelmiştir. Yapılan çalışmalarda çok fonksiyonlu malzemelerin sentezlenmesi ve/veya özelliklerinin geliştirilmesinde en çok ilgi gören yaklaşımlardan biri, farklı fiziksel özelliklerin bir araya getirilmesi (kompozit malzeme) veya tek bir malzemede bir arada bulunması olmuştur (Khomskii, 2006).

Multiferroikler, ferroik düzen parametrelerinin (anti-ferromanyetik, anti-ferroelektrik ve/veya ferroelastik) en az ikisini tek bir malzemede aynı anda gösterebilen çok işlevli malzemelerdir (Hajra ve ark., 2011). Ferroik düzen parametreleri arasındaki karşılıklı çiftlenimler (etkileşimler) nedeniyle multiferroikler, manyetoelektrik etki gibi ilave fonksiyonel özellikler gösterebilmektedirler. Çeşitli fonksiyonel özellikleri sayesinde multiferroikler, çok işlevli malzemelerin sentezi ve teknolojik tasarımı gibi ileri teknoloji endüstrinin gereksinimlerini karşılamada gelecek vaad eden önemli mühendislik malzemelerdendir. Fakat multiferroik malzemelerin sayısı sınırlıdır ve oda sıcaklığında manyetizasyon, kutuplanma ve manyetoelektrik çiftlenim gibi fiziksel özellikleri mevcut uygulamalar için henüz uygun değildir (Yakout, 2021). Aşılması gereken önemli zorluklardan biri oda sıcaklığında ferroelektrik ve (anti)ferromanyetik düzen parametreleri arasında güçlü bir etkileşim gösteren malzemelerin sentezlenmesidir (Ederer ve Fennie, 2008). Bizmut ferrit (BiFeO_3 , BFO), oda sıcaklığında ferroelektrik ve manyetik özelliklerin her ikisini aynı anda sunabilen akıllı multiferroik bir malzemedir. Dolayısıyla perovskit yapıya sahip olan BFO, oda sıcaklığında tek fazlı bir multiferroik malzeme olmasıyla teknolojik cihaz uygulamalarında oldukça önemli bir yerdedir. BFO ve yan fazları ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) üzerindeki uygulamalı araştırmaların çoğu gaz sensörü, fotovoltaiik vb.

uygulama dışında spintronik bilgi depolama/bilişim teknolojisinde cihaz uygulamalar için multiferroik davranışını keşfetmeye ve geliştirmeye yöneliktir (Gil-González ve ark., 2020; Vinayakumar ve Nagaraja, 2020). Özellikle spintronik uygulama günümüzün elektronik cihazlarında var olan büyük sorunları çözmeyi amaçlayan gelecek vaat eden bir teknolojidir. Bu teknoloji, modern yarıiletken mikroelettronik ve manyetik depolama cihazlarının ana işlevlerini tek bir çipte birleştirmeyi amaçlamaktadır (Yakout, 2020). Bundan dolayı tek fazlı elektriksel ve manyetik özellikleri geliştirilmiş nano boyutta BFO bileşiğinin sentezlenmesi, mevcut olanların geliştirilmesine ve/veya yeni teknolojik uygulama konseptleri için olanaklar sunması beklenmektedir. Bu nedenle BFO bileşiği yaygın teknolojinin yanı sıra bilimsel araştırmalar için de büyük ilgi görmektedir.

Son yıllarda BFO üzerine çok fazla araştırma yapılmış olmakla birlikte, elektrik ve manyetik alanlara karşı zayıf tepkisi nedeniyle, henüz elektronik endüstrilerinde önemli bir katkı sağlayamamıştır (Sharma ve ark., 2021; Ranjbar ve ark., 2018). Bunun en önemli nedeni nanoyapılı tek fazlı BFO bileşiğinin sentezlenme zorluğu ve buna bağlı olarak ortaya çıkan ikincil (yan) fazlardır ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ vb.). İkincil faz oluşumlarına ilaveten bizmutun yüksek uçuculuğu bizmut boşluklarının (VBi^{3-}) ve oksijen boşluklarının (VO^{2+}) oluşumuna yol açabilmektedir. Bu safsızlık fazları ve buna bağlı olarak kristal yapıda oluşan kusurlar BFO' nun elektriksel özelliklerini olumsuz etkileyen yüksek kaçak akıma (yüksek dielektrik kayıp) yol açabilmektedir. Bu olumsuzlukların yanısıra antiferromanyetik düzen, orantılı olmayan 62 nm periyot ile (110) yönünde eğimli manyetik momentlerin dönmesi nedeniyle uzaysal olarak uzun menzilli sikloidal dönüş yapısına sahiptir. Kalan manyetik moment ve lineer manyetoelektrik her 62 nm çevrim periyodunda kaybolur. Bu nedenle BiFeO_3 ile ilgili araştırmalar esas olarak bu sorunların çözümüne yöneliktir (Bozgeyik ve ark., 2020). Mevcut bilimsel araştırmalar farklı şekillerdeki (seramik, tek kristal, ince film, kompozit ve nanoyapı) BFO bileşiğine ait fiziksel özelliklerin anlaşılması ve zayıf elektriksel/manyetik özelliklere yol açan içsel ve dışsal etkenlerin araştırılması üzerinedir. Güncel literatür çalışmalarında elektriksel özelliklerin numune sentezleme esnasında kullanılan yöntem parametrelerine bağlı olarak katkılama yapılan iyonun türüne, miktarına ve bölgeye (Bi ve/veya Fe) göre değişiklikler gösterdiği bildirilmiştir.

BFO' nun zayıf multiferroik özelliklerini iyileştirmek için araştırmacılar tarafından literatürde uygulanan yaygın stratejiler;

- (i) Nadir toprak (Lantanitler) veya geçiş metali elementlerinin BiFeO_3 ' ün Bi ve/veya Fe yerine katkılanması

- (ii) Spiral spin yapıyı değiştirmek ve daha yüksek bir net manyetik moment elde etmek için BiFeO_3 nanoparçacıklarının 62 nm altında tane büyüklüğü ile sentezlenmesi
- (iii) Yüksek saflıkta BiFeO_3 ürün eldesi için farklı üretim tekniklerinin kullanılması
- (iv) BiFeO_3 ve bazı diğer perovskitlerle (BaTiO_3 gibi) kompozit malzeme oluşturulmasıdır.

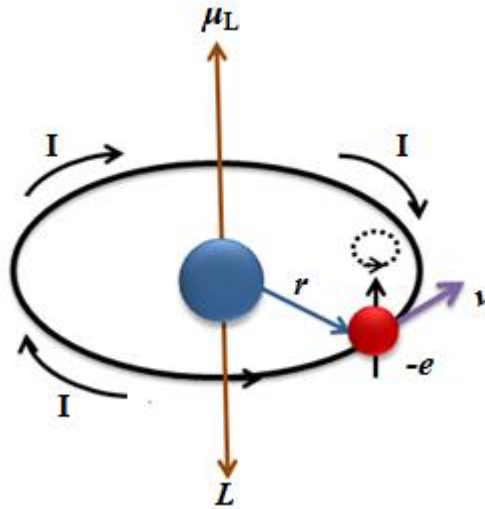
Bu tez çalışmasında, farklı sinterleme sıcaklıklarında sentezlenen BFO ve katkılı $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) seramiklerinin katkılama türü ve oranına bağlı olarak kristal yapılarının, olası mevcut safsızlık fazlarının farklı frekans ve sıcaklık aralıklarında dielektrik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. “Multiferroik bizmut ferrit seramik malzemelerin yapısal ve dielektrik özelliklerine bazı lantanitlerin katkısının etkisi” konu başlıklı sunulan bu doktora tez çalışmasında genel bir girişle birlikte teorik bilgiler ve yapılan deneysel çalışmalar özetle;

- Manyetizma, manyetik etkileşimler (süper değiş-tokuş etkileşimi, Dzyloshinsky-Moria etkileşimi) ve ferroik düzen parametrelerinin (ferroelektriklik, ferromanyetiklik, antiferromanyetiklik vb.) temel fiziksel özellikleri
- Multiferroiklik, multiferroik malzemelerin sınıflandırılması ve manyetoelektriklik etkisinin fiziksel kökenin kaynağı
- BiFeO_3 ’ ün kristal yapısı, ferroelektriklik ve (anti)ferromanyetik özelliklerin nasıl ortaya çıktığı, antiferromanyetik ve spin spiral yapısı hakkında genel teorik bilgiler
- Dielektriklik, dielektrik kutuplanma mekanizmaları, dielektrik kayıp ve gevşeme mekanizmaları (Debye modeli, Cole-Cole modeli)
- Elektriksel ölçüm yönteminde kullanmış olduğumuz dielektrik spektroskopisi ve kapasitans, dielektrik sabiti, kayıp tanjant, kapasitör oluşumu gibi fiziksel nicelikler
- BiFeO_3 ’ ün mevcut teknolojik uygulamalarda karşılaşılan temel sorunlar ve yakın zamanda zayıf elektriksel özelliklerini iyileştirmeye yönelik güncel literatürde ortaya konulan yöntemler ve teknikler
- BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) tozlarının sentezinde kullanılan katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemi ve sol jel yönteminin deneysel süreci
- Farklı yöntemlerle hazırlanmış olan BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) toz numunelerinin kristal yapı analizi

- BiFeO₃ ve Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07) seramiklerin frekansa ve sıcaklığa bağlı (kapasitans, dielektrik geçirgenlik (permittivity), dielektrik kayıp) dielektrik özelliklerinin incelenmesi
- Son olarak elde verilerin analizinden edilen bulgular bağlamında sonuç ve öneriler sunulmuştur.

1.1. Manyetizma

Manyetik malzemelerin tarihi manyetit (Fe₃O₄) mineralinin keşfiyle binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. İlk keşiften bu yana birçok manyetik malzeme bulunmuştur ve elektronik kartlar (manyetik şeritler), enerji üretimi ve iletimi, elektronik cihazlar, dijital veri depolama, tıbbi cihazlar ve benzeri birçok teknolojik alanda kullanılmaktadırlar. Manyetizma, elektronların hareketi ile ortaya çıkan manyetik dipol momentlerin bir sonucudur. Elektronlar atom çekirdeği etrafındaki hareketinden kaynaklanan yörüngesel manyetik moment (μ_L) ve elektronların kendi eksenini etrafında dönme hareketinden kaynaklanan spin manyetik moment (μ_S) olmak üzere iki tür manyetik dipol momente sahiptirler (Hajalilou ve ark., 2016). Protonlar ve nötronlarında kendine özgü manyetik dipol momentleri vardır. Ancak manyetik moment parçacıkların kütlesiyle ters orantılı olduğundan dolayı, nükleer manyetizma elektronik manyetizma ile karşılaştırıldığında çok küçüktür (Poplavko, 2019). Her bir elektron bu iki dönüş hareketinden dolayı bir elektrik akım halkası oluşturur ve bir manyetik dipol momente sahip olur. Bu döngüdeki akımın yönü elektronun dönüş yönünün tersidir. Bohr atom teorisine göre m_e kütleli bir elektron (e) r yarıçaplı dairesel bir yörüngede v hızıyla hareket eder (Şekil 1. 1).



Şekil 1. 1. Bir atomun çekirdeği etrafında bir elektronun yörünge hareketi ve oluşturduğu akım halkasının şematik gösterimi (Dionne, 2009)

Bir elektron $2\pi r$ ’ lik (çemberin çevre uzunluğu) bir mesafeyi T (periyot) zamanda aldığı için yörüngesel sürati (v):

$$v = \frac{2\pi r}{T} \quad (1.1)$$

eşittir. Çekirdek etrafındaki yörüngede dönen bu elektronun halka şeklinde oluşturduğu akım (I), elektronun yükünün bir dolanım için geçen zamana bölümüne eşittir.

$T = 2\pi/\omega$ ve $\omega = v/r$ bağıntıları kullanılarak:

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{-ev}{2\pi r} \quad (1.2)$$

elde edilir. Denklem 1.2’ deki eksi işareti elektronun akıma zıt yönde hareket ettiğini ifade eder. Eğer bir akım döngüsü A alanına sahipse ve I akımı taşıyorsa, oluşturduğu yörüngesel manyetik moment:

$$\vec{\mu}_L = IA \quad (1.3)$$

dir. Burada $A=\pi r^2$ yörüngenin çevrelediği alan vektörüdür. Manyetik moment Am^2 cinsinden ölçülür. Bu durumda yörüngesel manyetik moment:

$$\vec{\mu}_L = IA = \left(\frac{-ev}{2\pi r}\right) \pi r^2 = -\frac{1}{2} evr \quad (1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Elektronun açısal momentumunun (L) vektörel büyüklüğü:

$$L = r \times p = r \times m_e v = m_e vr \quad (1.5)$$

olduğundan yörüngesel manyetik moment:

$$\vec{\mu}_L = \left(-\frac{e}{2m_e}\right) \vec{L} \quad (1.6)$$

olur. Denklem 1.6 elektronun manyetik momentinin yörüngesel açısal momentum ile orantılı olduğunu gösterir. Elektron negatif yüklü olduğundan, μ_L ve L vektörleri yörünge düzlemine dik olarak zıt yönlerde yönelmişlerdir. Kuantum fiziğine göre yörüngesel açısal momentum kesiklidir. Her zaman $\hbar = h/2\pi = 1,06 \times 10^{-34}$ J.s nin bir tam katı olmalıdır.

Açısal momentum:

$$\vec{L} = 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots, l\hbar \quad (1.7)$$

değerlerini alabilir. Bu durumda yörüngesel manyetik moment:

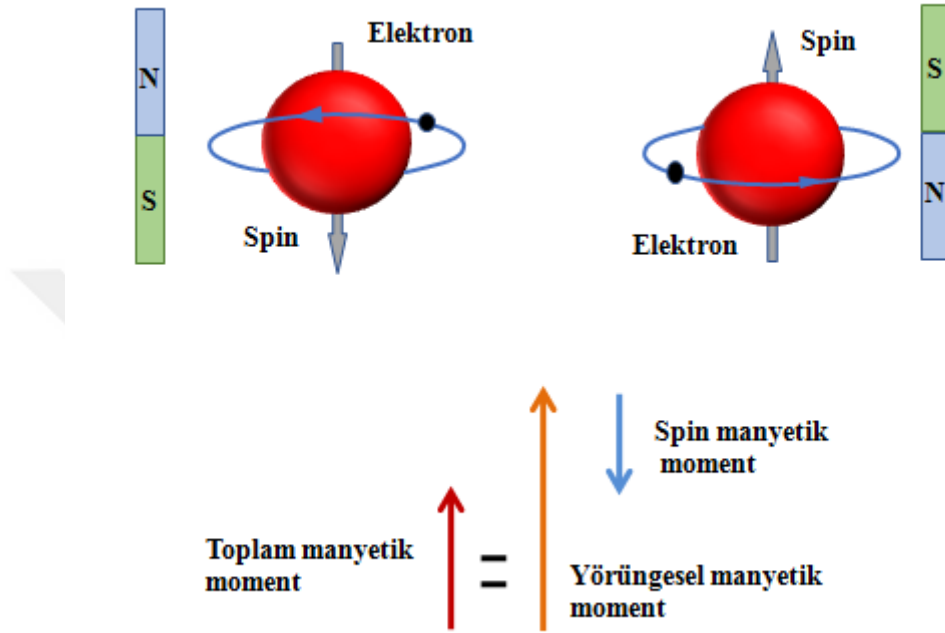
$$\vec{\mu}_L = -\frac{e\hbar}{2m_e} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (1.8)$$

olarak yazılabilir. Burada μ_B Bohr magnetonudur. Bohr magnetonu elektron manyetik momentini için mümkün olan en küçük değerdir.

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A. m}^2 \quad (1.9)$$

Maddelerin çoğu için, elektronların yörüngesel hareketinin oluşturduğu manyetik etki ya sıfır ya da oldukça küçüktür.

Manyetik momente diğer bir katkı elektronların kendi ekseninde (spin hareketi) dönmesi sonucu oluşan spin manyetik momentten gelmektedir. Spin manyetik momentleri bir eksen boyunca yukarı veya aşağı yönde olabilir (Şekil 1. 2).



Şekil 1. 2. Elektronun spin hareketinin şematik gösterimi

Elektron spininin oluşturduğu manyetik moment:

$$\vec{\mu}_s = \frac{-e\hbar}{2m_e} \quad (1.10)$$

ile verilir. Spin açısal momentumun büyüklüğü:

$$\vec{S} = \hbar \vec{s} \quad (1.11)$$

ve spin açısal momentumu ile ilişkili spin manyetik moment:

$$\vec{\mu}_s = -2\mu_B \vec{s} \quad (1.12)$$

dir. Bir elektronun toplam manyetik momentini (μ) spin ve yörünge açısal momentumlarının toplamına eşittir ve:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s = -\mu_B \vec{l} - 2\mu_B \vec{s} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{l} + 2\vec{s}) \quad (1.13)$$

olarak elde edilir (Ranno, 2014). Tüm yörüngeleri dolu bir atomun toplam dipol moment sıfırdır. Çünkü elektronların tümü zıt spinli çiftler halinde olduğundan dolayı her elektronun manyetik moment, çiftteki ikinci elektronun zıt momenti tarafından yok edilir. Yalnızca

kısmen doldurulmuş kabuklara sahip atomlar (yani eşleştirilmemiş spinler) net bir manyetik momente sahip olabilir. Bu nedenle yörüngeleri tamamen dolmuş atomlarda malzemeler kalıcı olarak manyetik dipollere sahip değildir. Geçiş elementleri gibi bazı elementler (3d, 4d, 5d), lantanitler (4f) ve aktinitler (5f), eşleşmemiş bir elektron nedeniyle net bir manyetik momente sahiptir. Manyetizma türleri, diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizmadan oluşur. Malzemeler bu manyetizma türlerinden en azından birisine sahiptir ve davranışları, uygulanan manyetik alan etkisinde elektron ve atomsal manyetik dipollerin sergilediği harekete bağlıdır.

Manyetik olarak düzenlenmiş sistemlerde, manyetik momentler kuantum mekaniksel olarak birbirleriyle eşleşir. Yakın iki komşu atomun eşleşmemiş elektronları olduğunda, elektron spinlerinin paralel mi yoksa antiparalel mi olduğu, değiş tokuş (exchange) adı verilen kuantum mekaniksel etkinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. İki elektron arasında itici Coulomb etkileşimi ve değiş tokuş etkileşimi olmak üzere iki tür etkileşim vardır. Değiş tokuş, iki elektronun elektrostatik etkileşme enerjisinin manyetik momentlerinin bağlı yönelimine bağlı olabilecekleri bir mekanizma sağlar. Değiş tokuş etkileşimi, kuantum mekaniğindeki Pauli dışlama ilkesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu ilke bir orbitalin maksimum iki elektron aldığını ve elektronların zıt spinli olduğunu belirtmektedir. Paralel spinli iki elektron arasındaki ortalama mesafe, antiparalel spinli elektronlar arasındaki ortalama uzaklıktan farklıdır. Eğer spinler antiparalel olarak sıranmışlarsa, uzaysal olarak üst üste gelecekler ve böylece elektrostatik Coulomb itme kuvvetini artıracaklardır. Tersine, eğer paralel spinler varsa, o zaman farklı yörüngeleri işgal etmeleri gerekir ve bu nedenle daha az Coulomb itmesine sahip olacaklardır (Spaldin, 2010). Bu nedenle iki spinin enerjisinin beklenen değeri dalga fonksiyonları örtüştüğünde aynı yönelime sahip iki spin için farklı yönelime sahip olanlardan farklıdır. Değiş tokuş etkileşimi, spinlerin paralel ve antiparalel yönelimi arasındaki Coulomb enerjisindeki farkı karakterize eder. Heisenberg, bu etkilerin Denklem 1.14' de verilen bir değiş tokuş enerjisine yol açtığını göstermiştir:

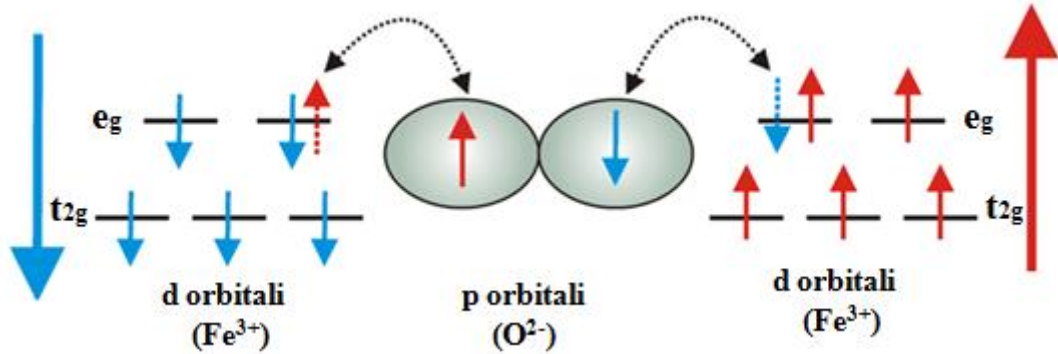
$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j == -2JS_iS_j\cos\emptyset \quad (1.14)$$

Burada J değiş tokuş integralidir. S_i : i elektronunun spin manyetik moment, S_j : j elektronunun spin manyetik moment ve $\emptyset$: spinler arasındaki açıdır. İki spin paralel olduğunda ($\cos\emptyset = 1$) enerji minimum olur ve J için pozitif bir değer elde edilir. Tersine spinlerin antiparalel hizalanması ($\cos\emptyset = -1$), negatif bir değiş tokuş integrali J verir. Heisenberg değişim teorisi uygulanan bir alanın yokluğunda bitişik momentlerin sıralanması

için hareket eden atomik momentler (spinler) arasındaki yerel (en yakın komşu) bir etkileşimi dikkate alır.

Malzemelerde çeşitli türlerde değiş tokuş etkileşimleri bulunmaktadır. Bunlar doğrudan değiş tokuş ve dolaylı (aracılı) değiş tokuş etkileşim olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan değiş tokuş etkileşimi, atomik dipol momentlerinden sorumlu orbitallerin doğrudan örtüşmesinden kaynaklanır. Dolaylı değiş tokuş etkileşimi ise aynı veya diğer türler üzerindeki manyetik ve manyetik olmayan orbitaller arasındaki örtüşmenin aracılık ettiği mekanizmaları içerir. Dolaylı değiş tokuş etkileşimi manyetik malzemenin türüne bağlı olarak süper değiş tokuş etkileşimi, çift değiş tokuş etkileşimi ve RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) değiş tokuş etkileşimi olmak üzere farklı sınıflara ayrılmıştır (McHenry ve Laughlin, 2012).

Simetrik değiş tokuş etkileşimi olarak da adlandırılan süper değiş tokuş etkileşimi iyonik katılarda gözlemlenir. Geçiş metallerinin oksitlerinde, sülfürlerinde ve halojenürlerinde manyetik iyonlar her zaman manyetik olmayan anyonlarla ayrılır. Bu nedenle manyetik iyonlar arasındaki mesafe doğrudan değiş tokuş etkileşimi için oldukça büyüktür (Du Trémolet de Lacheisserie, 2002). Süper değiş tokuş etkileşimi yarı dolu katyon orbitalleri ile aralarında bulunan manyetik olmayan bir ligandın (örneğin oksijen) örtüşen orbitalleri aracılığıyla gerçekleştirilir (Şekil 1. 3).



Şekil 1. 3. Bir oksijen iyonunun (O^{2-}) p orbitalinin aracılık ettiği manyetik katyonun (Fe^{3+}) d orbitallerinin süper değiş tokuş etkileşiminin şematik gösterimi (Zhang ve Li, 2013)

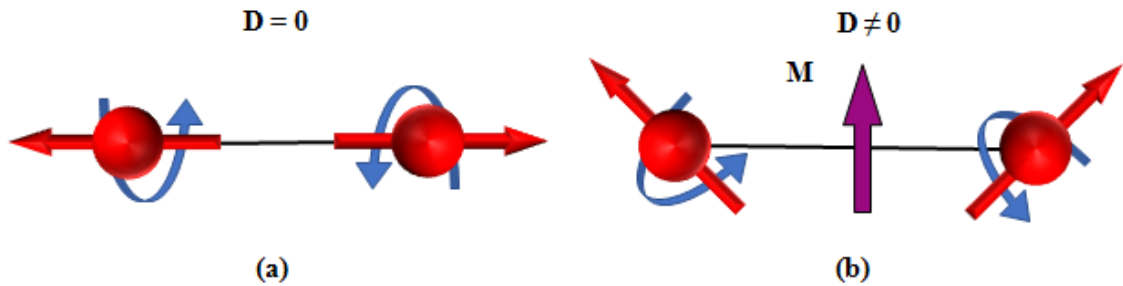
Her Fe^{3+} iyonu d kabuğunda 5 elektrona sahiptir ve Hund kuralı nedeniyle tüm spinler paraleldir. Bir sonraki en yakın komşu olan Fe^{3+} iyonları her zaman birbirine antiparalel olan spinlere sahiptir. Demir iyonunu (Fe^{3+}) çevreleyen oksijen oktahedrası d-düzeylerini, iki yüksek enerjili e_g ve üç düşük enerjili t_{2g} orbitali olmak üzere iki enerji durumuna böler. Oksijen iyonları (O^{2-}) Pauli dışlama ilkesini sağlamak için antiparalel sıralı

spinleriyle tamamen dolu olan $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinde elektronlara sahiptir. O^{2-} iyonu dolu bir elektron kabuğuna sahip olduğundan, oksijen iyonunun, p-orbitalinde, iyonik olarak bağlı bir sistemde komşu d-orbitaliyle örtüşen iki elektronu vardır. Bu hibridizasyon süper değişim olarak bilinen bir tür değiş tokuş mekanizması sağlar. Süper değiş tokuş etkileşimi antiparalel spinlere sahip oksijenin 2p orbitalinden gelen elektronlarla manyetik iyonların elektronları arasındaki sanal bir değişimdir. Böylece bu mekanizma her iki taraftaki Fe^{3+} katyonlarının spinleri zıt yönde olduğundan toplam enerjiyi düşürür ve anyon içeren hatta güçlü olan antiferromanyetizmaya doğru bir itici güç sağlar (Crangle, 1991). Genel olarak süper değiş tokuşun yoğunluğu metal atomunun manyetik momentlerinin büyüklüğüne, metal ve metalik olmayan element arasındaki yörünge örtüşmesine ve bağ açısına bağlıdır (Achary ve ark., 2012).

Antiferromanyetik olarak sıralanan örneğin $\alpha-Fe_2O_3$ gibi bileşiklerin bazılarında düşük sıcaklıkta zayıf bir kendiliğinden moment vardır. 1957’de Dzyaloshinskii, bu zayıf manyetizmayı tanımlamak için manyetik momentlerin kristalografik eksenlere ve birbirlerine göre yönelimine bağlı olan simetri temelinde bir model oluşturmuştur. Daha sonra Moria, iki manyetik moment S_i ve S_j arasındaki antisimetrik bir eşleşmenin etkileşim enerjisinin (Denklem 1.15):

$$H_{DM} = D_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \quad (1.15)$$

ile verildiğini göstermiştir. Burada D_{ij} Dzyaloshinsky-Moria (DM) vektörüdür ve vektörünün işareti birbirine doğru eğimli spinleri destekleyen pozitif bir değer ve birbirinden uzağa eğimli spinleri tercih eden negatif bir değerle eğimin yönünü belirler. Bu etkileşim S_i ve S_j ’yi D’ye ve birbirine dik olarak hizalama eğilimindedir ve manyetik momentlerin küçük bir eğimi ortaya çıkabilir (Şekil 1. 4).



Şekil 1. 4. (a) Simetrik değişim durumunda doğrusal antiferromanyetik (b) antisimetrik değiş tokuş etkileşimi durumunda zayıf net manyetizasyonlu eğimli manyetik momentlerin şematik gösterimi (Ederer ve Fennie, 2008)

Etkileşim enerjisinin S_i ve S_j değişimine göre değişmezliği, $D_{ij} = -D_{ji}$ olmasını gerektirir. İki manyetik moment 90° ’lik bir açı oluşturduğunda enerji en aza indirilir (Ederer

ve Fennie, 2008). Manyetik olarak sıralanmış sistemlerde antisimetrik değiş tokuş etkileşimin (Dzyloshinsky-Moria etkileşimi) etkisi, spinleri antiferromanyetik eksenenden uzaklaştırarak antiferromanyetik eksene dik bir yönde zayıf bir içsel ferromanyetik moment üretmesidir. Antisimetrik değiş tokuş etkileşimi bir manyetik iyonun uyarılmış durumu ile komşu iyonun temel durumu arasında meydana gelir. Dzyaloshinskii-Moriya etkileşimi, spinler arasındaki açı ile manyetik olmayan iyonların yer değiştirmesinin büyüklüğü arasında bağlantı kurar (Sharafullin ve ark., 2019). Bu nedenle antisimetrik Dzyloshinsky-Moria etkileşimi aynı zamanda spiral ferroelektriklerde manyetik olarak indüklenen iyonik yer değiştirmeleri içeren mikroskobik mekanizmadır. Bu sebeple antisimetrik değiş tokuş etkileşimi manyetizma kaynaklı elektriksel kutuplanmasının anlaşılması için önemlidir (Fuentes ve ark., 2015).

1.1.1. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler harici manyetik alanın yokluğunda ($H=0$ da) bile var olan kalıcı manyetik dipol momentlere sahiptirler. Bu sürekli yönelim komşu olan manyetik momentler arasındaki kuvvetli bir değiş tokuş etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Ferromanyetik malzemelerin bazı örnekleri demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), gadolinyum (Gd) ve disprorsiyumdur (Dy). Kalıcı manyetik momentler dış bir manyetik alanın etkisiyle bir kere paralel hale getirildikten sonra dış alan ortamdan kaldırılrsa bile malzeme mıknatıslanmış olarak kalır.

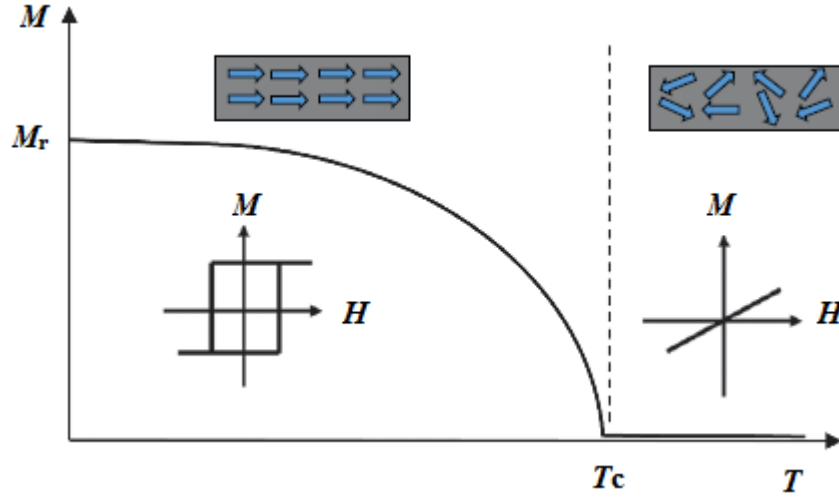
Ferromanyetik bir malzemede toplam enerji manyetik domain (bölge) oluşumu ile en aza indirilir. Bir ferromanyetik domain, tüm spin manyetik momentlerinin aynı yönde hizalandığı bir ferromanyetik malzemenin bir bölgesidir. Böylece bir domain, tek bir manyetik dipol gibi davranır. Farklı yönelimlere sahip olan bölgelerin arasındaki sınırlara domain duvarları denir. Bir ferromanyetik malzeme her biri farklı bir manyetik yönelime sahip birçok domainden oluşabilir. Bu nedenle harici bir manyetik alanın yokluğunda manyetik momentler rastgele yönelimli olduğu için malzemenin net manyetik momenti yoktur. Neredeyse tüm ferromanyetik malzemeler polikristaldır; rastgele yönelimli birçok küçük tek kristal tanecikleri oluşabilir. Bir tane de (grain) tek bir domain olabilir, bir domain birçok tane içerebilir veya büyük bir tane birkaç alana sahip olabilir (Khan ve ark., 2016).

The figure consists of two parts. The left part is an M-H diagram showing a hysteresis loop. The vertical axis is Magnetization (M) and the horizontal axis is Magnetic Field (H). The origin is O. The saturation magnetization is M_S . The coercive field is H_c . The remanent magnetization is M_R . The points A, B, C, D, E, F, G are marked on the loop. The right part shows two domain diagrams. The left diagram corresponds to point A and shows a mixture of domains with up and down spins. The right diagram corresponds to point B and shows a single domain with up spins. A blue arrow labeled M indicates the direction of magnetization.

Ferromanyetik malzemeye pozitif yönde artan bir manyetik alan (H) uygulandığında, manyetizasyon (M) manyetik alanla birlikte ilk önce doğrusal olmayan bir şekilde yavaşça, sonrasında ise daha hızlı bir artış gösterir ve doygunluğa ulaşır. Doyum noktasında (B), gözlemlenen manyetizasyon doygunluk manyetizasyonu (M_s) olarak adlandırılır. Doygunluk manyetizasyonu, manyetizasyon maksimum bir değere ulaştığında ve alanı artırdıkça daha fazla artmadığı zaman elde edilir. Doygunluk manyetizasyonu sıcaklığa bağlıdır ve Curie sıcaklığında sona erer. Doygunluktan sonra manyetik alan azaltıldığında manyetizasyon ilk manyetizasyon eğrisini takip etmez, Şekil 1. 6' da gösterildiği gibi farklı bir yoldan geçer. Alan sıfıra düşürüldüğünde numune uygulanan alan yönünde kalıcı mıknatıslanma (M_R) olarak adlandırılan pozitif bir değerde bir artık mıknatıslanmaya sahip olur (C). Bu artık mıknatıslanma zorlayıcı alan olarak adlandırılan bir H_c manyetik şiddet alanın tersine çevrilmesiyle yok edilebilir (D). Manyetik alanın ters yönde artırılmasıyla doygunluk manyetizasyonu sağlanır. Tüm döngünün pozitif ve negatif H değerleri bir histerise eğrisi olarak adlandırılır (Piramanayagam ve Chong, 2011).

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.16)$$

bir sabittir, T_c : Curie sıcaklığıdır ve T : Curie sıcaklığının

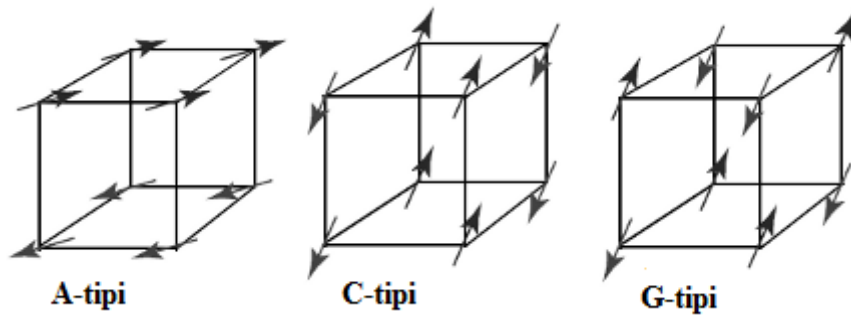


Şekil 1. 6. Ferromanyetik malzemenin doyum mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişiminin şematik gösterimi (Tang ve Pai, 2020)

Curie sıcaklığı üzerinde kendiliğinden mıknatıslanma yok olur (Şekil 1. 6).

1.1.2. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizma, farklı alt örgüler üzerinde değiş tokuş etkileşimi nedeniyle antiparalel hizalanmış spinlerin sıralı bir düzenlemesine sahip bir manyetizma türüdür. Denklem 1.14' deki en yakın komşular arasındaki değiş tokuş enerjisi negatif ise bunların antiparalel yönelmesi tercih edilir. Antiferromanyetik bir malzeme aynı büyüklükte antiparalel olarak hizalanmış manyetik momentlerin birbirini yok etmesinden dolayı net bir manyetik momente sahip değildir. Alt kafeslerin düzenlenmesi farklı şekilde gerçekleşebilir (Şekil 1. 7).



Şekil 1. 7. Basit kübik kafesler için farklı antiferromanyetik düzen türlerinin şematik gösterimi (Getzlaff, 2007)

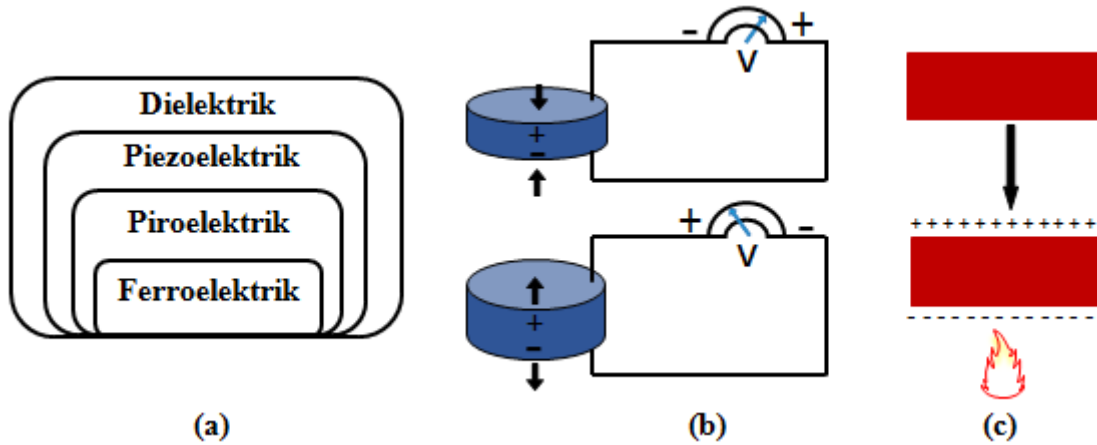
- A tipi: Düzlem içi manyetik düzen ferromanyetikken, düzlemler arası manyetik düzen antiferromanyetikdir.

- C tipi: Düzlem içi manyetik düzen antiferromanyetik iken, düzlemler arası manyetik düzen ferromanyetiktir.
- G tipi: Hem düzlem içi hem de düzlemler arası manyetik düzen antiferromanyetiktir.

Antiferromanyetik malzemeler T_N Néel sıcaklığının üzerinde paramanyetiktir. T_N 'nin üzerinde yeterli bir termal enerji, eşit ve zıt yönde hizalanmış atomik manyetik momentlerin birbirini götürmesine neden olur (Getzlaff, 2007).

1.2. Ferroelektriklik

Ferroelektrikler, belirli bir sıcaklıkta dışarıdan uygulanan bir elektriksel alanın yokluğunda döndürülebilir kendiliğinden kalıcı elektriksel dipollere sahip dielektrik malzemelerdir. Ferromanyetizmaya benzerliğinden yola çıkarak adlandırılan ferroelektriklik, 1921'de Valasek'in Rochelle tuzuna harici bir elektrik alanı uygulanmasıyla kutuplanmanın tersine çevrilebildiğini tespit etmesiyle keşfedilmiştir. Ferroelektrik malzemeler piezoelektriklik, piroelektrik ve doğrusal olmayan dielektrik davranış gibi çeşitli fonksiyonel özelliklere sahiptirler (Şekil 1. 8 a).

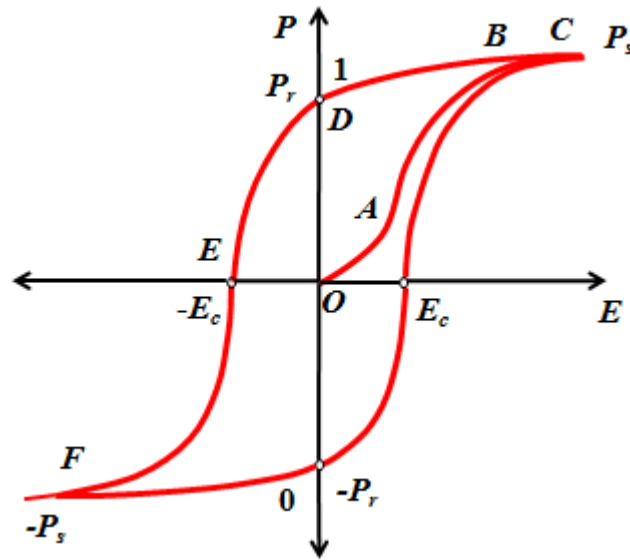


Şekil 1. 8. (a) Ferroelektrik, piroelektrik, piezoelektrik, dielektrik arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (b) piezoelektrik etkilerin gösterimi (c) piroelektrik etkinin gösterimi (Li ve ark. 2020; Keppens, 2013)

Piezoelektriklik, uygulanan bir mekanik uyarana yanıt olarak kristal yalıtkanların yüzeyinde bir elektrik yükünün gelişmesi olgusudur. Piezoelektriklik olayında tersine bir oluşumda söz konusudur. Elektrik alanı uygulandığında mekanik deformasyona uğrarlar (Şekil 1. 8.b). Tüm ferroelektrik malzemeler aynı zamanda piezoelektriklik özellik gösterirler ancak aksi doğru değildir.

Piroelektrik malzemeler ısıtıldığında genişler, soğutulduğunda büzülür. Malzemedeki bu yapısal değişiklik elektriksel dipol moment oluşumuna yol açar (Şekil 1. 8 c). Ferroelektrik malzemeler, sadece malzemenin karakteristik özelliği olan belirli bir sıcaklığın altında piroelektriktirler (Mao ve ark., 2010).

Ferroelektrik kristallerde domain duvarı ile birbirinden ayrılan aynı yönlü elektrik dipollerine sahip bölgeler ferroelektrik domain olarak adlandırılır. Ferroelektrik durumunda bu elektriksel dipollere dışarıdan bir elektriksel alan uygulayarak döndürülmesi histerise döngüsünün oluşumuna yol açar. Elektriksel alanın uygulanmasıyla bir ferroelektrik malzemenin kutuplanma yanıtı bir doyma kutuplanması (P_s), bir kalıntı kutuplanması (P_r) ve bir zorlayıcı alan (E_c) olmak üzere üç parametre ile karakterize edilir (Şekil 1. 9) (Gupta, 2021).



Şekil 1. 9. Ferroelektrik histerise eğrisinin (P-E) şematik gösterimi

Polarize edilmemiş bir ferroelektrik malzemeye başlangıçta yeterince düşük bir elektrik alan kuvveti pozitif yönde artacak şekilde uygulanmaya başlandığında, ferroelektrik domainler pozitif yönde hizalanmaya başlar ve lineer bir kutuplanma tepkisi gösterirler (OA). Alan kuvveti arttırıldıkça kutuplanma artık lineer değildir ve daha hızlı artar (AB). En yüksek alan kuvvetlerinde, kutuplanma, tüm ferroelektrik domainlerin elektrik alan yönünde hizalandığı bir doyma noktasına (P_s) ulaşır (BC). Kutuplanma elektrik alanı kesildiğinde sıfıra düşmez, kalan kutuplanmaya (P_r) karşılık gelen belirli bir değerde kalır (D). Negatif yönde elektrik alan kuvvetinin artırılması ferroelektrik domainleri ilk konumuna getirir (E). Bu alan kuvvetine zorlayıcı alan (E_c) denir. Negatif alan kuvveti negatif yönde maksimum ise kutuplanmanın yönü histerise döngüsüne yol açacak şekilde değişir (F) (Muneeswaran

ve ark., 2021; Cho ve Yoon, 2001). Ferroelektrik kutuplanmanın döndürülebilirliği döngüsel bir elektrik alanına yanıt olarak dielektrik yer değiştirme akımının ölçülmesiyle doğrulanabilir. Bu şekilde döndürülebilir her duruma karşılık kalıcı kutuplanma değerleri ($+P_r, -P_r$) ferroelektrik rastgele erişim belleklerde [FeRAM: ferroelectric random access memory] bilginin okuma/yazma işlemleri için ikili sayı sisteminde ‘1’ ve ‘0’ olarak kodlanmıştır. Bunlar kararlı hafızalar olup güç kaynağı kesildiğinde bile bilgiyi saklayabilme özelliğine sahiptirler.

Ferroelektrikte sıfırlanmayan döndürülebilir kutuplanma, yalnızca belirli bir sabit sıcaklığın altında bulunur. Bu sıcaklığa Curie sıcaklığı (T_C) veya faz geçiş sıcaklığı denir. Faz geçiş sıcaklığının üzerinde bu malzemelerin paraelektrik duruma dönüştüğü ve kalıcı kutuplanma davranışına sahip olmadığı görülür. Ferroelektriklerdeki faz geçişleri, kristal simetrisindeki ve birim hücrenin boyutlarındaki değişikliklerle ilişkilidir. Faz geçişleri malzemenin termal, mekanik, dielektrik, optik gibi davranışlarını karakterize eden fiziksel niceliklerde ani değişikliklere neden olur (Psarras, 2018).

Ferroelektrik faz geçişi termodinamik teori ile açıklanabilir. Landau serbest enerjisi kutuplanma ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak:

$$F = F_0(T) + F(P, T) \quad (1.17)$$

$$F(P, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots \quad (1.18)$$

olarak ifade edilir. Burada F_0 , kutuplanma (P) düzen parametresine bağlı değildir ve faz geçişi yakınındaki yüksek sıcaklık fazının serbest enerjisinin sıcaklığa bağımlılığını tanımlar. α , β ve γ katsayıları genel olarak sıcaklığa bağılıyken, işaretleri birinci ve ikinci derece faz geçişleri için farklıdır. Kutuplanmamış durumda ($P=0$) kristal simetri merkezine sahipse sadece P ’nin çift kuvvetleri hesaba katılır. Ancak kuvvetli terimlerin etkin olduğu kristaller de vardır. Kuvvetlerin çift sayıda olmasının nedeni, kutuplanma işaret değiştirdiğinde kristalin serbest enerjisinin değişmeyeceğidir. Bu formül paraelektrikten ferroelektrik faza geçiş boyunca serbest enerjiyi tanımladığı için tüm sıcaklık aralıklarına uygulanabilir olmalıdır.

Paraelektrik durumunda ($P=0$), Curie noktasının üzerinde herhangi bir sıcaklıkta serbest enerji sıfır olmalıdır. Ferroelektrik durumunda serbest enerji için, $F(P, T) > 0$ veya $F(P, T) < 0$ olmak üzere iki durum söz konusudur. Sıfırdan büyük serbest enerji için paraelektrik durum gerçekleşir. Çünkü her zaman minimum enerji durumuna eğilimlidir. Bu nedenle ferroelektrik durumunda belirli bir kutuplanma için serbest enerji sıfırdan düşük olmalıdır. Bundan dolayı P^2 teriminin katsayısı α , ferroelektrik durumda negatif, T_0

sıcaklığında sıfırdan geçerken pozitif olmalıdır. Bu kavrama göre α ve T arasında aşağıdaki denklemdeki gibi bir ilişki oluşturulur:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (1.19)$$

Burada α_0 : sıcaklıktan bağımsız bir sabittir ve T_0 : gerçek geçiş sıcaklığı T_c 'ye eşit veya bundan düşük olan Curie-Weiss sıcaklığıdır.

Serbest enerji düzen parametresinde altıncı sıraya genişletilirse sistem, $\alpha > 0$, $\beta < 0$ ve $\gamma > 0$ ile birinci dereceden bir faz geçişine girecektir.

$$F(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots \quad (1.20)$$

Serbest enerjinin türevi alınarak, denge kutuplanması ile ilgili elektrik alanı (E) şu şekilde ifade edilebilir:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = P = 0 \text{ veya } P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) = 0 \quad (1.21)$$

Bu denklemin paraelektrik duruma karşılık gelen $P=0$ veya $\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0$ olmak üzere iki olası çözümü vardır. Kutuplanmanın sıfır olmadığı ferroelektrik duruma karşılık gelen başka bir sonlu çözümü:

$$P^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \quad (1.22)$$

Burada - işareti $P^2 < 0$ ile sonuçlanacağı için anlamsızdır. Öyleyse, P 'nin sıfır olmayan çözümü:

$$P^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \quad (1.23)$$

$\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ olduğundan, P 'nin çözümleri:

- $T < T_0$ için:

$$P = \pm \sqrt{\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0(T - T_0)\gamma}}{2\gamma}} \quad (1.24)$$

- $T_0 < T < T_1$ için:

$$P = 0, \pm \sqrt{\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0(T - T_0)\gamma}}{2\gamma}} \quad (1.25)$$

- $T > T_1$ için $P=0$ 'dır.

T_1 sıcaklığı, sıfır olmayan iki çözümün kararsız hale geldiği yerdir. $T > T_1$ için minimum bir serbest enerji vardır. $T_1 > T > T_0$ için üç potansiyel minimum vardır.

$P = 0$, $T_1 > T > T_C$ olduğunda en düşük serbest enerji çözümüdür:

$$P = \pm \sqrt{\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0(T - T_0)\gamma}}{2\gamma}} \quad (1.26)$$

$T_c > T > T_0$ olduğunda en düşük serbest enerjiyi gösterir. $T < T_0$ için, kararlı kendiliğinden kutuplanmaya karşılık gelen serbest enerjinin çift potansiyel minimumu vardır. Curie-Weiss sıcaklığı T_0 , Curie sıcaklığı T_C ve ferroelektrik limit sıcaklığı T_1 arasındaki fark, birinci dereceden faz geçişinde elde edilen potansiyel minimumlar temelinde doğrulanabilir. Potansiyel minimumlar:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (1.27)$$

elde edilir. Curie sıcaklığının altındaki veya üstündeki herhangi bir sıcaklık için geçerli olan $P = 0$ (yani $F = 0$) dahil olmak üzere üç olası minimum vardır.

$T = T_C$ ' de sıfır olmayan kutuplanmadaki serbest enerji paraelektrik durumunkine eşit olmalıdır.

$$F(P, T)|_{T=T_C} = F(P, T)|_{P=0} = 0 \quad (1.28)$$

Böylece:

$$F(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 = 0 \quad (1.29)$$

Buradan:

$$\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0 \quad (1.30)$$

$$\alpha + \frac{1}{2}\beta P^2 + \frac{1}{3}\gamma P^4 = 0 \quad (1.31)$$

Bu iki denklemden P^4 terimini çıkarılarak:

$$2\alpha + \frac{1}{2}\beta P^2 = 0 \quad (1.32)$$

$$P^2 = -\frac{4\alpha}{\beta} \quad (1.33)$$

$P^2 = -\frac{4\alpha}{\beta}$ denklemde yerine koyulursa:

$$\alpha + \beta \left(-\frac{4\alpha}{\beta}\right) + \gamma \left(-\frac{4\alpha}{\beta}\right)^2 = 0 \quad (1.34)$$

veya

$$\alpha - \frac{1}{3}\gamma \left(-\frac{4\alpha}{\beta}\right)^2 = 0 \quad (1.35)$$

$\alpha = \alpha_0(T - T_0) = \alpha_0(T_C - T_0)$ alındığında:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma} \quad (1.36)$$

Curie sıcaklığı şu şekilde hesaplanır:

$$T_C = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\alpha_0 \gamma} \quad (1.37)$$

Bu, T_C 'nin T_0 'dan biraz daha yüksek olduğunu gösterir. Bu arada $T = T_1$ olduğunda, serbest enerjinin $P = 0$ 'da yalnızca bir çözümü vardır, yani;

$$\beta^2 - 4a_0(T - T_0)\gamma = 0 \quad (1.38)$$

$$T_1 = T_0 + \frac{\beta^2}{4a_0\gamma} \quad (1.39)$$

Bu denklemden T_1 'in T_C 'den daha yüksek olduğu belirlenebilir.

Sonuç olarak:

$$T_0 < T_C < T_1 \quad (1.40)$$

dir. Dielektrik sabitini belirlemek için önce sistemin bir elektrik alana tepkisi olan bağıl geçirgenliğin ϵ_r hesaplanması gerekir.

$$\epsilon_r = \frac{dP}{dE} \quad (1.41)$$

Serbest enerji denkleminde, bağıl geçirgenliği hesaplamak için elektriksel alan dahil edilmiştir.

$$\frac{dF}{dP} = E \quad (1.42)$$

$$E = E_0(T - T_C)P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (1.43)$$

$$dE = [a_0(T - T_C) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4]dP \quad (1.44)$$

$P=0$ ve $\sqrt{-\beta/2\gamma}$ kritik sıcaklıklarında, suseptibilite faz geçişi civarında elde edilebilir.

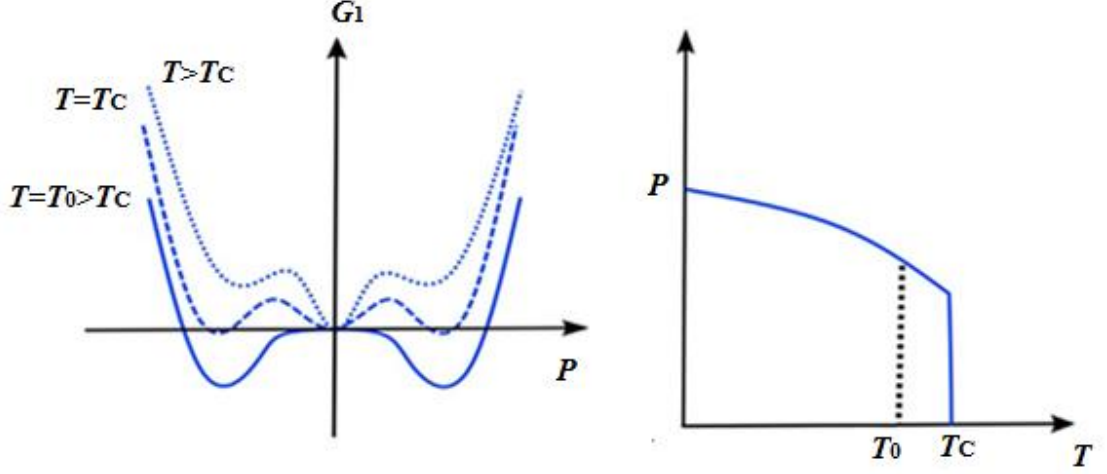
▪ T_C de:

$$\epsilon_r = \left. \frac{dP}{dE} \right|_{P=0} = \frac{1}{a_0(T - T_C)} \quad (1.45)$$

▪ T_1 de:

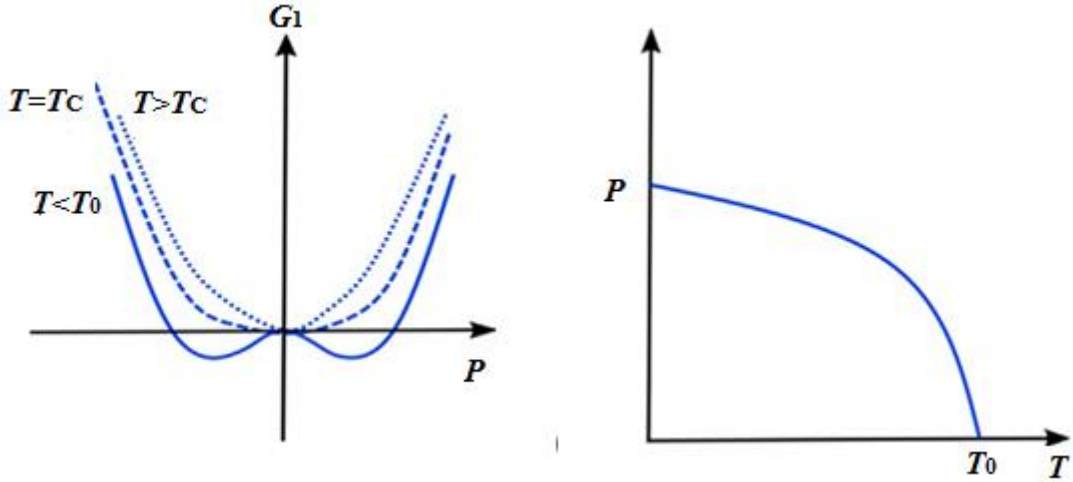
$$\epsilon_r = \left. \frac{dP}{dE} \right|_{P=\sqrt{-\beta/2\gamma}} = \frac{1}{a_0(T - T_1)} \quad (1.46)$$

Daha önceki denklemlere dayanarak, $\beta < 0$ durumunda geçirgenliğin bir maksimum gösterdiğini ve T_C ' de kendiliğinden kutuplanmanın süresizliğinin ortaya çıktığı doğrulanabilir (Şekil 1. 10).



Şekil 1. 10. (a) Serbest enerji (b) birinci dereceden faz geçişinin dielektrik sabiti ve kendiliğinden kutuplanması (Gupta, 2021)

İkinci dereceden bir faz geçişinde düzen parametresi faz geçişinin kritik sıcaklığından başlayarak (yani $T_c = T_0$) sıfırdan sürekli olarak artar. Düzen parametresinin sonlu değerleri için serbest enerjinin bir minimuma sahip olması için $\beta > 0$ olduğu varsayılır. $\alpha > 0$ olduğunda, $P = 0$ 'da yalnızca bir minimum vardır. $\alpha < 0$ olduğunda, $P \neq 0$ olan iki minimum vardır (Şekil 1. 11).



Şekil 1. 11. (a) Serbest enerji (b) ikinci dereceden faz geçişinin dielektrik sabiti ve kendiliğinden kutuplanması (Gupta, 2021)

İkinci dereceden faz geçişi için:

$$F(P, T) = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 \quad (1.47)$$

Burada $\alpha_0 > 0$, $\beta > 0$ dır. Düzen parametresinin sonlu değerleri için serbest enerjinin minimum olması için $\beta > 0$ olduğu varsayılır.

Önceki duruma benzer şekilde kutuplanma $E = 0$ olduğunda bulunabilir.

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = aP + \beta P^3 = a_0(T - T_c)P + \beta P^3 \quad (1.48)$$

Böylece $P=0$ veya $a_0(T - T_c) + \beta P^2 = 0$

$T > T_c$ olduğunda $P = 0$ 'da sadece bir minimum vardır. $T < T_c$ olduğunda $P \neq 0$ olan iki minimum vardır. Yani;

$T > T_c$ için $P=0$ dır.

$$P = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T - T_0)}{\beta}} \quad (1.49)$$

Dielektrik sabiti için:

$$\frac{dF}{dP} = E \quad (1.50)$$

$$dE = [a_0(T - T_c) + 3\beta P^2]dP \quad (1.51)$$

▪ $T > T_c$ için:

$$\varepsilon_r = \left. \frac{dP}{dE} \right|_{P=0} = \frac{1}{a_0(T - T_c)} = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (1.52)$$

▪ $T_c < T$ için:

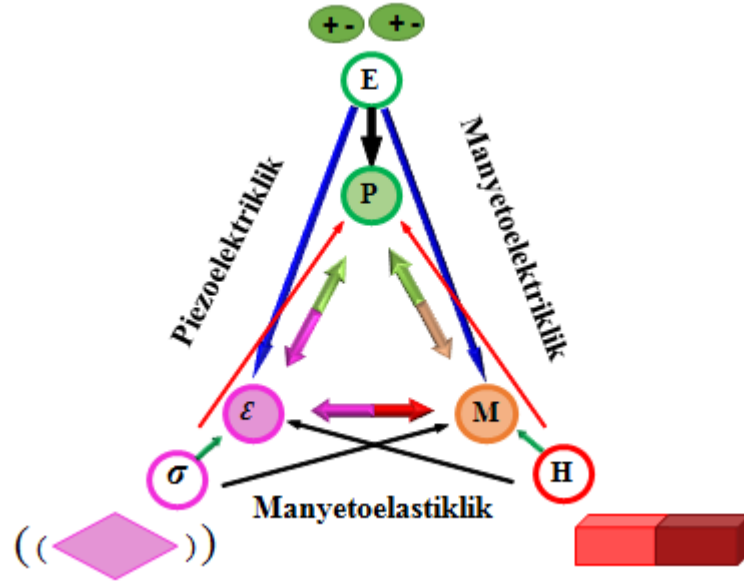
$$\varepsilon_r = \left. \frac{dP}{dE} \right|_{P^2} = \frac{a_0(T_c - T)}{\beta} = \frac{1}{2a_0(T_c - T)} = \frac{C}{2(T_c - T)} \quad (1.53)$$

burada $C = 1/\alpha_0$ Curie sabitidir (Dai, 2019).

1.3. Multiferroiklik ve manyetoelektriklik

Multiferroikler bir malzemede ferroik düzen parametrelerinin az ikisini bir arada gösterebilen akıllı çok fonksiyonlu malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Multiferroik terimi literatürde ilk kez 1994 yılında H. Schmidt tarafından kullanılmıştır (Schmid, 1994).

Temel ferroik düzen parametreleri anti-ferroelektrik, anti-ferromanyetik, ferroelastik ve ferrotoroid'dir. Multiferroik malzemelerin fiziksel özellikleri elektriksel alan, manyetik alan, sıcaklık ve basınç gibi dış etkenlere göre değişiklik gösterebilmektedir. Dışarıdan uygulanan bu uyarıcıların etkisiyle, multiferroik malzemelerin farklı düzen parametreleri arasındaki karşılıklı etkileşimler nedeniyle manyetoelektrik, piezoelektriklik, manyetoelastiklik etki gibi ilave işlevsel özellikler ortaya çıkabilmektedir (Şekil 1. 12) (Gil-González ve ark., 2018).



Şekil 1. 12. Ferroik düzen parametreleri arasındaki oluşabilecek muhtemel çiftlenimlerin şematik gösterimi (Spaldin ve Fiebig, 2005)

Manyetoelektriklik, elektrik ve manyetik düzen arasındaki karşılıklı etkileşimin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Manyetoelektrik etki uygulanan bir harici manyetik alan altında bir malzemede elektriksiz kutuplanmanın oluşturulması veya bir harici elektrik alanı tarafından manyetizasyonun üretimi olarak tanımlanır. Manyetoelektriklik ilk olarak P. Curie'nin asimetrik bir moleküler cismin bir manyetik alanın etkisi altında yönlü olarak polarize olmasının mümkün olabileceğini öngördüğü 1894 yılına kadar uzanmaktadır. 1959'da Dzyaloshinskii, teoriksel çalışmalarının sonucu olarak antiferromanyetik Cr_2O_3 dielektriklerinde bir manyetoelektrik etkisini bildiren ilk kişi olmuştur. Bu, D.W. Astrov (1960) tarafından elektrik alan kaynaklı manyetizasyon, daha sonra da G.T. Rado ve V.J. Folen (1961) tarafından manyetik alan kaynaklı kutuplanmasının ölçülmesiyle doğrulanmıştır (Surowiak ve Bochenek, 2008). Multiferroik davranışın fiziksel kökenini anlaşılması oda sıcaklığında manyetoelektrik davranışa yol açan yeni olası mekanizmaların belirlenmesi veya var olanların geliştirilmesine yönelik çalışmalar hala büyük bir ilgiyle devam etmektedir.

Bir kristaldeki manyetoelektrik etki, Landau teorisinde sistemin serbest enerjisini (F), uygulanan manyetik alan (H) ve uygulanan elektrik alanı (E) cinsinden yazarak tanımlanmaktadır:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_o \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots \quad (1.54)$$

Burada F_0 temel durum serbest enerjisidir. i, j ve k alt simgeleri değişken parametrelerin bileşenleridir. E_i ve H_i sırasıyla elektrik ve manyetik alandır. P_i^S ve M_i^S kendiliğinden kutuplanma ve kendiliğinden manyetizasyonu, ε_o ve μ_o terimleri boş alanın dielektrik ve manyetik duyarlılığını, μ_{ij} ve ε_{ij} manyetik ve dielektrik duyarlılığın ikinci dereceden tensörleridir. β_{ijk} ve γ_{ijk} üçüncü dereceden katsayılarıdır. α_{ij} lineer manyetoelektrik etkiyi ifade eden tensör a 'nın bileşenleridir. Manyetoelektrik katsayısının değeri α_{ij} , bir malzemenin manyetoelektrik etkisini tanımlar.

Bu tür malzemelerdeki kutuplanma ve manyetizasyon belirli bir değişkene göre serbest enerjinin türevinin alınmasıyla elde edilebilir. Böylece kutuplanma ve manyetizasyon:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_j E_k + \dots \quad (1.55)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_o \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (1.56)$$

olarak yazılabilir. Tensör α_{ij} , bir manyetik alan tarafından kutuplanmanın veya bir elektrik alanı tarafından manyetizasyonun indüksiyonuna karşılık gelir ve lineer manyetoelektrik etki olarak tanımlanır:

$$a_{ij}^2 < \varepsilon_o \mu_o \varepsilon_{ij} \mu_{jj} \quad (1.57)$$

Bu ifadeden en büyük manyetoelektrik çiftlenimin, büyük manyetik ve elektrik duyarlılığına sahip bir malzemede, yani bir multiferroik sistemde elde edilebileceği açıktır.

Manyetoelastik ve piezoelektrik özellik gösteren birçok malzeme mevcutken, tek fazlı manyetoelektrik multiferroikler doğada çok nadir olup ve oda sıcaklığında çok zayıf manyetoelektrik çiftlenim katsayısı gösterirler (Lima ve ark., 2020). Şimdiye kadar bizmut ferrit ve nadir toprak manganatlarının dahil olduğu 10'dan fazla bileşikte manyetoelektrik etki bulunmuştur (Peng ve ark., 2019). Manyetoelektrik davranış gösteren malzeme sayısının az olmasının nedeni ve gerekli koşullar ilk olarak 2000 yılında Hill tarafından "Why are there few magnetic ferroelectrics?" makalesinde izah edilmiştir (Hill, 2000).

ABO₃ tipi perovskit oksit yapıya sahip malzemelerde ferroelektriklik oksijen oktahedranın merkezinde bulunan, B konumundaki iyonlardan kaynaklanmaktadır. Ferroelektrikliğin ortaya çıkması için B konumundaki katyonun boş d (d⁰) orbitaline sahip olması gerekir. Boş d orbitali geçiş metal iyonunun oksijen ligandlarından biri ile bağlanmasına katkıda bulunur. Bu bağlanma etkileşimi, geçiş metalinin oksijene doğru etkili bir şekilde yer değiştirmesine neden olur. Bu yer değiştirmeler tüm kristal kafes üzerinde sıralandığında net bir kutuplanma elde edilebilir ve bu da ferroelektriklik ile sonuçlanır. Ferroelektrikliğin tersine manyetizma için kısmen dolu d veya f orbitallerine ihtiyaç vardır. d- elektron seviyeleri kısmen işgal edildiğinde simetri merkezini ortadan kaldıran bir bozulma yapma eğilimi ortadan kalkar. Ferroelektrik ve manyetik düzen göstermek için elektronik gereksinimlerin zıt olması (B bölgesindeki geçiş metal iyonunun d-kabuklarının doldurulmasındaki fark) bu iki sıralı durumu birbirini dışlayan hale getirir (Wang ve ark., 2009; Ramesh, 2009).

Bütün malzemelerde manyetizmanın kaynağı, net bir manyetik momentin oluşumuna yol açan kısmen dolu d ve f orbitalleriyle ilgilidir. Fakat ferroelektrikliğin ortaya çıkmasında durum farklıdır ve birkaç farklı mekanizmadan kaynaklanmaktadır. Multiferroik malzemeler tek fazlı ve kompozit olmak üzere iki genel gruba ayrılabilir. Tek fazlı multiferroikler perovskite geçiş metal oksitleri grubuna aittir. Khomskii manyetizma ve ferroelektrikliğin mekanizma ve doğasına bağlı olarak tek fazlı multiferroikleri tip I ve tip II ferroelektriklikolarak iki tipte sınıflandırmıştır (Khomskii, 2009).

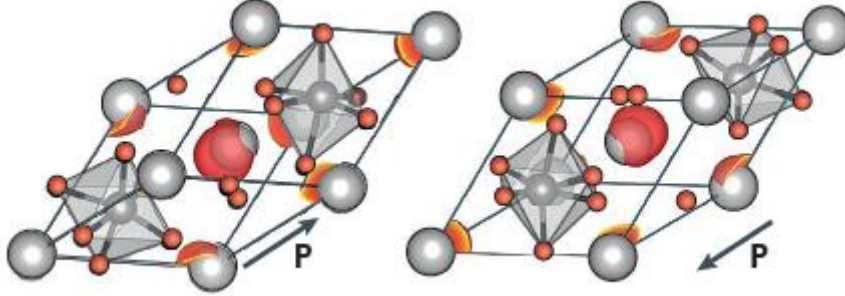
Tip I multiferroikler, manyetik ve elektrik düzeni aynı bileşik içinde bir arada bulunduğu, ancak birbirinden bağımsız olarak farklı katyonlardan kaynaklandığı malzemelerdir (Vopson, 2015). Bundan dolayı bu grupta yer alan malzemelerde güçlü bir çiftlenim mekanizması beklenmez. Bu malzemelerde kendiliğinden kutuplanma manyetik düzen sıcaklığının üzerinde meydana gelmektedir. Tip I multiferroikler ferroelektrikliğin farklı şekillerde ortaya çıkmasına bağlı olarak,

- i. Yalın elektron çiftinden kaynaklanan ferroelektriklik
- ii. Yük düzeni nedeniyle ferroelektriklik
- iii. Geometrik sınırlamadan kaynaklanan ferroelektriklik

olmak üzere üç gruba ayrılmıştır.

i. Yalın elektron çiftinden kaynaklanan ferroelektriklik: Bizmut (Bi) ve kurşun (Pb) bazlı perovskitlerin çoğunda (BiFeO₃, BiMnO₃ ve PbVO₃ gibi) ferroelektriklik yalın elektron (lone pair) çiftinden kaynaklanır. Bu malzemelerde Bi³⁺ ve Pb²⁺ iyonları kimyasal

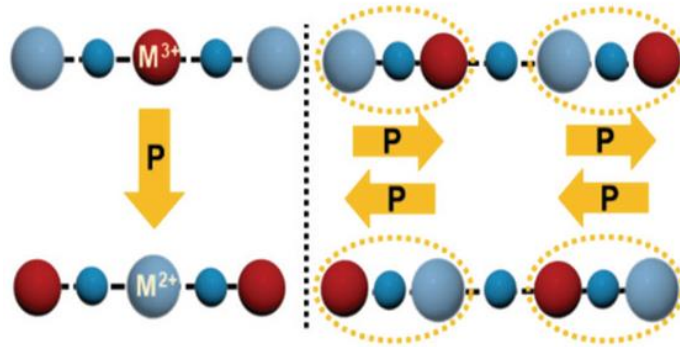
bağa katılmayan iki değerlik (valans) elektronuna sahiptirler. Bu elektronlara yalın elektron çifti denir (Khomskii, 2009). 6s orbitalindeki bir çift Bi^{3+} değerlik elektronu sp hibridizasyonunda yer almaz.



Şekil 1. 13. Yalın elektron çifti nedeniyle ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi (Fiebig ve ark., 2016)

Katyon etrafındaki bağlanmamış bu elektronların anizotropik dağılımının yarattığı uzaysal asimetri ferroelektrikliğe yol açan bir elektriksel dipol üretir (Şekil 1. 13) (Fiebig ve ark., 2016).

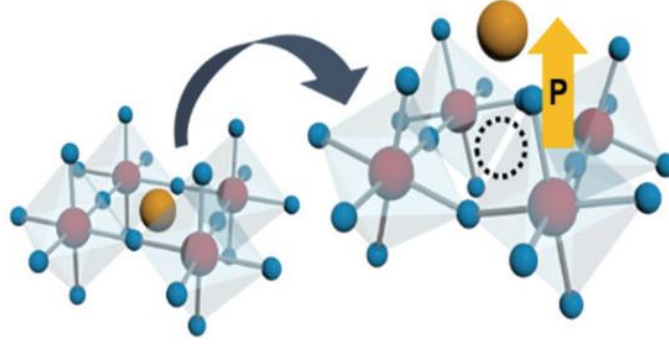
ii. Yük düzeni nedeniyle ferroelektriklik: Yük düzeni nedeniyle ortaya çıkan ferroelektriklik geçiş metali oksitlerinde oldukça yaygın bir etkidir ve genellikle Fe, Mn veya Ni gibi farklı değerlik elektronlarına sahip malzemelerde gözlenir (Barone ve Picozzi, 2015). Değerlik elektronları periyodik bir üstyapı oluşturmak için kristal kafesteki ana iyonları etrafında tekdüze olmayan bir şekilde dağılım gösterebilir (Şekil 1. 14).



Şekil 1. 14. Yük düzeni nedeniyle ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi (Cho ve Jo, 2021)

Multiferroiklik iyonların merkezi simetriye sahip olmayan sıralanmaları manyetik malzemelerde ferroelektrikliğe yol açar (LuFe_2O_4) (Fiebig ve ark., 2016).

iii. Geometrik sınırlamadan kaynaklanan ferroelektriklik: Ferroelektriklik, bileşikteki iyon boyutlarındaki büyük uyumsuzluk nedeniyle yapıda meydana gelen eğilmenin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 1. 15).

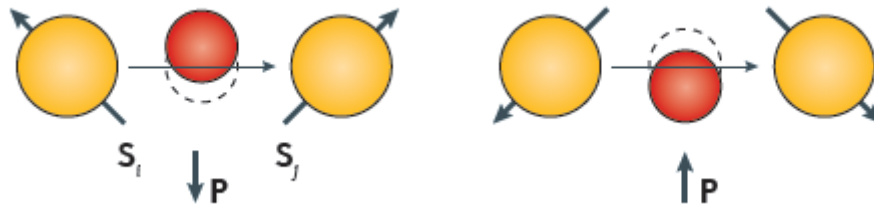


Şekil 1. 15. Geometrik sınırlamadan dolayı ortaya çıkan ferroelektriğin şematik gösterimi (Cho ve Jo, 2021)

İyonlar daha yakın sıkı paket dizilimi oluşturmak için hareket eder, yapıda çarpıklık meydana gelir ve elektriksel kutuplanma ortaya çıkar. $h\text{-REMnO}_3$ 'teki ($\text{RE}=\text{Sc, Y, In, Ho}$ ' dan Lu 'ya kadar olan lantanitler) A-bölgesi iyonlarının küçük boyutu (Goldschmidt tolerans faktörüne göre idealden daha küçüktür) yapılarında değişikliklere yol açar (Ilic ve Stojanovic, 2018).

Tip II multiferroikler manyetik düzenin ferroelektrikliğe neden olduğu malzemelerdir. Tip II multiferroikler tip I multiferroiklerden daha küçük kutuplanma değerleri sergilemesine rağmen manyetoelektrik çiftlenim daha yüksektir. Kutuplanma manyetik düzen sıcaklığında veya altında oluşmaya başlar. Tip II multiferroikler manyetik düzene bağlı olarak spiral (sarmal) manyetik düzen (antisimetrik spin değiş-tokuş etkileşimi) ve doğrusal manyetik düzen (simetrik spin değiş-tokuş etkileşimi) olmak üzere iki tipte sınıflandırılmıştır.

(i) Spiral (sarmal) manyetik düzen: Kutuplanma, eğimli S_i ve S_j nedeniyledir. Bu genellikle ters Dzyaloshinskii-Moriya (DM) etkileşimi olarak adlandırılır (Şekil 1. 16).

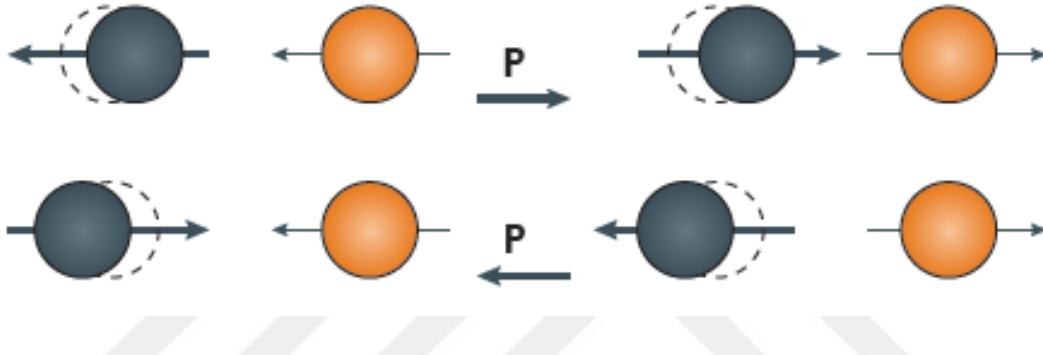


Şekil 1. 16. Spiral manyetik düzenden kaynaklı ferroelektrikliğin mekanizması (Fiebig ve ark., 2016)

Bu malzemelerde manyetik faz geçiş sıcaklığında oluşan manyetik düzen merkezi simetriyi bozarak ferroelektrik kutuplanmaya yol açmaktadır. TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ve MnWO_4 bu tip multiferroik malzemelerin örnekleridir. Örneğin TbMnO_3 , $T_{N1} = 41 \text{ K}$ ve $T_{N2} = 28 \text{ K}$ 'da

ferromanyetik Néel sıcaklığına sahiptir. Bu durumda, manyetik düzen $T_{N1}=41K$ 'da görünür, ancak bu sıralama sinüzoidaldir ve sonuç olarak ne net manyetik momenti (yani antiferromanyetik) ne de ferroelektrik düzen yoktur. Daha düşük sıcaklıklarda $T_{N2}=28K$ 'nin altında manyetik yapı, ferroelektrikliğin başlamasıyla birlikte değişir. Mn spinleri skloidal hareket eder, dipoller dalga vektörü içeren bir düzlemde döner (Khomskii, 2009).

(ii) Doğrusal manyetik düzen: Ferroelektriklik, belirli bir eksen boyunca hizalanmış tüm manyetik momentler olan doğrusal manyetik yapılarda ortaya çıkar (Şekil 1. 17). Manyetik düzen atomların konumlarına bağlı olduğundan, bu malzemelerde değişim mekanizmasının kısıtlanmasının bir sonucu olarak kutuplanma görülebilir.

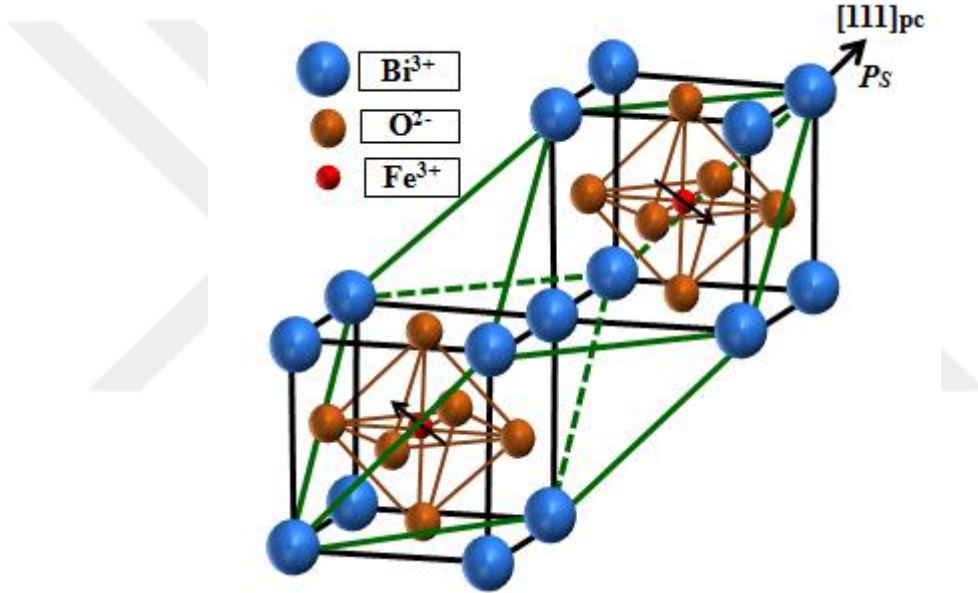


Şekil 1. 17. Doğrusal manyetik düzenden kaynaklı ferroelektrikliğin mekanizması (Fiebig ve ark., 2016)

Örneğin Ca_3CoMnO_6 , değişen Co^{2+} ve Mn^{4+} iyonlarının tek boyutlu zincirlerinden oluşur. Yüksek sıcaklıkta zincir boyunca iyonlar arasındaki mesafeler aynıdır, zincir ters simetriye sahiptir ve kutuplanma yoktur. Fakat manyetik düzen merkezi simetriyi bozar (Khomskii, 2009).

1.4. Bizmut ferrit (BiFeO₃): Kristal yapısı, elektriksel ve manyetik özellikleri

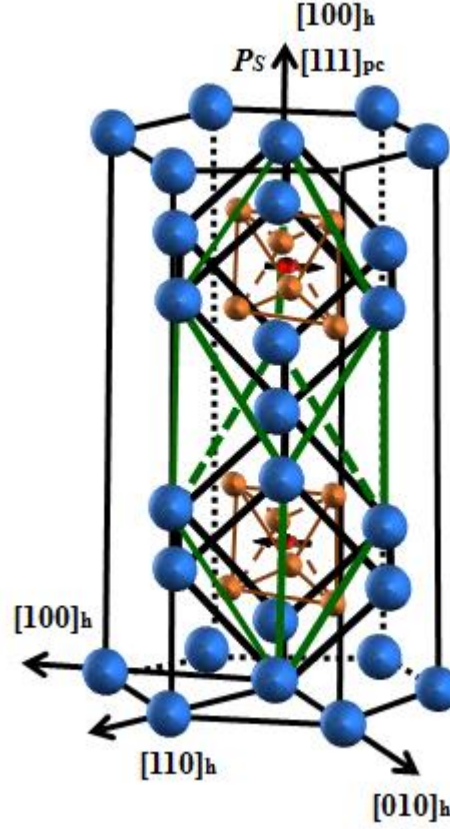
Bizmut ferrit, oda sıcaklığında aynı anda ferroelektrik ve antiferromanyetik düzeni bir arada gösterebilen nadir inorganik multiferroik bir bileşiktir. BiFeO₃ oda sıcaklığında kristal yapısı, R3c uzay grubuna ait rombohedral bir şekilde çarpık yapıda tanımlanmıştır. Birim hücredeki atomik konumlar, X-ışını ve nötron kırınımı ile belirlenmiştir (Michel ve ark., 1969). ABO₃ perovskit yapısı, birim hücrenin her köşe bölgesinde bir A katyonundan (Bi³⁺) ve bir oksijen oktahedron kafesi içinde merkezi bölgede bir B katyonundan (Fe³⁺) oluşur. BFO' nun kristal yapısı, psödokübik [111]_{pc} yönü ile gösterilen köşegeni boyunca bağlanan iki çarpık perovskit birim hücreye sahiptir (Şekil 1. 18).



Şekil 1. 18. BFO'nun rombohedral birim hücre yapısının şematik gösterimi

Rombohedral birim hücre kafes parametreleri, $a_r=b_r=c_r=5.633\text{Å}$ ve $\alpha = \beta = \gamma \sim 59.4^\circ$ dir (Kotnala ve Shah, 2015).

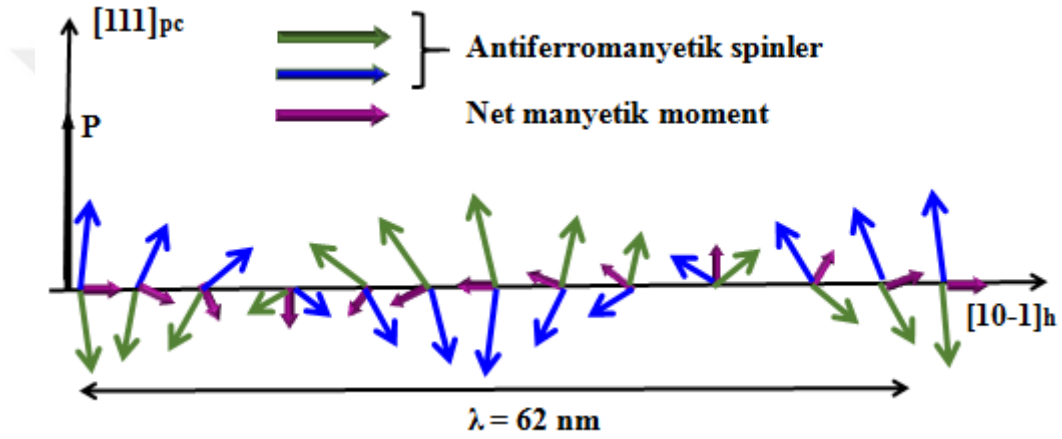
Ayrıca BFO' nun birim hücresi hegzagonal yapıda tanımlanabilir ve kafes parametre değerleri $a_h=b_h=5.579\text{Å}$, $c_h=13.869\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$ dir (Şekil 1. 19) (Kubel ve Schmid, 1990).



Şekil 1. 19. BFO'nun hegzagonal yapıda birim hücre yapısının şematik gösterimi (Burns ve ark., 2020)

BFO da ferroelektrik ve antiferromanyetik davranışın ortaya çıkması bir birinden bağımsız olarak farklı iyonlardan kaynaklanmaktadır. Bizmut iyonunu (Bi^{3+}) elektronik konfigürasyonu boş 6p durumlu $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ 'dır. Ferroelektriklik, bizmut iyonlarının (Bi^{3+}) oksijen iyonlarıyla (O^{2-}) oluşturduğu kimyasal bağa katılmayan $6s^2$ orbitallerinde bulunan yalın elektron çiftlerinin (lone pairs) $[111]_{pc}$ eksenini boyunca bağlı yer değiştirmeleri sonucu ortaya çıkmaktadır. $6s^2$ yalın elektron çiftleri oksijen iyonun $2p^6$ orbitali ile bizmut iyonunun boş $6p^0$ orbitalinin hibritleşmesiyle oluşmaktadır (Fuentes ve ark., 2015). Hibritleşmenin neden olduğu Bi^{3+} katyonların etrafındaki asimetric elektron yoğunluğu merkezi simetric olmayan yerel düzenlemelere yol açar. Bu da küresel bir merkezi simetric olmayan kafes ile sonuçlanabilir ve ferroelektrikliğin oluşumuna yol açar. Ferroelektriklik, $T_C=1100$ K Curie sıcaklığı altında ortaya çıkmaktadır ve kutuplanmanın yönü psödokübik $[111]_{pc}$ ve hegzagonal $[001]_h$ eksenini boyuncadır (Achary ve ark., 2012; Ravindran ve ark., 2016).

BFO da manyetizmanın kaynağı demir iyonlarının (Fe^{3+}) (B bölgesi) kısmen dolu d orbitalleridir ($3d^5$). BFO' nun manyetik düzeni G tipi antiferromanyetik düzen olup, her Fe^{3+} spini en yakın Fe^{3+} komşuları ile altı antiparalel spinle çevrilidir. BiFeO_3 teki G-tipi antiferromanyetizma, Fe^{3+} iyonlarının d-kabuğundaki eşleşmemiş elektronlarının antisimetrik süper değiş tokuşu (Fe-O-Fe) etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Fe^{3+} den kaynaklı manyetik momentler Dzyaloshinskii-Moriya (DM) etkileşiminden dolayı mükemmel antiferromanyetik değildir hafif eğimli bir düzene sahiptirler (Kadomtseva ve ark., 2006). FeO_6 oktahedranın eğilmesinden ($11-14^\circ$) dolayı çarpık perovskit birim hücredeki Fe-O-Fe bağ açısı $154-156^\circ$ dir (Pillai ve ark., 2016).



Şekil 1. 20. BFO' nun spin spiral yapısının şematik gösterimi (Ortiz-Quinonez ve ark., 2013)

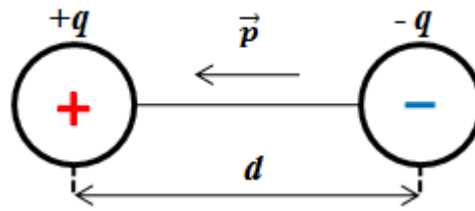
Bu nedenle BFO da manyetik spinler mükemmel bir şekilde antiparalel değildir ve 62 nm'lik bir manyetik spiral spin sikloid yapıyla zayıf manyetik momente sahiptir (Şekil 1. 20) (Sosnowska ve ark., 1982). Manyetik moment $T_N = 643$ K Néel sıcaklığının altında meydana gelmektedir.

1.5. Dielektriklik

Çoğunluğu kristalleri, polikristalleri, birçok amorf malzemeyi, birçok sıvıyı ve tüm gazları içeren dielektrikler oldukça farklı yapılara sahip olabilir. Kristal, seramik (yığın ve nano) ve ince film şeklindeki dielektrik malzemeler elektrik, radyo teknolojisi, telekomünikasyon, bilgisayar, savunma, havacılık, mikroelektronik, lazer teknolojisi, mikrodalga uygulamaları ve cihazları (transistörler, aktüatörler, bilgisayar belleği, elektro-optik modülatör, ışık valfleri, doğrusal olmayan optik cihazlar vb.) gibi birçok önemli teknolojik uygulamada yer almaktadırlar. Bu nedenle dielektrik araştırmalar çoğunlukla ferroelektrik, antiferroelektrik, piezoelektrik, piroelektrik ve multiferroik malzemelerin

incelenmesine ve uygulanmalarına odaklanılmıştır. Bu alandaki en yoğun çalışma konuları polar ve polar olmayan dielektriklerin kutuplanması, dielektrik kaybı, dielektrik gevşeme, iyonik iletkenliği, bozulması vb. olaylardır (Choudhary ve Patri, 2009).

Dielektrikler serbest elektron içermeyen ancak elektrik akımını çok zayıf ileten malzemelerdir. Bu tür malzemeler 3 eV' den fazla yüksek bir enerji bant aralığına sahiptir. Bu nedenle dielektrik bir malzemeye termal enerji ve bir voltaj verilse bile bir elektronun değerlik bandından iletim bandına atlama olasılığı yoktur. Ancak dielektrikler dışarıdan uygulanan bir uyarıcının (elektiriksel alan, sıcaklık, basınç) etkisi ile polarize (kutuplanabilen) olabilen malzemelerdir. Polarize edilebilirlik dielektrikler için temel bir özelliktir. Katı bir dielektriğe elektrik alanı uygulandığında, yapısal birimlerin (atom, iyon veya molekül) pozitif yük merkezleri alan yönünde, negatif yük merkezleri alana zıt yönde yer değiştirir, bu sayede dielektrik polarize (kutuplanma) olur (Poplavko, 2018). Dolayısıyla bu durum dielektrik boyunca indüklenmiş yerel elektiriksel dipoller oluşturur. Elektiriksel bir dipol bir birinden belirli bir mesafede ayrılmış eşit büyüklükte, zıt iki elektiriksel yük çiftinden oluşur. Bir elektiriksel dipolün şematik gösterimi Şekil 1. 21' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 21. Elektiriksel dipolün şematik gösterimi

Bir yük dağılımının elektiriksel dipol momenti ($\vec{p}$), negatif yüklerin merkezinden pozitif yüklerin merkezine doğru başlayan vektör olarak tanımlanır ve büyüklüğü:

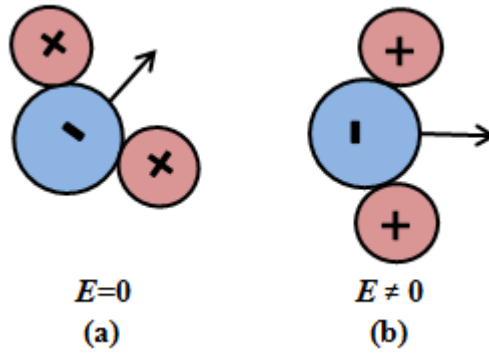
$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (1.58)$$

ile verilir. Deklemde q : her bir dipole ait elektronik yük; $\vec{d}$ yükler arasındaki mesafedir. Dışarıdan bir uyarıcının etkisi ile bir dielektrikteki kalıcı veya indüklenmiş dipollerin hizalanmasına kutuplanma denir.

Kutuplanma ($\vec{P}$) birim hacimdeki elektiriksel dipol momentlerin vektörel toplamı olarak ifade edilebilir:

uzaktaysa, hareketliliği o kadar büyük olur ve bir elektrik alanının etkisine o kadar çok maruz kalır. Bu nedenle çekirdeğe en zayıf şekilde bağlı olan değerlik (valans) elektronları, en yüksek elektronik kutuplanabilirliğe sahiptirler.

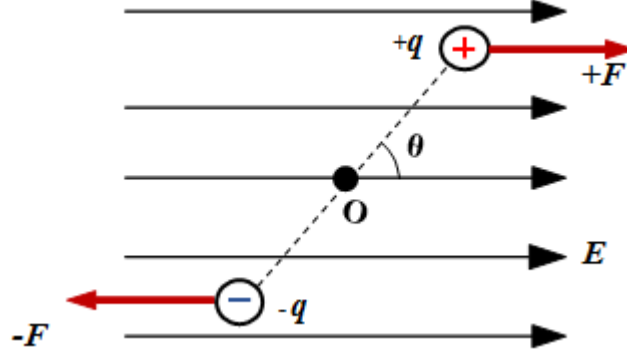
ii. İyonik kutuplanma: Farklı elektronegatifliklere sahip farklı iyonların (NaCl, KBr, KCl, LiBr gibi) oluşturduğu molekül yapıları malzemelerde meydana gelir. İyonlar zıt kutuplu yükler kazanırlar ve bu yükler etki eden uygulanan bir alan iyonların denge konumlarını değiştirebilir (Şekil 1. 23 b).



Şekil 1. 23. (a) Harici bir elektrik alanının yokluğunda iyonik dielektrik (b) bir dış alanın etkisi altında iyonik kutuplanmanın şematik gösterimi

İyonik kutuplanma, atomları çevreleyen yük bulutunun kayması yerine iyonların göreceli hareketinden dolayı meydana geldikleri için elektronik kutuplanmadan farklıdır (Mehrotra ve ark., 2017). Atomlar elektronlardan daha ağır oldukları için atomik kutuplanma elektronik kutuplanmaya göre biraz daha yavaştır ve $\sim 10^{12}$ Hz kadar olan frekanslarda meydana gelir (Meloni ve ark., 2016). Bu tip kutuplanma seramiklerde, inorganik kristallerde ve ayrıca camlarda yaygın olarak mevcuttur.

iii. Dipolar (yönelimli) kutuplanma: Bir moleküldeki farklı atomlar arasındaki asimetrik yük dağılımı, bir dielektrik moleküllerinde kalıcı dipol momentler üretir (Bain ve Chand, 2017). Polimerler, su, bazı organik sıvılar ve katılar gibi birçok dielektrikte pozitif yük merkezi ve negatif yük merkezi çakışmamaktadır. Simetri merkezi olmayan bu tür moleküller sürekli elektrik dipol momentine sahiptirler. Dielektrik malzemelerin bu türüne polar dielektrikler denir. Bu elektriksel dipoller dışarıdan herhangi bir uyarıcı olmadığında rastgele yönelimlidirler ve net kutuplanma sıfırdır. Kutuplanma kalıcı dipollerin uygulanan alan doğrultusunda dönmelerinin sonucunda oluşur (Şekil 1. 24).



Şekil 1. 24. Bir elektrik alanı içinde daimi elektrik dipolünün şematik gösterimi

Elektriksel alan uygulandığında iki yük üzerine etki eden kuvvet ($\vec{F}$) eşit büyüklükte, her birinin büyüklüğü:

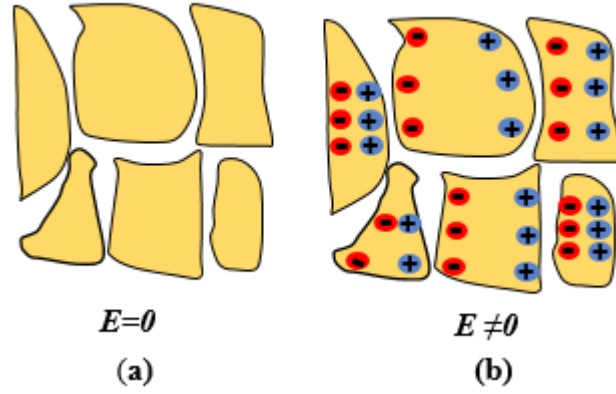
$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (1.60)$$

olup ve zıt doğrultudadır. Buna göre dipol üzerindeki net kuvvet sıfırdır. Fakat bu iki kuvvet dipol üzerinde net bir döndürme momenti (tork) oluşturur. Bunun neticesinde dipol, eksenini elektrik alana paralel olacak şekilde döndürmek ister ve uygulana elektriksel alan boyunca hizalanma eğilimi gösterir (Liu ve ark., 2019). Şekilde O'dan geçen eksene göre torku , $F\sin\theta$ ile verilir. Buradaki $\sin\theta$, O ya göre F nin moment koludur. Bu kuvvet, dipolü saat yönünde döndürmek ister. Negatif yük üzerindeki tork da $F\sin\theta$ 'dır ve yine buradaki kuvvet dipolü saat yönünde döndürmeye zorlar. O halde net tork:

$$\vec{\tau} = 2\vec{F}\sin\theta = p\vec{E}\sin\theta \quad (1.61)$$

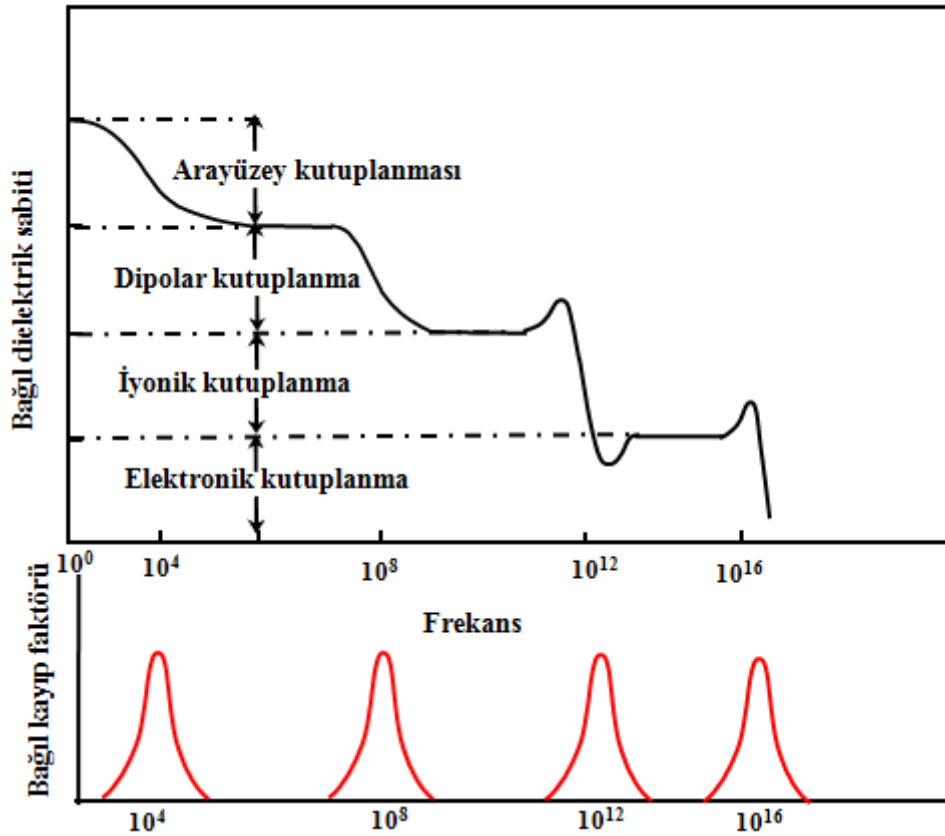
olur. Atomik kutuplanmadan daha yavaştır ve $\sim 10^8$ Hz den düşük frekanslarda meydana gelir.

iv. Arayüzey kutuplanması: Bu kutuplanma ayrıca Maxwell Wagner kutuplanması olarakta bilinir. Arayüzey kutuplanması durumunda, bir elektrik alanı altında hareketli pozitif ve negatif yüklerin ayrılmasıyla üretilir (Deshmukh ve ark., 2017). Yer değiştirebilen yükler (elektronlar, holler ve iyonlar) alternatif elektrik alanına karşı geç tepki vermelerinden dolayı kristaldeki tane sınırları, boşluklar, çatlaklar vb. bölgeler tarafından tuzaklanırlar (Hongbo, 2018). Tuzaklanan bu yükler dielektrik içerisinde bir AC (alternatif akım) alanı altında elektriksel dipol görevi görür ve kutuplanmaya katkı sağlar (Şekil 1. 25 b).



Şekil 1. 25. Arayüzey kutuplanmasının şematik gösterimi (Liu ve ark. 2019)

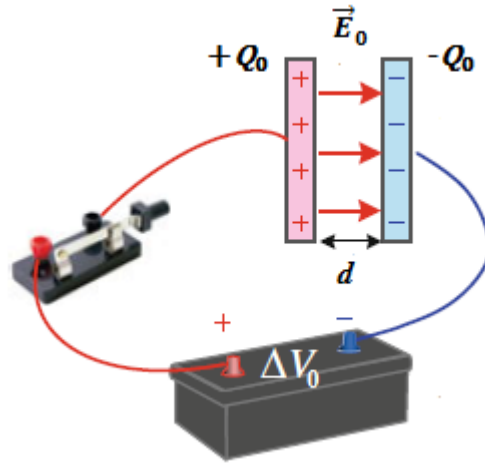
Arayüzey kutuplanması en yavaş olanıdır ve $\sim 10^4$ Hz den daha düşük frekanslarda meydana gelir. Tuzaklanan bu yükler dielektrik içerisinde elektrik alanının artmasına, dolayısıyla da malzemenin kapasitansının artmasına sebep olur.



Şekil 1. 26. Bir alternatif elektrik alanının etkisinde farklı kutuplanma mekanizmalarının frekansa bağlı değişimi (Badr ve ark., 2011)

Yukarıda bahsedilen her bir kutuplanma mekanizmalarının oluşumu farklı frekans bölgelerine karşılık gelmektedir (Şekil 1. 26).

Kutuplanma, paralel plakalı bir kapasitör kullanılarak ölçülebilir. En basit bir dielektrik kapasitör, elektriksel alan altında polarize olabilen bir dielektrikle ayrılmış iki paralel metal plakadan oluşur. Dielektrik malzemelerden kapasitör yapıldığında, malzemede oluşturulan dipoller (kutuplanma sonucu) kapasitörün elektrotları üzerindeki yükün belirli bir bölümünü bağlayabildiğinden, kapasitörün yük depolama kapasitesini artırır. Bir kapasitör, herbirinin yüzey alanı A olan ve birbirinden d uzaklığı ile ayrılan iki metal plakadan oluşur (Şekil 1. 27).



Şekil 1. 27. Yüklü bir kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik yerleştirilmeden önceki durum (Radi ve Rasmussen, 2012)

Kapasitörün paralel plakalar arasında bir dielektrik malzeme yokken (vakum durumunda) metal plakalara bir voltaj uygulandığında, pilin pozitif ucu sol metal plakayı pozitif ($+Q_0$), negatif ucu ise sağ plakayı negatif ($-Q_0$) olarak yükler (Şekil 1. 27). Her plakanın birim alanı başına düşen toplam yük, yük yoğunluğu (σ) olarak bilinir. Bu durumda her iki plakadaki yüzey yük yoğunluğunun büyüklüğü:

$$\sigma_0 = \frac{Q_0}{A} \quad (1.62)$$

ifadesi ile verilir. Burada Q_0 kapasitörün elektrot plakaları üzerinde biriken yüküdür. Yüzey yük yoğunluğu, plakalar arasındaki bölgede elektrik yer değiştirme kaynağı olarak da düşünülebilir. Buna göre elektriksel yer değiştirme (ya da elektrik akı yoğunluğu):

$$\vec{D}_0 = \sigma_0 = \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (1.63)$$

olarak ifade edilir. Yük yoğunluğu elektriksel alan ile orantılıdır.

Levhalar arasında oluşan elektriksel alan:

$$\vec{E}_0 = \frac{Q_0}{\varepsilon_0 A} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (1.64)$$

ε_0 ; boşluğun dielektrik geçirgenliğidir ($\varepsilon_0=8.854310^{12}$ F/m). Paralel plakalar arasında oluşan potansiyel fark:

$$\Delta V_0 = \vec{E}_0 d = \frac{Q_0 d}{\varepsilon_0 A} \quad (1.65)$$

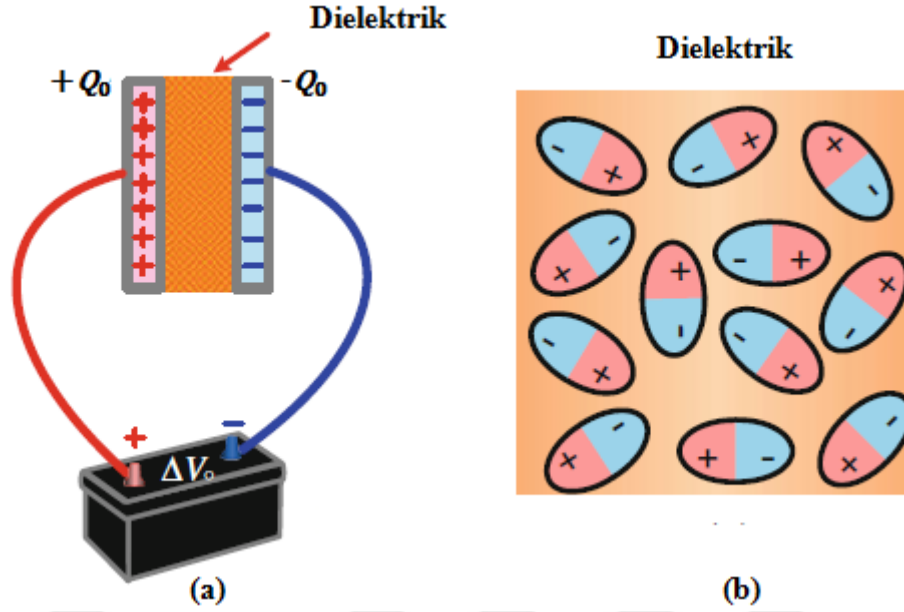
Kapasitans her iki iletken plaka üzerindeki yükün büyüklüğünün iletkenler arasındaki potansiyel farkın büyüklüğüne oranı olarak tanımlanır. Bu durumda paralel levhalı kapasitörün kapasitansı (C_0):

$$C_0 = \frac{Q_0}{\Delta V_0} = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (1.66)$$

Kapasitansın SI birimi, volt başına coulomb (volt/coulomb) veya faraddır (F). Kapasitans, elektriksel yükü depolayabilme yeteneğidir. Bir paralel plakalı kapasitörün kapasitansı yüzey alanıyla (A) doğru orantılı, plakalar arasındaki uzaklıkla (d) ters orantılıdır.

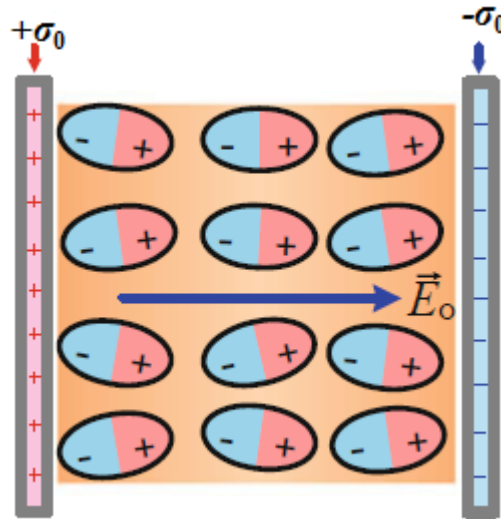
Bir dielektrik malzeme kapasitörün metal plakaların arasındaki boşluğu tamamen doldurduğunda, kapasitörün yük depolama kapasitesini ε_r çarpanı kadar artırır. Bu ε_r çarpanına bağlı dielektrik sabiti veya dielektrik permittivite denir ve daima 1'den büyük bir sayıdır. Dielektrik sabiti bir maddenin doğal özelliğidir ve maddeden maddeye göre değişir.

Kapasitörün metal plakaları arasına bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde var olan daimi elektriksel dipoller rastgele yönelimli olduğu için başlangıçta net kutuplanma sıfırdır (Şekil 1. 28 a ve b).



Şekil 1. 28. (a) Yüklü bir kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik yerleştirildikten sonraki durum (b) harici bir elektriksel alan olmadığında rastgele yönelimli elektriksel dipollere sahip bir dielektrik (Radi ve Rasmussen, 2012)

Ancak bir elektriksel alan uygulanmasıyla dielektrikte var olan rastgele yönelimli elektriksel dipollerin pozitif kısmı elektrik alan yönünde negatif kısmı da alana zıt yönlü olacak şekilde yönelerek, düzenli hale gelir ve çok sayıda elektriksel dipol oluşur. Böylece malzeme tamamen polarize olur (Şekil 1. 29).



Şekil 1. 29. Elektriksel alan etkisindeki bir dielektrikte elektriksel dipollerin yönelimi (Radi ve Rasmussen, 2012)

Dielektrik malzeme elektriksel yük bakımından nötr olduğundan dolayı, kutuplanma sonucu metal plakalara değen yüzeylerde meydana gelen pozitif ve negatif dipol yükleri eşittir.

Sabit bir potansiyel altında yüklenen bir kapasitörün arasına bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde potansiyel farkın düştüğü gözlenir. Voltmetrede okunan ΔV değeri ϵ_r çarpanı kadar azalır. Dielektrikli ve dielektriksiz kapasitördeki voltajlar (potansiyel fark) ϵ_r çarpanına:

$$\Delta V = \frac{\Delta V_0}{\epsilon_r} \quad (1.67)$$

şeklinde bağlıdır. $\Delta V < \Delta V_0$ olduğunda, $\epsilon_r > 1$ olacaktır. Kapasitör plakalar arasındaki aynı potansiyel farkı korumak için onlara daha fazla yük akışını gerektirir ve böylece birim alan başına depolanan yük artar (Smith ve ark., 1995). Kapasitörün üzerindeki Q_0 yükü değişmemiş olduğundan, kapasitansın değeri:

$$C = \frac{Q_0}{\Delta V} = \frac{Q_0}{\Delta V_0 / \epsilon_r} = \epsilon_r \frac{Q_0}{\Delta V_0} \quad (1.68)$$

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (1.69)$$

Bu durumda kapasitör bir dielektrikle doldurulduğundaki kapasitansı:

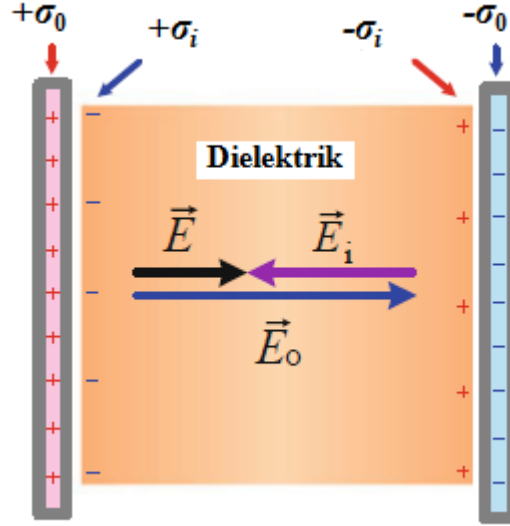
$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot A / d \quad (1.70)$$

Böylelikle kapasitans boyutsuz ϵ_r çarpanı kadar artar. Dielektrik sabiti belirli bir frekans aralığı altında yukarıdaki denklem kullanılarak ölçülen kapasitanstan hesaplanabilir. Dielektrik malzemenin kapasitansı, yukarıdaki denklemlerde belirtildiği gibi dielektrik sabiti ile ilgilidir. Bu durumda bağıl dielektrik sabiti:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (1.71)$$

olarak yazılabilir. Denklemde ϵ malzemenin dielektrik sabitini ifade eder. Bağıl Dielektrik sabiti (geçirgenlik, permitivite), uygulanan bir elektrik alanı varlığında malzemenin polarize olma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Böylece, dielektrik sabiti dielektriğin varlığında ve yokluğunda kapasitans ölçülerek bulunabilir.

Elektrik alan etkisiyle polarize olmuş dielektrik malzemede, dielektriğin sırasıyla sağ ve sol yüzlerinde indüklenmiş pozitif ve negatif yük yoğunluğu oluşturur (Şekil 1. 30).



Şekil 1. 30. Yüklü bir kapasitörün şematik gösterimi (Radi ve Rasmussen, 2012)

Levhalar arasındaki potansiyel farkı elektrik alanla d uzaklığının çarpımı olduğundan, elektrik alanında ϵ_r çarpanı kadar azalır. Potansiyel farkın ΔV_0 'dan ΔV 'a azalması, elektriksel alanında $\vec{E}_0$ dan $\vec{E}$ a azalması anlamına gelir. Buna göre dielektriksiz ortamda elektrik alanı $\vec{E}_0$ ise, dielektrikli halde elektrik alan:

$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_0}{\epsilon_r} = \frac{Q_0}{\epsilon_r \epsilon_0 A} \quad (1.72)$$

olur. Kutuplanmanın etkisiyle oluşan elektriksel dipoller, dielektrikte dış alanla zıt yönlü bir iç elektriksel alanın oluşumuna yol açar. İç elektriksel alan, uygulanan alana zıt yönde olduğu için net elektriksel alanı zayıflatacaktır. Buna göre dielektrik içindeki net elektriksel alan $\vec{E}$:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_i \quad (1.73)$$

olarak verilir. Burada $\vec{E}_0$ dielektrik bulunmadığı durumda metal elektrotlardan kaynaklı oluşan elektriksel alan şiddetini, $\vec{E}_i$ polarize olmuş dielektriğin meydana getirdiği elektriksel alan şiddetini gösterir.

Şekil 1. 30' da gösterilen paralel plakalı kapasitör durumunda, plakalar üzerindeki σ_0 yük yoğunluğu $\vec{E}_0$ elektriksel alanına:

$$\vec{E}_0 = \frac{Q_0}{\epsilon_0 A} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (1.74)$$

ile bağlıdır. Dielektrik içindeki indüklenen elektrik alanı, indüklenmiş σ_i yük yoğunluğuna:

$$\vec{E}_i = \frac{Q}{\varepsilon_0 A} = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} \quad (1.75)$$

bağıntısı ile bağlıdır. Denklemdaki Q kutuplanma sonucu metal plakara yakın yüzeyde biriken yük miktarıdır. Denklem 1.74 ve 1.75, Denklem 1.73' te yerine konulduğunda,

$$\frac{Q_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A} = \frac{Q_0}{\varepsilon_0 A} - \frac{Q}{\varepsilon_0 A} \quad (1.76)$$

veya

$$\frac{\sigma_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} - \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} \quad (1.77)$$

elde edilir. Denklem 1.77 sadeleştirildiğinde denklem:

$$\sigma_i = \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r} \right) \sigma_0 \quad (1.78)$$

olur. $\varepsilon_r > 1$ olduğundan bu ifade, dielektrik üzerinde indüklenen σ_i yük yoğunluğunun kapasitörün plakaları üzerindeki σ_0 serbest yük yoğunluğundan küçük olduğunu gösterir. Bu durumda kapasitörün toplam yük yoğunluğu:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_i = \sigma_0 + \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r} \right) \sigma_0 = \sigma_0 (1 + \chi_e) \quad (1.79)$$

elde edilir. Burada χ_e malzemenin elektriksel alınganlığıdır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\chi_e = \varepsilon_r - 1 \quad (1.80)$$

Denklem 1.79' daki değerlerin her biri vektörel bir nicelik olup gösterimi:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.81)$$

şeklindedir. Aynı zamanda kutuplanma ($\vec{P}$) aşağıdaki ilişkiye göre:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (1.82)$$

olarak verilir ve elektriksel alan ($\vec{E}$) ile orantılıdır (Radi ve Rasmussen, 2012).

1.5.2. Dielektrik kayıp ve gevşeme (relaksasyon) mekanizmaları

Dielektrik kayıp, elektrik enerjisinin ısıya dönüşümünü tanımlayan dielektrik malzemelere özgü bir tür enerji kaybıdır. Dielektriklerdeki kayıplar bir örneğe alternatif bir voltaj uygulandığında kutuplanmadan sorumlu elektriksel dipollerin frekans yanıtına göre yönelim ve hareketlerinde meydana gelen gecikmelerden (dielektrik gevşeme) dolayı oluşan dielektrik kayıplar ve dielektrik boyunca yük akışından (kaçak akım) kaynaklanan iletim kaybı olmak üzere iki türdür (Peláiz-Barranco ve Guerra, 2010).

Katılarda dielektrik gevşeme en yoğun çalışılan araştırma konularından biridir. Dielektrik gevşeme, bir dielektrik malzeme alternatif bir elektrik alanına maruz kaldığında gerçekleşir. Gevşeme terimi genel olarak doğal bir sistemin harici bir uyarıyı takip etmesindeki gecikmeyi ifade eder. Bu gecikmeler nedeniyle kutuplanmada kayıplar meydana gelir. Polar dielektrik malzemelerin gevşeme davranışı Debye modeli, Cole-Cole modeli, Cole-Davidson modeli, Havriliak-Negami modeli ve Maxwell- Wagner modeli gibi modellerle açıklanabilir.

1.5.2.1. Debye modeli

1929'da Debye, alternatif bir elektrik alan etkisindeki elektrik dipollerin tepkisi için bir model tanımlamıştır. Bu, dielektrik gevşemeyi değerlendirmek için önerilen ilk modeldir. Genel olarak, Debye'nin dielektrik gevşemeteorisi, belirli tipteki polar katıların, polar sıvıların ve polar gazların seyreltik çözeltileri için önerilmiştir (Zhao ve ark., 2013). Bir gaz, sıvı veya katıdaki moleküller bir elektrik alanına maruz kaldıklarında, atom çekirdeklerinin ve elektronik yörüngelerinin normal denge konumlarından hafifçe kaymasına neden olur. Bu etki dağılım (distorsiyon) kutuplanması olarak bilinir ve elektronik ve atomik kutuplanma olarak bilinen iki farklı katkıyı içerir. Bu durumda toplam denge kutuplanması(P):

$$P = P_1 + P_2 \quad (1.83)$$

olarak yazılabilir. Burada P_1 dağılım kutuplanması ve P_2 dipolar kutuplanmadır. Dielektriğe yüksek frekanslı bir alternatif alan uygulandığında, dağılım kutuplanması çok hızlı bir şekilde oluşurken, dipolar kutuplanmanın denge değerine ulaşması biraz zaman almaktadır. Debye'nin teorisine göre, moleküllerin daimi dipol momentlerinden kaynaklanan dielektrik kutuplanma üssel olarak azalır. Daimi dipoller içeren bir dielektrik sisteme bir elektriksel alan uygulandığında, dipolar kutuplanmanın oluşması, kutuplanmanın maksimum değerine ulaşmasından önce gevşeme süresi (τ) olarak bilinen sonlu bir zaman aralığı alır.

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{P - P_1 - P_2}{\tau} \quad (1.84)$$

Yukarıdaki denklem yeniden düzenlenirse:

$$\frac{dP_2}{P - P_1 - P_2} = \frac{dt}{\tau} \quad (1.85)$$

denkleminin çözümü:

$$\ln(P - P_1 - P_2) = \frac{-t}{\tau} + C \quad (1.86)$$

olarak elde edilir. Burada C keyfi bir sabittir. E alanının aniden $t = 0$ 'da uygulandığı varsayılırsa, $t = 0$ 'da $P_2 = 0$ olur.

$$C = \ln(P - P_1) \quad (1.87)$$

C nin bu değeri kullanılarak P_2 :

$$P_2 = P - P_1 \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) \quad (1.88)$$

Benzer bir şekilde kutuplanma sabit bir E alanı tarafından oluşturulursa ve daha sonra $t=0$ da elektriksel alan kapatılırsa dağılım kutuplanması hemen sıfıra düşer ve P_2 , zaman sabiti τ ile üssel olarak azalır.

$$\frac{dP_2}{dt} = -\frac{P_2}{\tau} \quad (1.89)$$

Bu denklemin çözümü:

$$P_2 = (P - P_1)e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (1.90)$$

elde edilir. ω açısal frekanslı uygulanan alternatif bir elektriksel alan şu şekilde ifade edilebilir:

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (1.91)$$

Statik geçirgenlik ve kırılma indisi şu şekilde tanımlanır:

$$4\pi P = E(\epsilon_0 - 1) \quad (1.92)$$

$$\omega \rightarrow 0, \quad P = \frac{E(\epsilon_0 - 1)}{4\pi} \quad (1.93)$$

$$4\pi P_1 = E(n^2 - 1) \quad (1.94)$$

$$\omega \rightarrow \infty, \quad P_1 = \frac{(n^2 - 1)E}{4\pi} \quad (1.95)$$

burada n kırılma indisidir. P ve P_1 değerlerini kullanarak:

$$\frac{dP_2}{dt} = -\frac{P - P_1 - P_2}{\tau} \quad (1.96)$$

$$= \frac{(\epsilon_0 - n^2)E}{4\pi} - \frac{P_2}{\tau} \quad (1.97)$$

$$= \frac{(\varepsilon_0 - n^2)E_0 e^{j\omega t}}{4\pi} - \frac{P_2}{\tau} \quad (1.98)$$

$$P_2 = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)E}{4\pi(1 + j\omega\tau)} \quad (1.99)$$

Üstteki denklemde, P_2 karmaşık bir nicelik haline dönüşmüştür. Bu kutuplanmanın dipolar kısmının uygulanan E alanı ile aynı fazda olmadığı anlamına gelir. Kutuplanma şu şekilde ifade edebilir:

$$P^* = p' - jp'' = P_1 + P_2 \quad (1.100)$$

$$= \frac{(n^2 - 1)E}{4\pi} + \frac{(\varepsilon_0 - n^2)E}{4\pi(1 + j\omega\tau)} \quad (1.101)$$

Dielektrik permitivite şu şekilde yazılabilir:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = 1 + \frac{4\pi}{E} P^* \quad (1.102)$$

$$= 1 + \frac{4\pi(p' - jp'')}{E} \quad (1.103)$$

$$= 1 + \frac{4\pi(P_1 + P_2)}{E} \quad (1.104)$$

Elde edilen denklemde P_1 ve P_2 değerlerini yerine koyulursa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = n^2 + \frac{(\varepsilon_0 - n^2)}{(1 + j\omega\tau)} \quad (1.105)$$

Buradan:

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.106)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (1.107)$$

Bu denklem debye denklemi olarak adlandırılır. Dielektrik kaybı $\omega = 1/\tau$ frekansta $[(\varepsilon_0 - n^2)/2]$ maksimum hale gelir (Mehrotra ve ark., 2017).

Debye modeli, tek gevşeme süresi gösteren malzemeler için uygundur. Bu modele göre, kompleks (karmaşık veya karmal) dielektrik geçirgenlik:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.108)$$

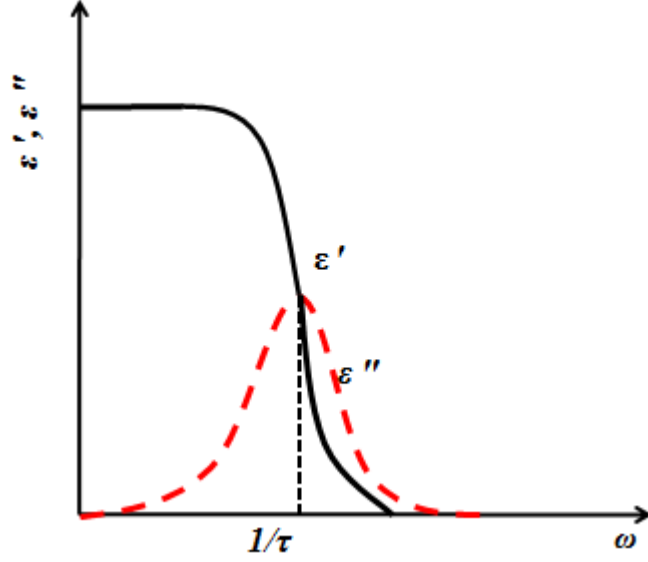
eşitliğiyle ifade edilir. Burada ε_∞ ve ε_s yüksek ve düşük frekanslarda dielektrik sabiti sınırlarıdır. Burada ε_∞ , dipollerin alternatif alana cevap veremediği yüksek frekanslarda elde edilen bağıl geçirgenlik değeri olarak yorumlanmalıdır.

Reel ve imajiner kısım:

$$\varepsilon'_{(\omega)} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.109)$$

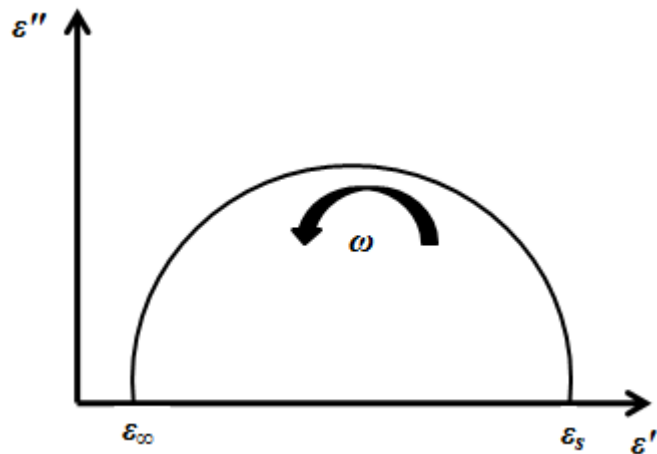
$$\varepsilon''_{(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.110)$$

ile verilir. Burada $\omega=2\pi f$ alanın açısal frekansıdır. Bu modelde dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmın frekans ile değişim eğrisi Şelil 1. 31' deki gibidir.



Şekil 1. 31. Debye modelinden dielektrik geçirgenliğin gerçek ve hayali bileşenleri için frekans bağımlılığı

Burada kayıp piki simetriktir. Cole ve Cole, Debye gevşemesi sergileyen bir malzemede ε'' ile ε' arasındaki bir grafikte, belirli bir frekansa karşılık gelen her noktanın bir yarım daire verdiğini göstermişlerdir (Şekil 1. 32).



Şekil 1. 32. Debye geçirgenlik spektrumu için Cole-Cole grafiği

$\omega\tau$ denklemden çıkarılıp yeniden düzenlendiğinde:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon'' = \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (1.111)$$

şeklinde yazılabilir. Noktalar yarım daireye denk geliyorsa, malzemenin Debye gevşemesi sergilediği sonucuna varabiliriz. Bu denklem bize eksenleri ε' ve ε'' olan Argand diyagramında eksenini $(\varepsilon_s, 0)$ ve $(\varepsilon_\infty, 0)$ de kesen merkezi:

$$\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0\right) \quad (1.112)$$

ve yarıçapı:

$$\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}, 0\right) \quad (1.113)$$

olan çemberi verir (Psarras, 2018).

1.5.2.2. Cole-Cole modeli

Birçok malzeme, özellikle uzun zincirli moleküller ve polimerler için, ε'' ye karşı ε' eğrisi tam bir yarım daire değildir. Bu tür moleküller daha geniş bir dağılım eğrisi gösterir ve Debye ilişkilerinden beklenenden daha düşük bir maksimum kayıba sahiptir. Bu sapma genellikle sadece bir gevşeme süresinin değil, sürekli bir gevşeme süresinin dağılımının olduğu varsayılarak açıklanmıştır. K.S. Cole ve R.H. Cole kompleks dielektrik sabiti için diyagramın düzleşmesini karakterize eden Debye teoremine bir α parametresini ekleyerek denklemi (Cole ve Cole, 1941):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.114)$$

şeklinde değiştirmişlerdir. α gevşeme süresi dağılım parametresidir, $0 \leq \alpha \leq 1$ değerine sahip bir sabittir. Debye modeli için $\alpha = 0$ dır.

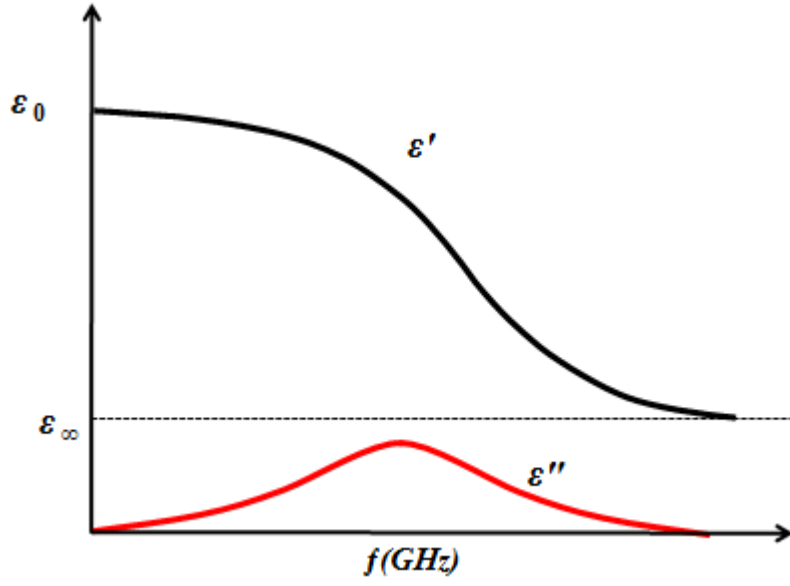
$$j^{(1-\alpha)} = \exp(j\pi(1-\alpha)/2) \quad (1.115)$$

j kullanarak bu ifade rasyonelleştirildiğinde, dielektrik permitivite ve kayıp terimleri aşağıdaki gibi elde edilebilir:

$$\varepsilon'_{(\omega)} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.116)$$

$$\varepsilon''_{(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.117)$$

Debye modelinde, merkezi $\varepsilon''=0$ eksenini üzerinde olan ve kayıp faktörünün tepe noktası $1/\tau$ da meydana gelen bir yarım daire oluşur. Cole-Cole modelinde ise merkezi $\varepsilon''=0$ eksenini altında kalan bir yarım daire veya bir yay meydana gelir (Şekil 1. 33).



Şekil 1. 33. Cole-Cole modeli için kompleks geçirgenlik grafiği

α değeri, kayıp eğrisinin (dağılım genişliği) genişlemesinin bir ölçüsüdür. α 'nin değeri arttıkça, yarım dairenin tepe noktasının reel bileşeni değişmeyecek şekilde kayıp eğrisi genişler (Raju, 2016).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR/LİTERATÜR ÖZETİ

BiFeO_3 (BFO) oda sıcaklığında multiferroelektrik özellik gösteren yegane tek fazlı malzemedir. BFO basit kimyasal ve perovskit kristal yapısından dolayı multiferroiklerin farklı fiziksel özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi için deneysel ve kuramsal çalışmalarda çok uygun bir modeldir. Kristal özellik olarak ABO_3 perovskit yapıda rombohedral sisteminde $R3c$ simetrisinde kristallenmekte olduğu daha önce değişik yerlerde belirtilmişti. Bu tez çalışmasında ve aşağıda özetleri sunulan çalışmalar sadece bu özelliklere haiz malzemeleri içermektedir.

BiFeO_3 ilk kez 1957’de Royen ve Swars tarafından sentezlenmiştir (Royen ve Swars, 1957). Multiferroik BFO üzerine ilk öncü araştırmalar 1960’ da Leningrad öncülüğünde Smolenskii’ nin grubu tarafından perovskit yapının hem A hem de B iyon yerlerine farklı elementlerin modifiye edilmesiyle kaçak akım problemini iyileştirmeye yönelik yapılan çalışmadır. Fakat zayıf elektriksel ve manyetik özellikleri nedeniyle BFO bileşiğine olan ilgi yıllar içerisinde azalmıştır.

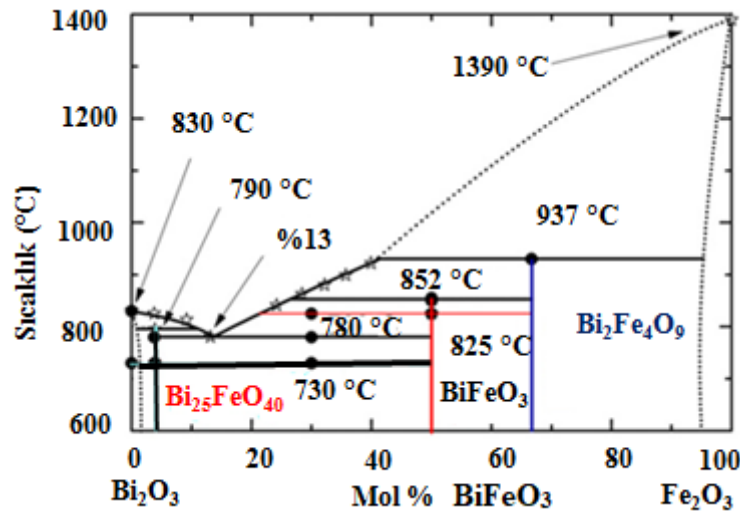
BFO doğasından kaynaklı çözülmesi gereken bir takım problemleri içermektedir. Farklı fiziksel veya kimyasal tekniklerle sentezlenen BFO bileşiklerin safsızlık fazları olmadan tek fazlı bir ürün olarak elde edilemesinin zor olduğu birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Özellikle stokimetriye bağlı ikincil fazların oluşumunun önüne geçmek amacıyla uygulama alanına bağlı olarak seramik, ince film ve nanoyapıda BiFeO_3 sentezlemek için verimli, basit ve ucuz yöntemler geliştirmeye yönelik çok sayıda araştırma girişimleri olmuştur (Yakout, 2021). 1967 yılında Achenbach ve ark. herhangi bir ikincil faz olmaksızın saf tek fazlı BiFeO_3 elde etmek için fazladan bizmut ilaveli modifiye katı hal reaksiyonu için bir yöntem yayınlanmıştır. Bizmutun uçuculuğundan kaynaklı ikincil faz oluşumunu engellemek için fazladan bizmut oksit ilaveli bu katı hal reaksiyon tekniği hala birçok araştırma grubu tarafından kullanılmaktadır (Achenbach ve ark., 1967).

Sentezlenmesinden bu yana BFO üzerine araştırma faaliyetlerinin yeniden canlanması Wang ve çalışma grubunun 2003’ de yayınlanan çalışmaları ile başlamıştır (Wang ve ark., 2003). BFO ince filmlerde beklenmedik bir şekilde önceki bulk seramik BFO çalışmalarında görülmeyen 15 katı büyüklüğünde büyük bir kalıcı kutuplanma ($50\text{-}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve yüksek manyetik özellik rapor edilmiştir. 2003’ den itibaren zayıf elektriksel ve

manyetik özellikleri iyileştirmek için hem deneysel hem teorik olarak pek çok araştırma çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar hala büyük bir ilgiyle devam etmektedir.

BFO tabanlı seramiklerin ikincil fazlar olmadan hazırlanması hala temel bir problemdir. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ faz diyagramındaki karakteristik sıcaklık noktaları BFO' nun kendine has termodinamik özelliklerinden dolayı yüksek saflıkta malzeme sentezlemek için oldukça önemlidir. 1960' lı yılların ortalarında hem Bi_2O_3 hem de Fe_2O_3 sistemi için ilk faz diyagramları yayınlanmış ve sonraki yıllarda bu diyagramlarda farklılıklar görülse de bazı değişiklikler yapılarak yayınlanmıştır (Bernardo 2014). Lu ve ark., $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramını yeniden değerlendirmiş ve geliştirmişlerdir. BiFeO_3 tozunun termodinamik bozunması araştırılmış ve peritektik geçiş sıcaklığı $852\pm 5^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir (Lu ve ark., 2011).

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sistemi için faz diyagramı Şekil 2. 1' de gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ ikili sisteminin faz diyagramı (Lu ve ark., 2011)

BiFeO_3 ' ün termodinamik faz diyagramından da görülebileceği gibi, faz oluşumunun sıcaklık aralığı çok dardır. Fe_2O_3 ve Bi_2O_3 orantısız mol miktarlarının safsızlık fazlarına sebep olduğu görülmektedir. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ safsızlık fazı, bizmut içeriği yetersiz olduğunda, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ safsızlık fazı, Şekil 2. 1' de gösterildiği gibi bizmut içeriği fazla olduğunda meydana gelmektedir (Palai ve ark., 2008).

Araştırmacılar ikincil fazları ortadan kaldırmak ve multiferroik özellikleri geliştirmek için farklı sentez teknikleri, farklı sıcaklık işlemleri ve farklı katkılama yöntemleri kullanmışlardır (Nair ve ark., 2020).

BiFeO_3 perovskit yapısında bizmut iyonu ferroelektrikten sorumlu iyon iken, demir iyonu ferromanyetik özelliğinden dolayı manyetikliğe neden olmaktadır. Bundan dolayı BFO üzerine araştırmacılar tarafından ferroelektrik ve manyetik özellikleri iyileştirmek için literatürde uygulanan en yaygın strateji; nadir toprak (Lantanitler) veya geçiş metali elementlerinin BiFeO_3 nun Bi ve/veya Fe yerine katkılanmasıdır. Bu nedenle uygun şekilde katkılı BFO' nun senteziyle ilgili araştırmalar yoğun şekilde devam etmektedir.

Kumari ve ark., 2021; Bi içeriğinin BiFeO_3 'ün yapısal, optik ve multiferroik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. $\text{Bi}_{0.00}\text{FeO}_3$ (BFO), $\text{Bi}_{0.03}\text{FeO}_3$ (BFO3), $\text{Bi}_{0.05}\text{FeO}_3$ (BFO5), $\text{Bi}_{0.07}\text{FeO}_3$ (BFO7) ve $\text{Bi}_{0.10}\text{FeO}_3$ (BFO10) gibi farklı bizmut içeriğine sahip BiFeO_3 nanoparçacıkları nitrik asit destekli sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. XRD yapısal analiz sonuçlarından, BFO5 hariç diğer numunelerde $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ikincil fazı tespit edilmiştir. $\text{Bi}_{0.05}\text{FeO}_3$ nanoparçacıkları ayrıca daha küçük bir dielektrik kaybıyla yüksek bir dielektrik sabiti göstermiştir. Farklı mol oranlarında Bi-fazla BFO yapılardan %5 Bi-fazlası olan BFO5, dielektrik ve manyetik özellikleri diğer katkılama oranlarına göre üstünlük gösterdiği bildirilmiştir (Kumari ve ark., 2021).

Aepuru ve ark., 2021; Sunulan çalışmada BFO nanoyapıları hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Toz numunenin kristallliğini arttırmak ve partikül boyutundaki artışın nanopartiküllerin manyetik ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için 2 saat boyunca $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiştir. Numune kalsine edildiğinde, partikül boyutunun arttığını gösteren en yoğun pikin yarı maksimumundaki tam genişliğin azaldığı da gözlemlenmiştir. Sentezlenmiş numune ile karşılaştırıldığında, kalsine edilmiş numune için dielektrik sabitinde bir artış olduğu ve manyetizasyonda bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni kalsinasyondan sonra tane boyutunun artmasıyla tane içinde daha fazla sayıda yük taşıyıcının bulunması ve dolayısıyla dielektrik sabiti değerinde bir artışa yol açacağı şeklinde yorumlanmıştır (Aepuru ve ark., 2021).

Chandel ve ark., 2020; Bu çalışmada BiFe_xO_3 ($x = 0.8, 1.0, 1.2$) bileşimli seramikler sitrat prekürsör yöntemi ile düşük sinterleme sıcaklığında hazırlanmış ve bu nano seramiklerin dielektrik davranışında demir fazlalığının ve eksikliğinin etkisi incelenmiştir. XRD analizinden, BiFe_xO_3 örneklerinin rombohedral yapıda olduğu doğrulanmıştır. BFO da demir eksikliği ve demir fazlalığı ile $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ve $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ gibi iki safsızlık pikleri gözlemlenmiştir. Ortalama kristal boyutu yaklaşık 50 nm olarak hesaplanmıştır. Bu numunelerin dielektrik ölçümleri, BFO daki Fe içeriği fazlalığı ve eksikliğinden büyük ölçüde

etkilenmiştir. Demir eksikliği, saf ve Fe fazla BFO ya kıyasla düşük dielektrik kaybıyla birlikte azalan dielektrik sabiti göstermiştir. $\text{BiFe}_{1.2}\text{O}_3$ numunelerinin 1 kHz’de daha yüksek dielektrik sabiti ~ 315 değerine sahip olduğu bulunmuştur (Chandel ve ark., 2020).

Yin ve ark., 2017; BiFeO_3 seramiklerini üretmek için iki aşamalı bir sinterleme yöntemi kullanılmış ve sinterleme koşullarının yapısal, dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sinterleme koşullarının optimize edilmesiyle iki aşamalı sinterleme yöntemiyle yüksek yoğunluklu ve saf fazlı BiFeO_3 seramikleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. İki adımlı sinterleme (TSS) ile hazırlanmış BiFeO_3 numunesinin dielektrik değeri, geleneksel katı sinterleme (CS) ile hazırlanmış numuneninkinden daha yüksek olarak tespit edilmiştir. İki numune arasındaki dielektrik sabiti farkı kısmen yüksek yoğunluk, ince ve düzgün mikro yapı ve daha az Bi^{3+} kaybıyla ilişkilendirilmiştir. Bu sonuçlardan iki aşamalı sinterleme yönteminin BiFeO_3 seramiklerinin özelliklerini iyileştirmenin etkili bir yol olduğu rapor edilmiştir (Yin ve ark., 2017).

Wang ve ark., 2016; Farklı tavlama atmosferlerinin (hava ve O_2) hazırlanan BiFeO_3 seramiklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. BiFeO_3 tozları sol-jel tekniği ile sentezlenmiştir. Yüksek yoğunluklu BiFeO_3 seramikleri, hava ve oksijen atmosferlerinde 650 °C’ de sırasıyla 2 ve 4 saat tavlama ile birlikte 700 °C’ de kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile hazırlanmıştır. X-ışını kırınım analizinden, 4 saat oksijenle tavllanmış numunenin tek bir rombohedral perovskit fazı içerdiğini, diğer koşullarda tavlanan numunelerin ise rombohedral perovskit fazının yanı sıra küçük miktarlarda safsızlık fazlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. 4 saat hava ile tavllanmış numune ile karşılaştırıldığında, 4 saat oksijen ile tavllanmış numunenin dielektrik sabiti nispeten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle oksijenle tavllanmış numunenin, havada tavllanmış numuneye kıyasla daha iyi ferroelektrik özelliklere sahip olabileceği bildirilmiştir (Wang ve ark., 2016).

Sharma ve ark., 2014; Bu makalede, geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan saf BFO örneklerinin yapısal, optik, manyetik, ferroelektrik ve dielektrik özellikleri üzerine karşılaştırmalı bir çalışma sunulmuştur. BiFeO_3 tozları geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ve sol jel yöntemi ile hazırlanmıştır. XRD yapısal analizinden, sol jel yolu ile hazırlanan numunenin katı hal yoluna kıyasla düşük sıcaklıkta faz oluşumuna ulaştığını gözlemlenmiştir. Dielektrik davranışları incelendiğinde, sol jel yöntemiyle hazırlanan numunenin daha yüksek dielektrik sabiti değerinin nano boyutundan

kaynaklanabileceği ön görülmüştür. Görünür bölgede gelişmiş ferromanyetizma, ferroelektrik ve optik özelliklere sahip olan saf BFO seramiklerin, optoelektronik cihazlarda potansiyel uygulamalarda yer bulabileceği bildirilmiştir (Sharma ve ark., 2014).

2.1. Bizmut İyonu (Bi^{3+}) Yerine Katkılama

BFO' nun bizmut iyonu yerine yakın zamanda yapılan katkılamalar; Nd-Gd-La birlikte katkılı $\text{Bi}_{(1-x)}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd ve La, } x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) (Mallick ve ark., 2022), Sm katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO, $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) (Kebede ve ark., 2022), Er katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.4, 0.8, 0.12$) (Sharma ve ark., 2021), Ni-Ti katkılı $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{Fe}_{0.30})\text{O}_3$ (Kumar ve ark., 2021).

Nair ve ark., 2022; Bu çalışmada, holmiyum (Ho^{3+}) katkılamanın bizmut ferritin kristal yapısı, termal özellikleri, dielektrik davranışı, ferroelektrikliği ve AC iletkenliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ ve 0.8) holmiyum katkılı bizmut ferrit numuneleri ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$) geleneksel katı hal reaksiyon yöntem ile sentezlenmiştir. Küçük iyonik yarıçaplı holmiyumun katkılanmasıyla, dielektrik parametreler daha önce yayınlanan raporlarla karşılaştırıldığında yüksek bir değer (10^{18} mertebesinde) göstermiştir (Nair ve ark., 2022).

Rabadanova ve ark., 2021; $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ (BFO-0, BLFO-5, BLFO-10, BLFO-15 ve BLFO-20) seramik örnekleri kıvılcım plazma sinterleme tekniği ile hazırlanmıştır. La katkılamanın BLFO nanoyapılı seramiklerin yapısı ve dielektrik özellikleri (geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında) üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kristal yapı faz analizinden, BLFO-0 numunesinin %5' ten daha az safsızlık fazı ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) içerdiği ve bunların miktarı La ile %5 katkılamada bile sıfıra düştüğü tespit edilmiştir. Safsızlık fazlarının miktarındaki azalma, bizmuta göre lantanyumun daha düşük uçuculuğuyla ilişkilendirilmiştir. Debye-Scherrer formülüyle hesaplanan ortalama kristal boyutu, BFO-0, BLFO-5, BLFO-10, BLFO-15 ve BLFO-20 için sırasıyla 53 nm, 60.5 nm, 44 nm, 31.7 nm ve 29.7 nm' dir. La katkılama miktarının artırılmasıyla ortalama kristal boyutu azalmıştır. La ile katkılamanın, dielektrik sabitinde bir artışa, dielektrik kaybında bir azalmaya yol açtığı görülmüştür (Rabadanova ve ark., 2021).

Karma ve ark., 2021; Bu çalışmada, BiFeO_3 ' ün Bi- yerine La^{3+} ve Sr^{2+} katkılamanın faz, kristal yapı ve dielektrik özelliklere etkisi sunulmuştur. Perovskit yapılı $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}_{x-y}\text{Sr}_y)\text{FeO}_3$ ($x=0.1, y=0, 0.05$) seramikler katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. XRD analizinden, her iki numunede de hiçbir ikincil faza rastlanmamıştır. Dielektrik ölçümleri her iki numunenin de yüksek frekans bölgesinde sona eren iyileştirilmiş bir dielektrik sabiti

göstermiştir. $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 'e kıyasla $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_3$ numunesinde daha düşük kayıp değeri ile daha yüksek dielektrik sabiti tespit edilmiştir (Karma ve ark., 2021).

Suresh ve ark., 2021; $\text{La}_x\text{Ho}_y\text{Bi}_{1-(x+y)}\text{FeO}_3$ (LHBFO) seramiklerinin sentezi, burada $(x, y) = (0, 0); (0.05, 0.15); (0.1, 0.1); (0.15, 0.05)$, geleneksel katı hal reaksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada (La, Ho) birlikte katkılı BiFeO_3 seramik polikristallerinin kristal yapısı, dielektrik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. La ve Ho miktarı arttıkça ikincil fazların oluşumu büyük ölçüde azalmıştır. Dielektrik kaybında kayda değer bir azalma ile en yüksek La içeriğine sahip numuneler için dielektrik sabitinde (1 MHz' de 230) beş kat artış elde edilmiştir (Suresh ve ark., 2021).

Sahu ve ark., 2020; $(\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3)$ ($x = 0.5, 0.6$ ve 0.7) seramikleri katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiştir ve rombohedral yapı doğrulanmıştır. Kristal boyutunun ortalama değeri 24-25 nm aralığında hesaplanmıştır. Malzemenin dielektrik sabiti sıcaklıktaki artışla artmıştır. Yüksek frekansta, dielektrik sabiti neredeyse düz bir tepki verirken ve 200 °C' ye kadar sıcaklıkta dielektrik kaybı gözlenmiştir. $\tan\delta$ ' daki bu artış, elektrik iletkenliğindeki artıştan kaynaklanabileceği öngörülmüştür. Dielektrik sabitinin gadolinyum konsantrasyonundaki azalmayla arttığı bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı elektriksel veri analizinden, seramiklerde sıcaklığa bağlı Debye tipi olmayan bir gevşeme sürecini tespit edilmiştir (Sahu ve ark., 2020).

Suresh ve ark., 2016; BFO seramiklerinin yapısı, elektriksel ve manyetik özellikleri üzerine lantanyum (La^{3+}) ve gadolinyum (Gd^{3+}) birlikte katkılarının etkisi araştırılmıştır. $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Bi}_{1-x-y}\text{FeO}_3$ 'ü (LGBFO) $(x, y)=(0, 0); (0.05, 0.15); (0.1, 0.1); (0.15, 0.05)$ seramik numuneler katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Perovskit yapılı $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Bi}_{1-(x+y)}\text{FeO}_3$ sistemindeki bileşimler ($x=0$ ve $0 \leq y \leq 0.15$) için, küçük bir $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ safsızlık fazı fark tespit edilmiştir. Düşük dielektrik kaybıyla yüksek dielektrik sabiti (1 MHz'de $\epsilon_r \sim 135$), $x=y=0.1$ ' lik optimal ortak katkı konsantrasyonu için bulunmuştur. La ve Gd birlikte katkılama, elektriksel ve manyetik özellikleri iyileştirmede etkili olabileceği önerilmiştir (Suresh ve ark., 2016).

2.2. Demir İyonu (Fe^{3+}) Yerine Katkılama

BFO da demir iyonu yerine yakın zamanda yapılan katkılar; Zn katkılı $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ' ün ($x=0.00$ ve 0.05) (Bhadala ve ark., 2021), Dy-katkılı $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Dy}_{0.15})\text{O}_3$ (Thansanga ve ark., 2021), Li-Nb katkılı $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ ve 0.08) (Xu ve ark., 2021).

Gadhouni ve ark., 2021; Bu araştırma çalışmasında, 1223 K' de hava atmosferinde ve N₂ (Azot) altında sinterlenen BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ seramiğinin yapısal, dielektrik ve manyetik özelliklerine sıcaklığın ve sinterleme atmosferinin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. BFMO seramik katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Atmosferik havada hazırlanan BFMO' nun safsızlık fazları gösterdiği (Bi₂Fe₄O₉ ve Bi₂₅Fe₄O₄₀) N₂ atmosferi altında tavlanan BFMO' nun, önemli ölçüde azalan bir ikincil faz yoğunluğu bulunmuştur. N₂ atmosferinde sinterleme yapıldığında, oksijen boşluklarının oluşumunu engellendiği düşünüldükçe dielektrik özellikler önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle BFMO bileşiğinin N₂ atmosferinde sinterleme işlemi, malzemenin yapısal özelliklerini geliştirmek için önemli ve etkili bir teknik olduğu vurgulanmıştır. İyileştirilmiş manyetik ve elektriksel özelliklerle bu örneğin ileri manyetoelektrik uygulamalar için potansiyel bir aday olduğu bildirilmiştir (Gadhouni ve ark., 2021).

Thansanga ve ark., 2021; İtiryum (Y)-modifiye bizmut ferrit (BFO) seramik bileşiği (Bi(Fe_{0.85}Y_{0.15})O₃, BFYO15) katı hal reaksiyon tekniği ile sentezlenmiştir. Y-modifiye BFO' nun yapısal, dielektrik ve elektriksel özelliklerinin sonuçları kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. XRD nalizinden bileşiğin faz oluşumu doğrulanmıştır. Numunenin ortalama kristal boyutu 42 nm olarak hesaplanmıştır. Dielektrik ölçümünden, dielektrik sabiti değerinin sıcaklıktaki artışla arttığını, dielektrik kaybının (tanδ) ise 300 °C' ye kadar sıcaklıktan bağımsız özellikler gösterdiğini ve son olarak bu sıcaklığın üzerinde, termal olarak uyarılmış yük taşıyıcıların saçılması nedeniyle tanδ değerinin keskin bir şekilde arttığını gözlemlemişleridir (Thansanga ve ark, 2021).

Bai ve ark., 2019; BiFe_{1-x}Al_xO₃ (x=0, 0.005, 0.01, 0.015 ve 0.02) seramikleri, geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Alüminyum (Al) katkısının kristal yapı, dielektrik ve ferroelektrik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. X-ışını kırınım sonuçlarından, Al içeriği 0.015' in üzerinde olduğunda Al katkılamanın ikincil fazları (Bi₂Fe₄O₉ ve Bi₂₅FeO₃₉) arttırdığı tespit edilmiştir. Al ilavesi ile tane boyutu 1,6' dan 0,45 µm' ye düşmüştür. 100 kHz' de tüm numunelerin dielektrik sabiti yaklaşık 60' tır. Frekans 10 MHz' e yükseldiğinde dielektrik sabiti neredeyse değişmeden kalmıştır. Az miktarda Al katkılı numuneler, saf BiFeO₃ ile karşılaştırıldığında kalıcı kutuplanma ve dielektrik sabitinde iyileşmeler bulunmuştur. Ancak Al içeriği arttığında, dielektrik sabiti azalmış ve kutuplanma histerise döngüsü doygunluğa ulaşmamıştır (Bai ve ark., 2019).

Chen ve ark., 2016; Polikristal BiFe_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0.00–0.30) seramikleri, katı hal reaksiyon yöntemi ve ardından hızlı sıvı faz sinterleme ile sentezlenmiştir. Ni katkılamanın BiFeO₃ seramiklerinin yapısı, kusurları, elektriksel ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi

araştırılmıştır. X-ışını kırınım ölçümlerinden, Ni katkılı numunelerin, katkılanmamış BiFeO_3 gibi çarpık rombohedral yapıda olduğu ve Ni katkılanması nedeniyle $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ gibi safsızlık fazlarının azaldığını tespit edilmiştir. Dielektrik ölçümlerinden Ni katkılanmanın, BFO' nun dielektrik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirildiği bildirilmiştir. Kaçak akım ve dielektrik özelliklerdeki iyileştirme, Ni-katkılı numunede safsızlık fazlarının ve Fe^{2+} nin baskılanmasına atfedilmiştir (Chen ve ark., 2016).

2.3. Bizmut İyonu (Bi^{3+}) ve Demir İyonu (Fe^{3+}) Yerine Yapılan Katkılamalar

BFO perovskit yapının bizmut iyonu ve demir iyonu yerine yakın zamanda birlikte yapılan katkılamalar; Sr-Zn birlikte katkılı $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$; ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$) (Samantray ve Choudhary, 2022), Gd-Ti birlikte katkılı $\text{Bi}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BGFTO $x = 0, 0.03, 0.05$) (Tian ve ark., 2021), Ho-Ti birlikte katkılı $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (BHFTO) (Tian ve Xue, 2021), Sr-Mn birlikte katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.25$) (Salmani ve ark., 2021), La-Cu birlikte katkılı BiFeO_3 (BFO), and $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ ($x \leq 0.05$) (Priyave Geetha, 2021), Ca-Zr birlikte katkılı $((\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$; $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$)) (Samantray ve Choudhary, 2021), Dy-Cu birlikte katkılı BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) (Priya ve ark., 2021), Gd-Er birlikte katkılı $\text{Bi}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Er}_{0.2}\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.15) (Kumar ve ark., 2020).

Kum-onsa ve ark., 2021; BiFeO_3 ' ün ana fazını elde etmek için hazırlanan $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ' ün ($x = 0, 0.05$ ve 0.1) nanokristal tozlar kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. 800°C ' de 3 saat sinterlenerek gözeneksiz yoğun bir seramik mikroyapı elde edilmiştir. BiFeO_3 seramiklerinin ortalama tane boyutu, artan birlikte katkılama ile (La^{3+} - Mg^{2+}) konsantrasyonu ile azalmıştır. Dielektrik özellikler geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında araştırılmış ve detaylı olarak tartışılmıştır. Tüm sinterlenmiş seramiklerin dielektrik sabiti, gözlenen kayıp tanjant pikine karşılık gelen yüksek frekans aralığında aniden azalma göstermiştir. 1 kHz ' de, $x = 0.1$ olan $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ' ün dielektrik sabiti değeri BiFeO_3 ' e kıyasla önemli ölçüde artarken, kayıp tanjantı BiFeO_3 ' e göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Kum-onsa ve ark., 2021).

Amin ve ark., 2021; $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20) numuneleri sol gel yakma kimyasal tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. BiFeO_3 te Bi/Fe kafes bölgelerinde La/Cr' nin katkılanmasının, ana bileşiğin kristal simetrisini etkilemediği belirlenmiştir. Kristal boyutları 5.8 nm 13.7 nm aralığında hesaplanmıştır. Bu malzemeler artan frekansla kademeli olarak azalan ve son olarak yüksek frekans bölgesinde sabit hale gelen geleneksel ferrit benzeri dielektrik tepki gözlenmiştir. 10 kHz frekansında, $x = 0$ ve

0.20 için ϵ' değeri sırasıyla 26 ve 129 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte dielektrik kaybı, bu örneklerin her ikisi için 1' den küçük ve bu yüksek frekans/mikrodalga cihaz uygulamalar için potansiyel aday olarak önerilmiştir (Amin ve ark., 2021).

Tuteja ve ark., 2021; Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmış Pr ve Ti birlikte katkılı $\text{Bi}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) polikristal numunelerin kristal yapı, dielektrik ve manyetik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada Ti konsantrasyonunun %20' ye kadar değiştirilmesiyle, safsızlık fazlarının baskılandığı, manyetizasyondaki artışı, dielektrik sabitinin daha yüksek değerleri ve daha düşük dielektrik kayıplar elde edildiği bildirilmiştir. Geliştirilmiş manyetik ve dielektrik özellikli seramikler malzemeler manyetik alan sensörleri ve veri depolama cihazları olarak uygulamalı alanlar için bir aday olarak önerilmiştir (Tuteja ve ark., 2021).

Priya ve Geetha, 2021; Bu çalışmada Zr ve Cu katyonları katkılanarak BiFeO_3 ' ün optik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. $\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanopartikülleri sol-jel tekniği ile hazırlanmıştır. Numunelerin dielektrik sabitinin düşük frekanslarda çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu büyük kapasitans ile sonuçlanan devasa dielektrik tepki, 10-100 kHz civarındaki düşük frekanslarda elektrotların yakınında iyonların birikmesinden kaynaklanan elektrot kutuplanmasına atfedilmiştir. Zr konsantrasyonu arttıkça dielektrik özelliklerin iyileştiği bulunmuştur. 1 MHz' de, katkılı numune için 8702 kadar yüksek bir dielektrik sabiti (ϵ') değerine ulaşılmıştır. Zr, Cu katkılanması nedeniyle BFO' nun azaltılmış optik bant aralığı ve elektrik direnci, optoelektronik cihazlarda potansiyel uygulamaları için önerilmiştir (Priya ve Geetha, 2021).

Bozgeyik ve ark., 2020; Lantanyum ve gadolinyum birlikte katkılı bizmut ferritin ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x= 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ ve 0.15)) kristal yapısı ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Seramik numuneleri sentezlemek için geleneksel katı hal reaksiyon tekniği kullanılmıştır. Gd oranı ile ilgili olarak, %5 mol'e kadar rombohedral faz başarıyla elde edilmiştir. Daha yüksek katkılama, rombohedral kristal yapıdan ortorombik faza geçişe neden olmuştur. Artan Gd oranı ile dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının azaldığı ölçülmüştür. Özellikle farklı manyetik momente ve daha büyük iyon yarıçapına sahip Gd' nin BiFeO_3 ' ün Fe bölgesi yerine başarıyla katkılanması, yapısal modifikasyon pahasına manyetik özelliklerin iyileşmesine neden olmuştur. Gd oranının artmasıyla manyetik özelliklerin önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır. Bu davranış, BFO' nun spin skloid yapısının yapısal modifikasyonu ve bozulması üzerine manyetik özelliklerin değişimi ile ilişkilendirilmiştir (Bozgeyik ve ark., 2020).

Matin ve ark., 2019; $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0.05-0.15$) fonksiyonel multiferroikler kimyasal çözelti biriktirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Gd ve Cr katkı maddelerinin eklenmesiyle ikincil fazın varlığının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Sentezlenen örneklerin tane boyutunun katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak 68 ile 22 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Sinterlenmiş numunelerin dielektrik özellikleri 100Hz–1MHz frekans aralığında incelenmiştir. Katkılı numuneler için hem dielektrik sabiti hem de dielektrik kaybının artan Cr içeriği ile azaldığı bulunmuştur. Dielektrik özelliklerindeki kademeli bir azalma tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak artan tane sınırlarının yük hareketini engellenmesine bağlanmıştır. Elde edilen iyileştirilmiş özellikler, A ve B bölgelerine Gd^{3+} ve Cr^{3+} katkılanmasıyla sentezlenen $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ seramiğinin, uygulamada saf BiFeO_3 'e kıyasla ilave avantaj özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir (Matin ve ark., 2019).

Bozgeyik ve ark., 2018; La ve Gd katkılı bizmut ferrit ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$) (BLFGO) seramiklerinin artan manyetik özellikleri rapor edilmiştir. Bu malzemeler geleneksel katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Kristal yapı ve faz saflığı oda sıcaklığında X-ışını kırınımı ve Raman saçılma spektroskopisi ile belirlenmiştir. Gd oranı %5' e kadar artırılarak 0.184 emu/g' lık çift kalıntı mıknatıslanma ile önemli ölçüde geliştirilmiş ferromanyetik özellikler gözlemlenmiştir. Farklı iyon boyutları ile ve Gd' nin manyetik momenti nedeniyle, spin skloid yapısının indüklenmiş bir deformasyonu net bir manyetizasyona yol açmıştır. Ayrıca La ve Gd katkılanmasıyla dielektrik kaybı azalmıştır. Ek olarak bu seramikler önemli manyetoelektrik çiftlenim göstermiştir. İyileştirilmiş manyetik, dielektrik ve manyetoelektrik özelliklere sahip BLFGO seramiklerin, multiferroik bellekler ve spintronikler gibi olası multiferroik cihaz uygulamaları için umut verici olduğu bildirilmiştir (Bozgeyik ve ark., 2018).

Wang ve ark., 2018; BiFeO_3 (BFO), La-katkılı ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BLFO)) ve La ve Co katkılı ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$ (BLFCO)) seramikler, katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Dielektrik sabiti elektrik modülü spektroskopisi ve empedans analizi yoluyla numunelerin dielektrik özellikleri 140-330 K sıcaklık aralığında ve $20-10^7$ Hz frekans aralığında araştırılmıştır. XRD analizinden BFO, BLFO ve BLFCO örneklerinin kristal yapısı R3c uzay grubu ile rombohedral bir yapı olarak tanımlanmıştır. İncelenen sıcaklık penceresinde sırasıyla saf, La katkılı ve (La,Co) kodlu numunelerde üç, iki ve bir dielektrik gevşeme bulunmuştur (Wang ve ark., 2018).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Katı hal reaksiyon yöntemiyle saf BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) seramik numunelerin sentezlenmesinde başlangıçta kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler Çizelge 3. 1’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Katı hal reaksiyon yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler

Kimyasal maddeler	Kimyasal formülü	Üretici firma	Saflık yüzdesi
Bizmut (III) oksit	Bi_2O_3	Puratronic	%99.999
Demir (III) oksit	Fe_2O_3	Puratronic	%99.998
Lantanyum (III) oksit	La_2O_3	REacton	%99.999
Gadolinium (III) oksit	Gd_2O_3	REacton	%99.99

Hidrotermal yöntemiyle saf BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}$ nanokristal elde etmek için deneysel çalışmada başlangıçta kullanılan kimyasal maddeler ve ilgili özellikler Çizelge 3. 2’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Hidrotermal yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler

Kimyasal maddeler	Kimyasal formülü	Üretici firma	Saflık yüzdesi
Bizmut (III) nitrat pentahidrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	%98
Demir (III) nitrat nanohidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	%99.6
Lantanyum (III) nitrat hekzahidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	%99.9
Gadolinium (III) nitrat hekzahidrat	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	%99.8
Potasyum hidroksit	KOH	Sigma-Aldrich	%86
Potasyum nitrat	KNO_3	Sigma-Aldrich	%99.99
Nitrik asit	HNO_3	Merck	%65

BFO toz numuneyi sol jel yöntemini kullanarak sentezlemek için başlangıçta kullanılan kimyasallarla ilgili özellikler Çizelge 3. 3’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Sol jel yönteminde kullanılan kimyasal maddelere ait özellikler

Kimyasal maddeler	Kimyasal formülü	Üretici firma	Saflık yüzdesi
Bizmut (III) nitrat pentahidrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	%98
Demir (III) nitrat nanohidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	%99.6
Sitrik asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich	%99.8
Nitrik asit	HNO_3	Merck	%65

3.2. Metod

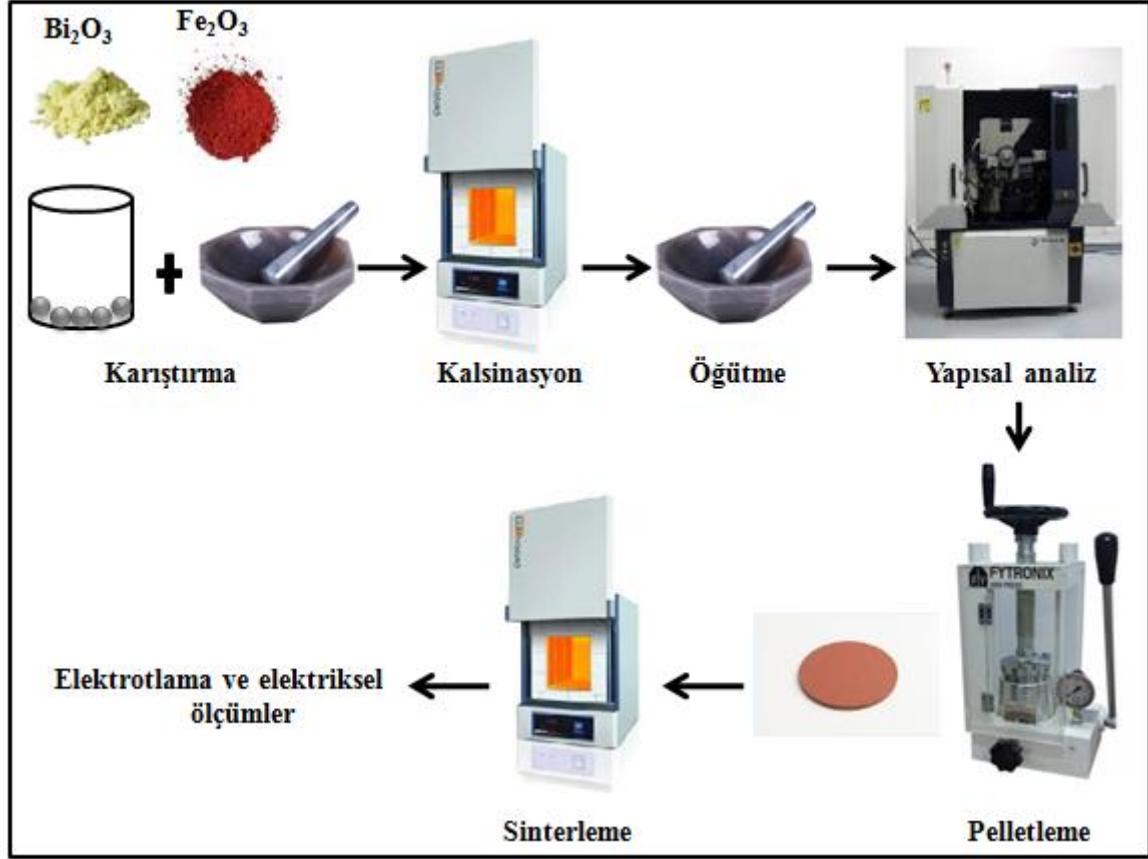
3.2.1. Deneysel teknikler ve numunelerin hazırlanması

Elektroseramikler, uygun elektrotlar bağlanarak yüksek sıcaklıklarda işlenmiş ve şekillendirilmiş inorganik metalik olmayan katılardır. Hazırlanan seramikler genellikle toz halindedir. Tek kristal, ince film, nanoparçacık, polikristal seramik vb. hazırlamak için çeşitli fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Nano boyutta BFO tozları yaygın olarak genellikle katı hal reaksiyonu, sol jel, hidrotermal ve mikrodalga gibi yöntemlerle sentezlenmektedir. Tüm sentez yöntemlerinin temel amacı, tekrarlanabilir ve istenilen özelliklere sahip düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta olabildiğince tek fazlı ürün elde etmektir. Ayrıca çeşitli uygulamalarda endüstriyel ölçekte ve uygun maliyetli olması için basit ve kullanışlı bir teknik olmalıdır. Uygulama alanına bağlı olarak arzu edilen nanoyapıda malzeme elde etmek; kullanılan ham maddelerin saflık yüzdesi ve molaritelerine, üretim tekniğine, ısı işlemlere (kalsinasyon, sinterleme vb.), atmosfer ortamına ve katılama türü gibi sentezde yer alan birçok deneysel faktöre bağlıdır.

Saf BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ numunelerin sentezlenmesinde katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemi ve sol jel yöntemi kullanılmıştır.

3.2.1.1. Katı hal reaksiyon yöntemi

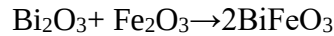
Katı hal reaksiyon yöntemi hem düşük maliyetli hem de süreç yönünden basit olduğu için seramik üretiminde en çok tercih edilen yöntemler arasındadır. Katı hal reaksiyon yönteminin aşamaları Şekil 3. 1' de özetlenmiştir.



Şekil 3. 1. Katı hal reaksiyon yönteminin akış şemasının gösterimi

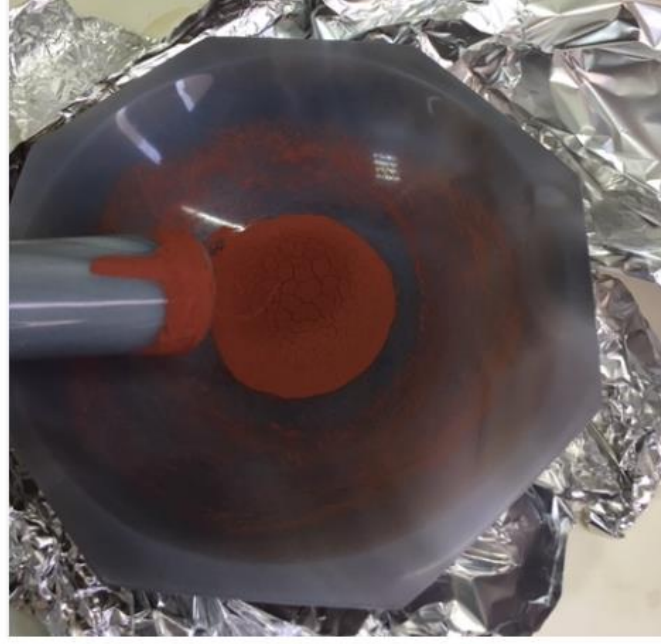
Oksit seramik tozları hazırlamak için işlem basamakları başlangıç maddelerinin belirlenmesi, karıştırma, kalsinasyon, öğütme, presleme ve sinterlemeyi içerir.

Maddeler: Başlangıç malzemeleri (karbonatlar, oksitler, nitrürler vb.) yüksek saflıkta toz halindedir. 1 mmol bizmut ferrit hazırlamak için, stokiyometrik mol oranlarına bağlı olarak aşağıdaki reaksiyon denklemine göre hesaplanmıştır.



Hesaplama işlemi sonrasında toz maddeler hassas dijital terazide tartılmıştır.

Toz karışımının elde edilmesi: Tartılan tüm toz maddeler agat havanda veya bilyalı öğütme makinesinde sıvı bir ortamda (aseton, etanol vb.) karışımın homojen dağılımını sağlamak için uzun süre uygun şekilde karıştırılır. Karıştırma boyunca tozların parçacık boyutu azalır. Bu, doğru malzemenin oluşmasında atomlar arasında yakın teması sağlamak için gereklidir (Şekil 3. 2).



Şekil 3. 2. Katı hal reaksiyonu için Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 oksit tozlarının agat havanın yardımıyla karıştırılması ve öğütülmesi

Tartılan bizmut oksit (Bi_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) tozları agat havanda yaklaşık 8 saat süreyle etanol ortamında karıştırılmıştır.

Kalsinasyon: Daha sonrasında homojen karışım alümina veya platin gibi maddelerden (reaksiyon karışımının bileşenleri ile reaktif olmamalıdır) oluşan uygun bir kaba aktarılır ve ardından uygun sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanır (Şekil 3. 3).



Şekil 3. 3. Kalsinasyon işlemi

Kalsinasyon süreci değişik türlerde ve fonksiyonlarda ki fırınlarda (kutu (kül) fırın, tüp fırın, hızlı termal tavlama yapan fırın) gerçekleştirilir. Kalsinasyon sürecinde karışım tozlarının

termal işlemler yardımıyla ilk kimyasal reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda istenen fazda malzemenin oluşması için uygulanan ilk termo-kimyasal işlemidir. Kalsinasyon sıcaklığı stokiometrinin korunumu için, malzemelerin erime sıcaklıklarının altında olmalıdır. Bu işlem parçacıkların doğrusal genişlemesini ve tane oluşumunu sağlar. Isıl işlem süreci ayrıca toz karışımın içerisindeki oksitler, safsızlıklar ve ikincil fazlar gibi maddelerdeki istenmeyen durumların ortadan kalkmasına da yardımcı olur. Uygun bileşik oluşumu, kalsinasyon işleminde uygulanan zaman, sıcaklık ve atmosfer koşullarına bağlıdır. Bu nedenle, en iyi mikroyapısal, morfolojik, elektriksel ve mekanik özellikleri elde etmek için doğru sıcaklıkta uygun kalsinasyon işlemi gereklidir. Bu çalışmada kalsinasyon işlemi için Protherm marka kül fırın kullanılmıştır (Şekil 3. 4).



Şekil 3. 4. Kalsinasyon işlemlerinde kullanılan Protherm marka fırın

850 °C’ de 5 saat süreyle kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Presleme: Kalsine edilmiş tozlar presleme için agat havan veya bilyalı öğütme makinesi yardımıyla tekrar öğütülür. Kristallerin daha iyi sıkıştırılması ve malzemenin kırılgenliğini azaltmak için, ufalanan tozlar içerisine uygun miktarda bağlayıcı çözültisi polivinil alkol (PVA) eklenir. Daha sonra pres çelik aparat (vakumlu DIE) içerisine konularak uygun basınçta ve sürede presleme yapılır.

Sinterleme: Son olarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sentezlenen toz seramikler çeşitli uygulama alanlarına göre uygun sinterleme işlemine tabi tutulurlar. Sinterleme genellikle bir toz olmak üzere birçok küçük parçanın füzyonundan katı bir malzeme kütlesinin oluşturulduğu bir işleme tekniğidir.

Sinterleme kalsine edilmiş numunenin erime noktasının altında ısıtıldığı termal geri döndürülemez işlemdir. Yüzey enerjisi (yüzey gerilimi) nedeniyle birleşen atomların ince parçacık yüzeyleri üzerinde hızlandırılmış difüzyonu, iki bitişik parçacık arasındaki temas arayüzünde kristal bağlanmasını teşvik eder ve seramikten önemli bir bozulma olmadan seramiğe yeterli mekanik mukavemeti sağlar. Sinterleme işlemi sırasında tane büyümesi, tane sınırı oluşumu ve taneler arası boşlukların azalması gerçekleşir. Bu fırınlama işlemi, öncelikle gözenekleri ortadan kaldırır ve seramik yoğunluğunu önemli ölçüde artırır. Sinterlenme kalitesi sinterleme sıcaklığına, sinterleme süresine ve sinterleme atmosferine bağlıdır (Jamgid ve ark., 2014).

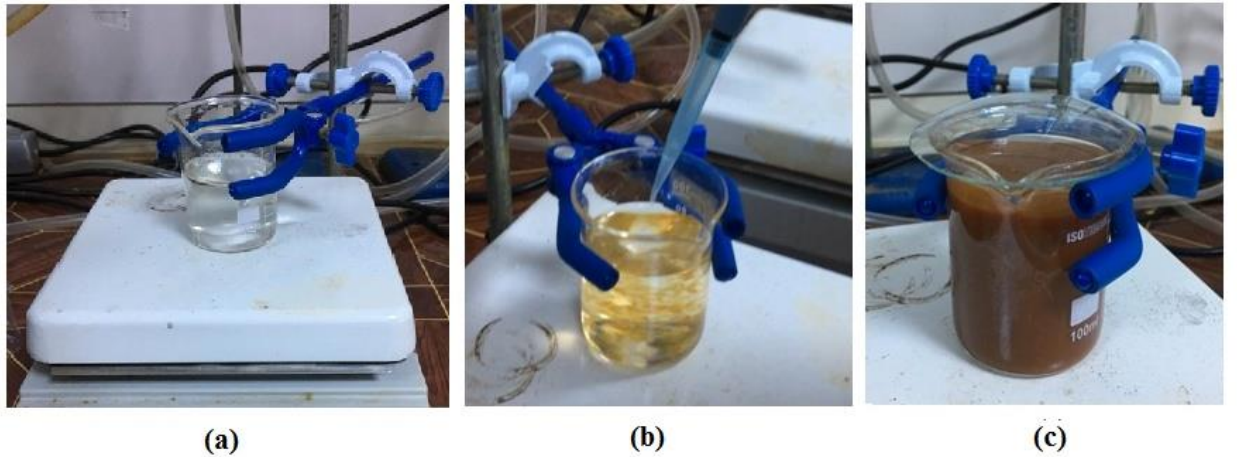
3.2.1.2. Hidrotermal yöntemi

Sentez tekniğinin BFO' nun faz saflığı üzerinde güçlü bir etkisi vardır. BFO seramiklerin sentezinde kullanılan kimyasal yöntemlerin bir çoğu, yüksek enerji tüketimine ve düzensiz parçacık boyutu dağılımına neden olabilen ek bir kalsine işlemi (400 °C ve üzeri) gerektirmektedir (Chen ve ark., 2013). Hidrotermal yöntemiyle BiFeO₃ kristal fazı, kalsinasyona gerek olmadan 200 °C civarında bir reaksiyon sıcaklığında oluşturulabilir. Düşük reaksiyon sıcaklıkları, Bi₂O₃ gibi bileşenlerin buharlaşmasından kaynaklanan zayıf stokiometri kontrolü gibi diğer sorunları da önlemektedir (Shandilya ve ark., 2016). Sıcaklık, pH, reaktan konsantrasyonları ve katkı maddeleri gibi işlem değişkenlerini kontrol edilerek; yüksek kristallenme, yüksek saflık, nano seviyede parçacık boyutu dağılımı, kontrol edilebilir mikroyapı ve kimyasal bileşime sahip nihai ürünler hazırlanabilir (Hojamberdiev ve ark., 2009). Hidrotermal işlem, düşük sıcaklık ve yüksek basınç koşulları altında çalışan kapalı bir sistemde bir reaksiyon ortamı oluşturmak için özel bir kapalı kapta sulu bir çözeltinin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Hidrotermal yönteminin deneysel süreci Şekil 3. 5' te gösterilmektedir.



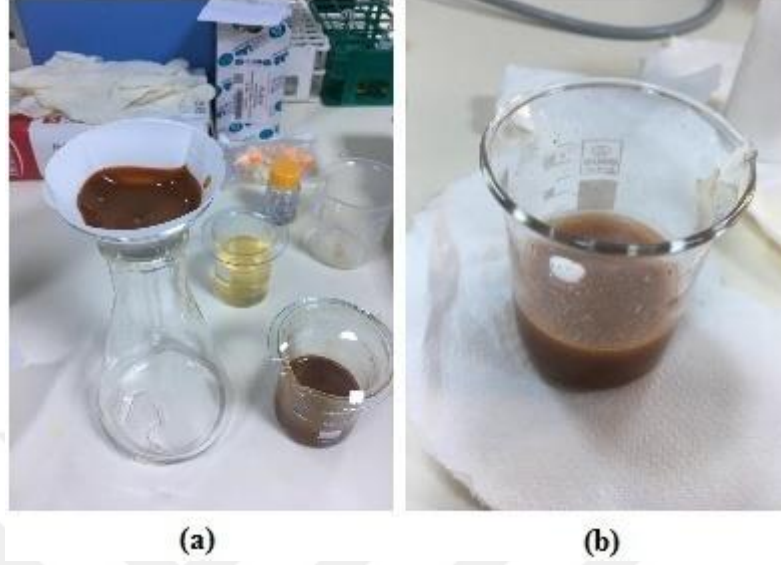
Şekil 3. 5. Hidrotermal yöntem sürecinin şematik gösterimi

0.005 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ve 0.005 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sulu çözeltiler oluşturmak için seyreltilmiş HNO_3 (nitrik asit) içinde çözüldü. Herhangi bir görünür süspansiyon ve tortu olmaksızın berrak bir çözelti gözlemlendi. 12M'lık molar konsantrasyonlu 50 ml KOH çözeltisi, manyetik karıştırma eşliğinde kahverengi çökelme oluşuncaya kadar çözeltiye damla damla ilave edildi (Şekil 3. 6).



Şekil 3. 6. (a) Başlangıç maddelerin çözünmesi (b) KOH yardımıyla çöktürme işlemi (c) çöktürme işleminin tamamlanması

Çökelti süzöldü ve NO_3^- ve K^+ iyonlarını uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Etüvde $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 4 saatte kurutuldu. Daha sonra çökelti, 40 ml KOH çözeltisi (12M) ile karıştırıldı, ardından 5 dakika süreyle sabit karıştırma altında 10 g KNO_3 ilave edildi (Şekil 3. 7).



Şekil 3. 7. (a) Çöktürme sonrası süzme, yıkama ve kurutma (b) kurutma sonrası potasyum hidroksit ve potasyum nitrat ilavesi

Çökeltiyi içeren çözelti, 90 mL bir teflon kaba aktarıldı ve iç astarlı paslanmaz çelik bir otoklava yerleştirildi. Karışım $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat hidrotermal cihazında tutuldu (Şekil 3. 8).



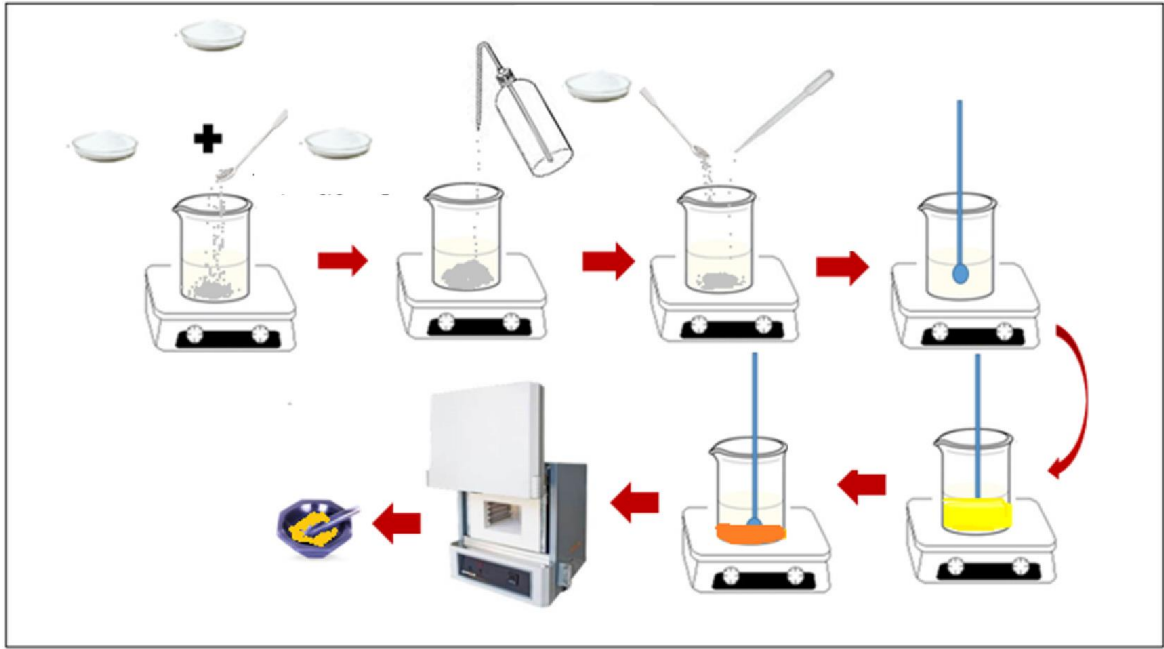
Şekil 3. 8. Hidrotermal işlem

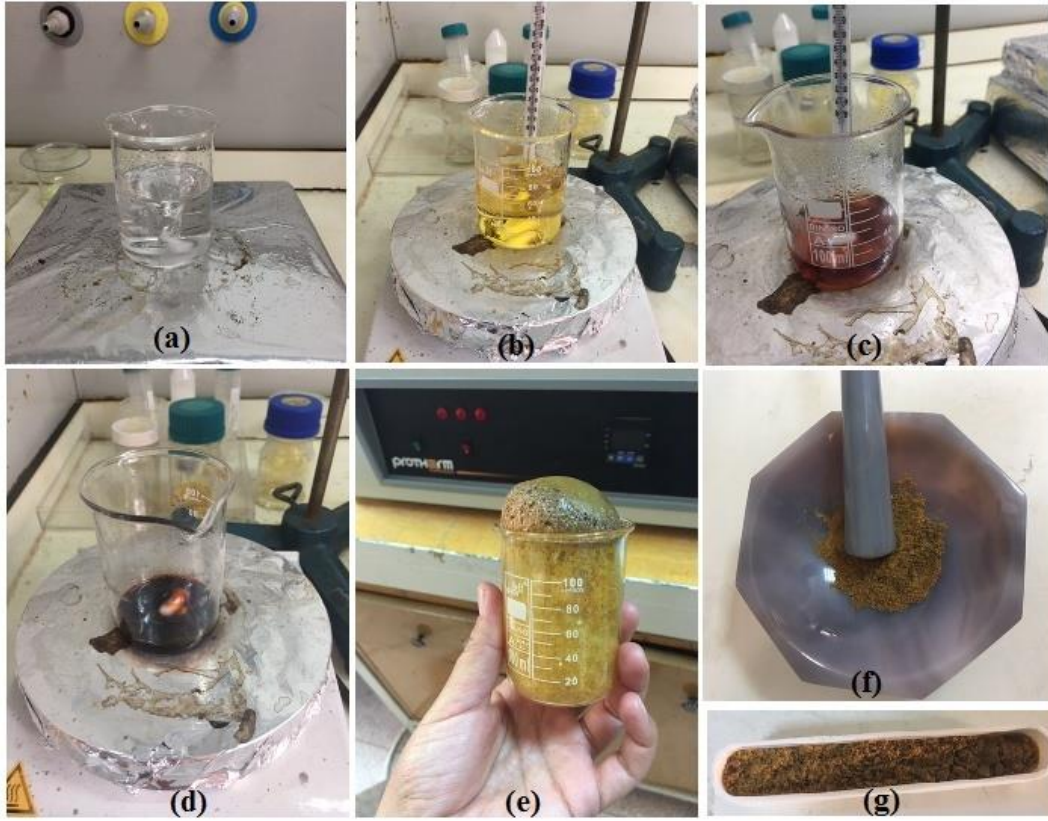
Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, alt kısımdaki ürün pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkandı ve sonrasında $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu.

1 mmol katkılı modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}$ toz numune hidrotermal yöntemiyle sentezlenmiştir. 10 ml saf su nitrik asitle seyreltildi. Seyretilmiş saf suya tartılan bizmut nitrat eklendi. Daha sonra sırasıyla tartılan lantanyum nitrat, gadolinyum nitrat, demir nitrat eklendi. Toplam çözelti teflon kaba konuldu. Sonrasında 30 ml KOH (6M) damla damla eklendi. 200 °C’ de 12 saat hidrotermal cihazına konuldu. Oda şartlarında soğuması beklendi. Saf suyla yıkandı ve pH 7’ ye düşürüldü. Son olarak 450-550-600 °C de kalsine edildi.

3.2.1.3. Sol jel yöntemi

Sol jel yöntemi yüksek saflıkta, düşük tanecikli boyutlu BFO seramiklerin sentezlenmesinde kullanılan yaygın tekniklerden biridir. Bu yöntemin tercih edilme nedenleri arasında en önemli unsur uygun kimyasal modifikasyonu ile hidroliz ve yoğunlaşma hızı, kolloid parçacık boyutu ve gözenek boyutu kontrol edilebilir olmasıdır. Bunun yanı sıra öncül malzemeler genellikle pahalıdır ve neme duyarlı olup, yoğunlaşma sırasındaki boyutsal değişimler, kurutma sırasındaki çekme ve gerilme çatlakları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ancak süreç sırasında dikkatli çalışarak bu problemlerin üstesinden gelinebilir. Solun hazırlanmasında kullanılan başlangıç malzemeleri genellikle inorganik metal tuzları veya metal organik bileşiklerdir. Sol-jel (çözelti-jelleşme) işleminde önce uygun öncüllerden oluşan bir çözelti oluşturulur, ardından hidroliz ve yoğunlaştırma sonrasında homojen jele dönüştürülür. Sol jel sentezinin esasında, bileşiğin bir sıvı içerisinde çözünmesi veya parçalanmasıyla tekrar bir katı faz formuna geri dönüştürülmesidir. Kısacası; küçük moleküllerinden bir katı madde sentezlemek için stokiyometrik miktarlar ile farklı bileşiklerin sollarının karıştırılmasıyla birkaç bileşen bileşiğidir şeklinde açıklayabiliriz. Jelin kurutulması ve ardından kalsinasyonu bir oksit ürünü verir. En yaygın kullanılan şelat (yakma işlemi) maddeleri olarak genellikle sitrik asit, nitrik asit, tartarik asit, oksalik asit ve malik asitleri tercih edilir. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldığında, elde edilen toz amorf bir faza sahiptir. Kalsinasyon aşaması istenen fazın oluşmasını sağlar (Şekil 3. 9) (Ivanov, 2012).





Şekil 3. 10. a) Başlangıç maddelerinin çözünmesi b) sol oluşumu için ısıtma işlemi c) sol oluşumu d) jel oluşumu e) ön kurutma f) ve g) öğütme

3.2.2. Karakterizasyon tekniklerinde kullanılan cihazlar

BFO bileşiğinin elektriksel özellikleri sentezleme yöntemiyle kontrol edilebilen kusurlar, safsızlıklar, tanelerin boyutu/biçimi/dağılımı ve gözeneklilik seviyesinin dahil olduğu mikroyapı bileşenlerine oldukça duyarlıdır. Bu değişkenlerin kontrol etmesi ve elektriksel/manyetik özelliklere etkisinin anlaşılması; malzeme özelliklerini doğru yorumlamak ve fonksiyonel özelliklerini geliştirilmek için dikkate alınması gereken önemli mikroyapı parametrelerdir.

Katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemi ve sol yöntemiyle hazırlanmış toz BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) seramik numunelerinin yapısal ve elektriksel karakterizasyonunda aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

- Kristal yapı analizi için X-ışını kırınım analizi (XRD)
- Dielektrik ölçümler için dielektrik spektroskopi analizi.

3.2.2.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi

XRD tekniği, elde edilen bileşiklerin (ince film/tozların) oluşumunu ve bunların kristalizasyon derecesini doğrulamak için kullanılan önemli bir yapısal analiz yöntemidir. X-ışını kırınımı (XRD), çoğunlukla kristal/amorf malzemelerin faz tanımlaması için kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Atom düzlemlerine çarparak kırınımına uğrayan ışınların şiddetleri ölçülerek birim hücredeki atomların dizilişleri hakkında bilgi elde edilir. XRD analiz sonucundan elde edilen verilerle piklerin konumlarına, yoğunluklarına ve şekillerine bakılarak toz numunenin kristal yapısı, faz oluşum saflıkları, birim hücre boyutlarının belirlenmesi, ortalama kristal boyutunun hesaplanması ve benzeri parametreler gibi bazı yapısal özellikler elde edilebilir.

Katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemi ve sol jel yöntemiyle sentezlenen saf BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x=0.03$) toz numunelerinin kristal yapı analizi XRD (Philips X'Pert Promodel, $\lambda=0.154056$ nm, Cu-K α radiation) kırınım ölçer kullanılarak X-ışını kırınım (XRD) tekniği ile karakterize edildi (Şekil 3. 11).



Şekil 3. 11. Philips X'pert PRO marka XRD cihazı

XRD ölçümleri, $5^{\circ} \leq \theta \leq 95^{\circ}$ lik bir tarama açısı aralığında X-ışını kırınım profilleri kaydedilerek analiz edildi. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesinde X'Pert High Score Plus programı kullanılmıştır. Çalışılan tüm numuneler için ortalama kristal boyutu Debye – Scherrer formülüne göre:

$$D=0.90\lambda/\beta\cos\theta \quad (3.1)$$

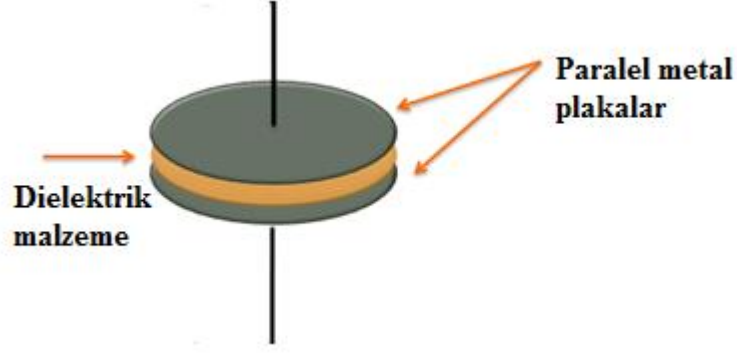
XRD piklerinden hesaplanmıştır. Burada D ortalama kristal boyutu, λ ise X-ışını dalga boyu, β kırınım açısı için (2 θ) yarı maksimumdaki kırınım pikinin genişliğidir.

3.2.2.2. Dielektrik spektroskopisi analizi

Dielektrik özellikler (dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp) modern bilim ve mühendisliğin birçok dalında fiziksel olayları tanımlamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrosesamiklerin dielektrik davranışlarının incelenmesi, enerji depolama cihazları ve ferroelektrik endüstrileri gibi çeşitli alanlardaki geniş potansiyel uygulamaları nedeniyle çok önemlidir (Arya ve Choudhary, 2021).

Dielektrik ölçümler sentezlenen malzemenin işlevselliğinin tanımlanması ve teknolojiye uygulanabilirliğinin belirlenmesini sağlayan en önemli adımlardan biridir. Dielektrik özellikler belirli elektriksel ve mekanik sınır koşulları altında frekans ve sıcaklıktan güçlü bir şekilde etkilenmektedirler (Curecheriu ve ark., 2011). Dielektrik spektroskopisi analizi, frekans ve/veya sıcaklık gibi dış etkenlere karşı dielektrik davranışı (kutulanma mekanizmaları, gevşeme süreci, dielektrik kaybının vb.) anlamada elektrosesamik malzemeler için önemli elektriksel karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik farklı koşullar altında hazırlanan numuneleri karşılaştırmak için kullanılabilecek bir parmak izi görevi görerek bir kalite kontrolünü sağlar (Liu ve ark., 2009; Zaengl, 2003). Ayrıca bu teknik dielektrik verilerden kristal morfolojisindeki değişiklikler gibi diğer özelliklerle ilişkilendirilebildiği analitik bir araçtır (Craig, 1995).

Sentezlenen malzemenin elektriksel özelliklerini belirlemek için, iki iletken elektrot arasına yerleştirilen numuneye (pelet halinde) elektriksel alan uygulanarak dielektrik parametrelerinin (dielektrik sabiti, dielektrik kayıp vb.) frekansa ve/veya sıcaklığa bağlı değişimi incelenir (Şekil 3. 12).



Şekil 3. 12. Metal levhalar arasında dielektrik malzeme konulduğunda kapasitörlerin şematik gösterimi

Dielektrik ölçümlerde genellikle AC (alternatif akım) sinyali kullanılır. Ölçülen kapasitans daha sonra dielektrik sabitini hesaplamak için kullanılır. Bağıl dielektrik sabiti (ϵ_r) veya dielektrik peritivite:

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{\epsilon_0 a} \quad (3.2)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Burada C : numunenin kapasitansı (F), ϵ_0 ., boşluğun dielektrik sabiti, t : numunenin kalınlığı (m) ve a : elektrodun yüzey alanıdır (m^2).

Bir AC alanı altında, dielektrik bir malzemenin kompleks dielektrik sabiti:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\epsilon' = \epsilon_r) \quad (3.3)$$

şeklinde temsil edilir. Reel kısımdaki ϵ' (dielektrik sabiti) dielektrikte depolanan yükü veya kutuplanabilirliği, imajiner kısımdaki ϵ'' , elektriksel dipollerin yönelimi sırasında dielektrik ortamda kaybolan enerjiyi ölçer. Alternatif bir elektrik alanına maruz kalan bir dielektrik malzeme tarafından elektrik enerjisinin absorblanmasına dielektrik kaybı denir. Dielektrik kayıplar kayıp tanjantla gösterilir ve malzeme içerisinde kaybolan enerjiyi temsil eder. Kayıp tanjant ($\tan\delta$):

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (3.4)$$

ile ifade edilir.

Verilerine sahip olduğumuz saf BFO ve modifiye $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) seramik numunelerin dielektrik ölçümleri, bir empedans analizörü HP4294A kullanılarak 100 Hz-1 MHz gibi geniş bir frekans aralığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

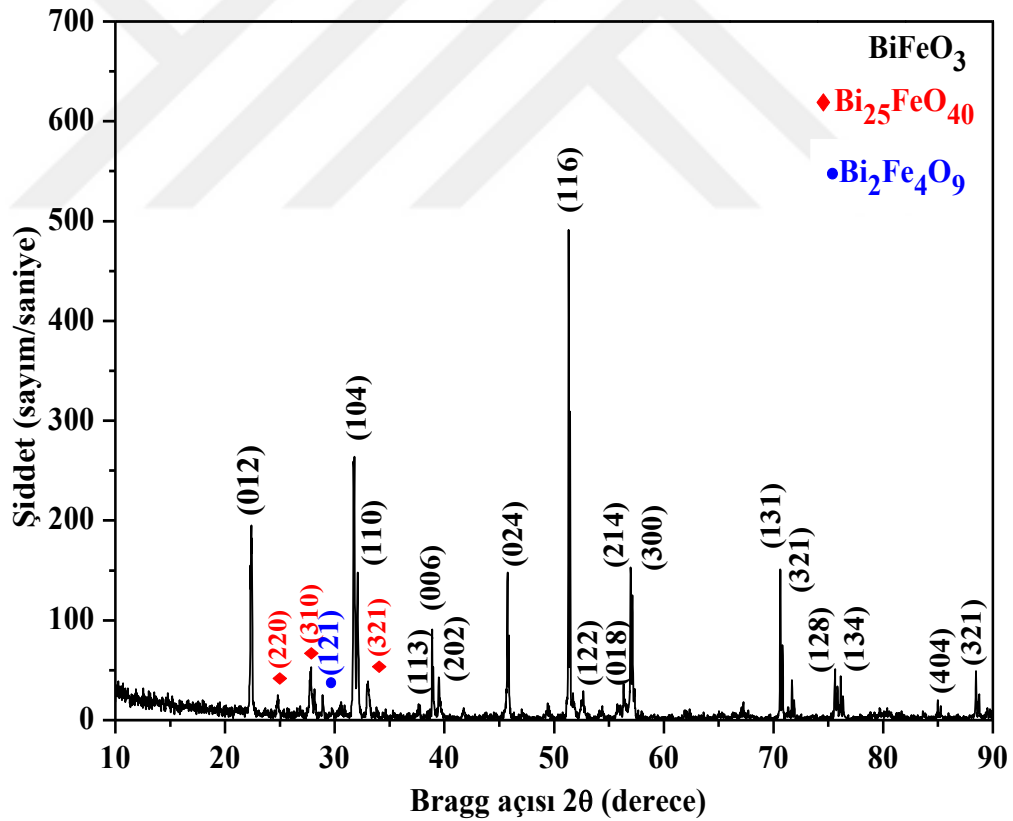
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kristal Yapı Analizi

Bu bölümde katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemi ve sol jel yöntemiyle sentezlenen toz örneklerin ve hazır seramik numunelerin $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) kristal yapıları, faz saflıkları ve ortalama kristal boyutları XRD verilerinden belirlenmiştir.

4.1.1. Katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen katkısız BFO numunelerinin kristal yapı analizi

%5 fazla bizmut (Bi) ekli BFO toz numune agat havan yardımıyla katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenip ve sonrasında 850 °C’ de kalsine edilmiştir. Şekil 4.1, % 5 fazla bizmut (Bi) ekli 850 °C’ de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 4. 1. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenen % 5 fazla bizmut (Bi) ekli 850 °C’ de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım deseni

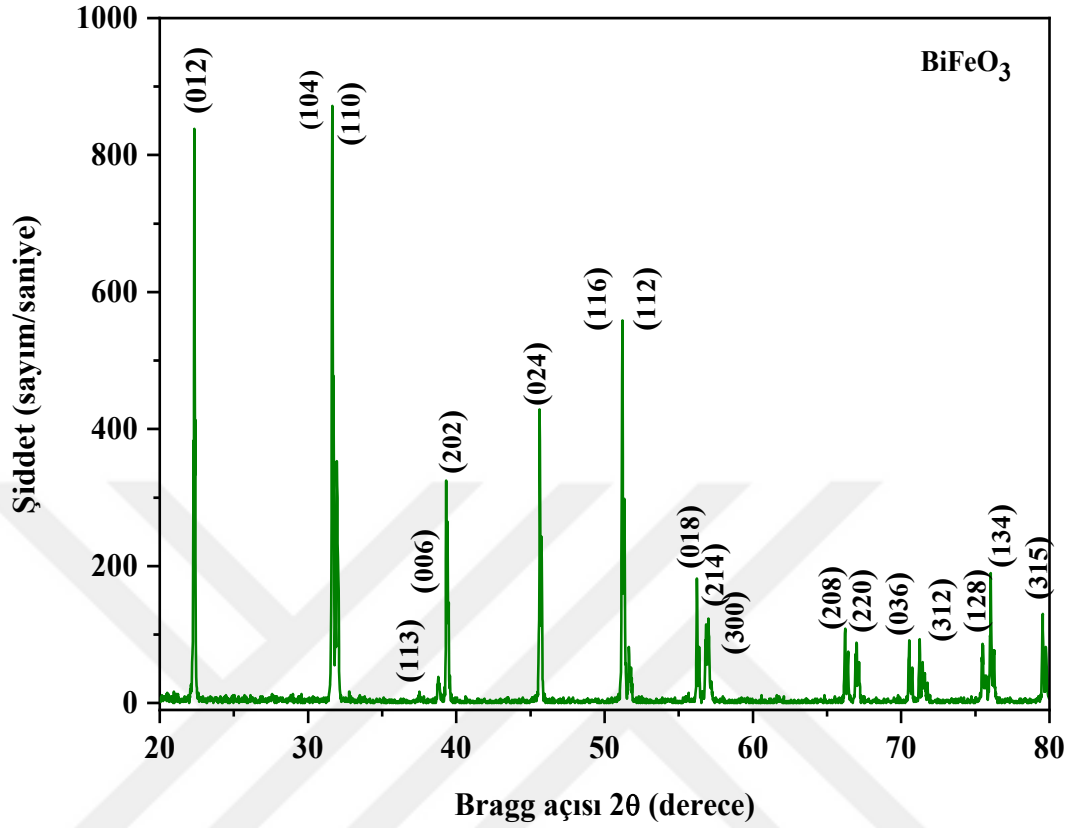
XRD deseni malzemin çoklu kristal (polycrystalline) olarak kristallendiğini göstermektedir. Desendeki keskin ve dar pikler iyi kristallenme olduğunun göstergesidir. Ayrıca belirli kristal düzlem yönlerinin baskın olduğu açıkça görülmektedir. X’Pert High

Score Plus programı ile yapılan analizde kristal piklerinin rombohedral kristal simetrisinde R3c uzay grubunda kristallendiği tespit edilmiştir. Rombohedral kristal yapı ve R3c uzay grubuna ait karakteristik piklerin dışında düşük şiddetlerde farklı pikler safsızlık (ikincil) fazların olduğunun alametidir. Bu bağlamda program analizi sonucu bunların daha önce basedildiği üzere sentez yöntemlerine bağlı olarak oluşan fazlar olması muhtemeldir. Pik kırınım açılarına bağlı olarak bunlar temelde sellinate ve mullite fazlar olabilecektir. Bu bağlamda XRD analizinden BiFeO₃ ana faz pikleriyle birlikte [ICSD kart no:01-086-1518], Bi₂Fe₄O₉ [ICSD kart no:00-025-0090] ve Bi₂₅FeO₄₀ [ICSD kart no: 01-078-1543] gibi ikincil faz pikleri gözlemlendi. Oluşan safsızlık fazlarının varlığı ısıtma işlemi sonucu bizmut kaybından kaynaklanabilir (Dai ve ark., 2013). Bu çalışmada bizmutun uçuculuğunun önüne geçmek için fazlardan % 5 bizmut oksit ilave edilmiştir. Ancak katı hal reaksiyon yöntemi yüksek ve uzun kalsinasyon sıcaklığı gerektirdiğinden dolayı bizmutun buharlaşması, sentezin başlangıcında kolaylıkla gerçekleşebilmektedir. Ayrıca bu sentez ortamı havanın yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bizmut oksit (Bi₂O₃) ve demir oksit (Fe₂O₃) tozlarının yeterli sürede karıştırılmaması ikincil fazlara yol açabilmektedir. Böylece nihai üründe safsızlık fazları ortaya çıkabilmektedir.

X-ışını kırınım verilerinden ayrıca Debye–Scherrer formülü (Denklem 3.1) kullanılarak BFO numunelerinin kristal boyutunu tahmin etmek için kullanılmaktadır. 850 °C’ de kalsine edilen BFO toz numunenin ortalama kristal boyutu, tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde ortalama olarak yaklaşık 85,37 nm değinde hesaplanmıştır.

Yukardaki numunenin yanı sıra tez danışmanımın yurt dışında çok daha geniş fiziksel ve kimyasal parametreler altında üretmiş olduğu ve paylaştığı veriler temelinde de veri analizi çalışmalarını içermektedir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında bu numunelere ait verilerde analiz edilerek karşılaştırma yanı sıra daha farklı bilgiler de edinilmiştir. Özetle bu tez çalışması kendi ürettiğimiz numunelere ilişkin sonuçlar dışında veri analizi çalışmalarını da kapsamaktadır.

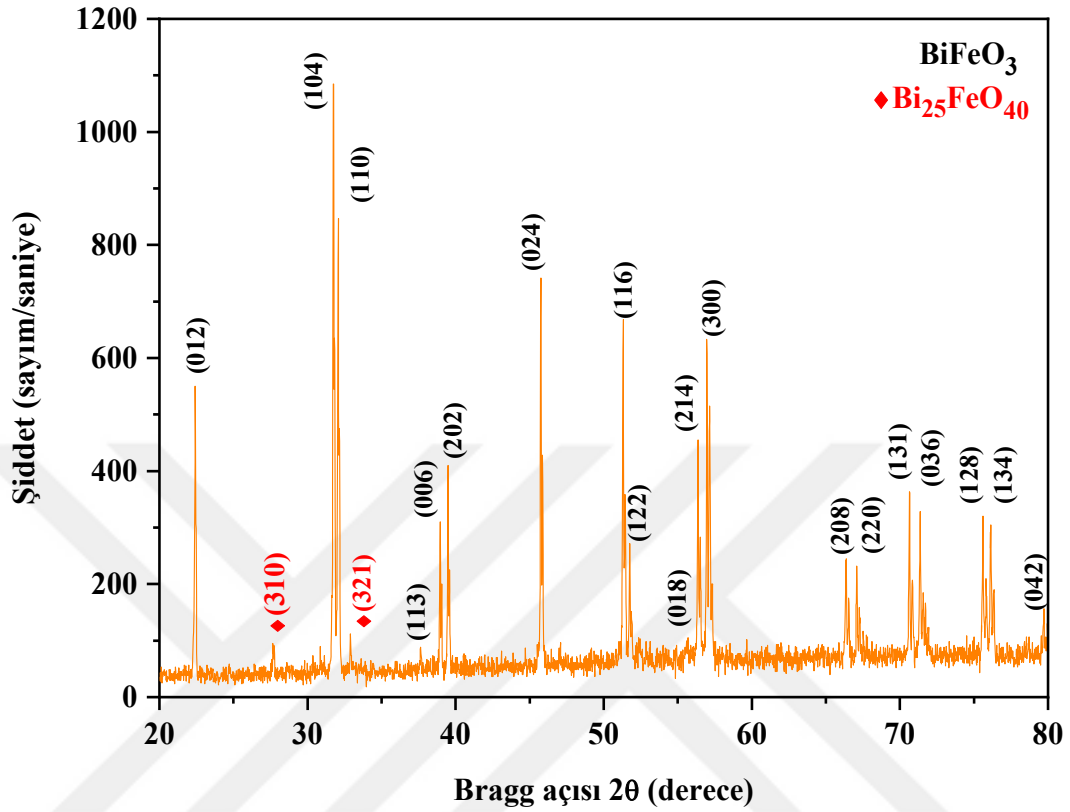
Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış 850 °C’ de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım deseni Şekil 4. 2’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 2. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C’ de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım deseni

X’Pert High Score Plus programı analizinde kırınım desen mükemmel kristalize olmuş tek fazlı (ikincil fazların olmadığı) rombohedral R3c çok kristal numune oluşumu göstermektedir. XRD’ nin tüm pikleri, ana faz BiFeO₃ için ICSD kart no: 01-071-2494 ile uyumludur. Bu sonuç bizmut ferrit fazının oluştuğunu ve 850 °C sinterleme sıcaklığında safsızlık fazı olmadan seramik malzemenin sinterlendiğini göstermektedir. XRD kırınım pikleri (012), (104), (110), (113), (006), (202), (024), (116), (122), (018), (214), (300), (208), (220), (036), (312), (128), (134), (315) düzlemlerine denk gelmektedir. XRD kırınım pikleri, hazırlanan BFO seramik malzemenin polikristal yapıda sentezlendiğini işaret eder. BFO seramik malzemenin ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye – Scherrer denkleminde yaklaşık 119 nm değerinde hesaplanmıştır.

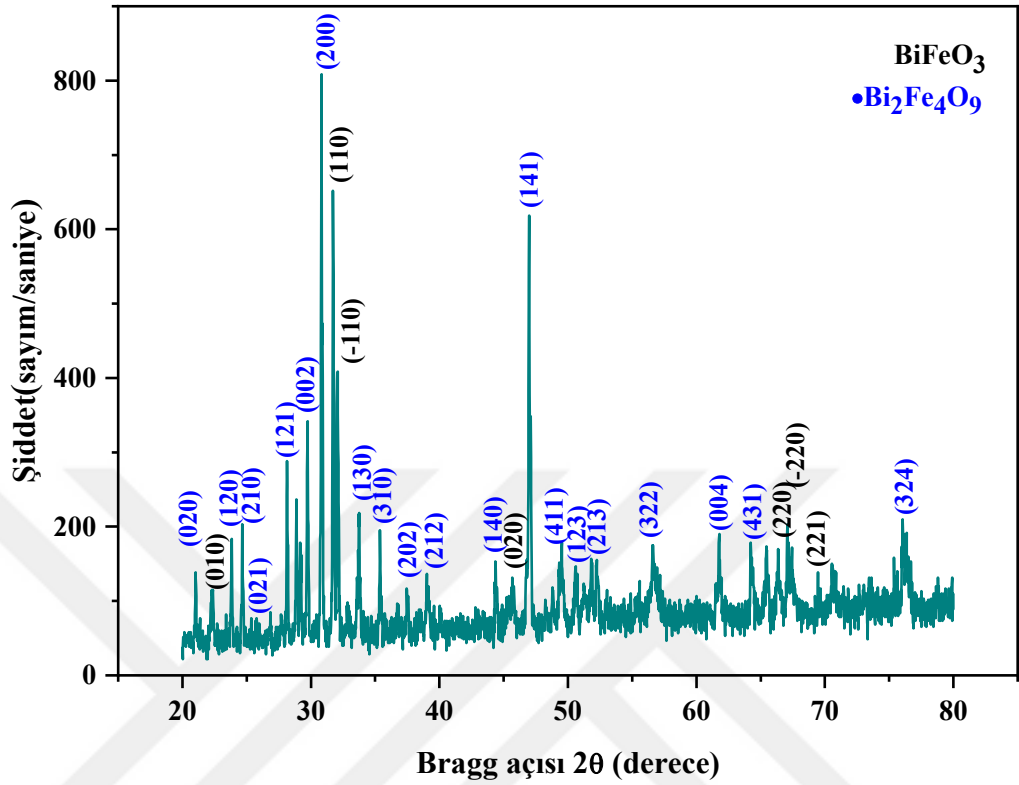
Şekil 4. 3' te %10 fazla bizmut (Bi) ekli 865 °C' de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 4. 3. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş %10 fazla bizmut (Bi) ekli 865 °C' de sinterlenmiş BFO pelet numunenin XRD kırınım deseni

Bu çalışmada katkılanmamış BFO da bizmutun uçuculuğundan kaynaklı ikincil faz oluşumunun önüne geçmek amacıyla BFO bileşiğinin sentezinde %10 fazla bizmut oksit ilave edilmiştir. XRD verilerinden hazırlanan örneğin BFO kristal fazda R3c uzay grubu ile rombohedral yapıda olduğu doğrulanmıştır [ICSD kart no: 01-086-1518]. Sinterleme sıcaklığındaki artışla dar ve keskin kırınım piklerinin varlığı daha iyi kristalleşmenin kanıtıdır. Fakat faz analizinden, BFO numunesinin $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ikincil fazları içerdiği tespit edilmiştir [ICSD kart no: 01-078-1543]. Tozların yetersiz karıştırılması gibi doğru üretim tekniği ve işlem parametrelerinin belirlenememesi, bizmutun kolayca buharlaşması sonucunda bizmut oksit (Bi_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) tozlarının yetersiz reaksiyonları sonucu nihai üründe ikincil veya yan fazlar ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ ve $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) meydana gelmektedir. % 10 fazladan eklenen bizmut oksit, bizmut zengini sillenit ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) ikincil faz oluşumuna yol açmış olabilir. BFO numunesinin ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye–Scherrer denkleminden yaklaşık 124,47 nm değerinde hesaplanmıştır.

885 °C’ de sinterlenmiş BFO numunesinin oda sıcaklığında ölçülen XRD kırınım deseni Şekil 4. 4’ te gösterilmektedir.



Şekil 4. 4. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 885 °C’ de sinterlenmiş BFO numunesinin XRD kırınım deseni

XRD ölçümlerinden, R3m uzay grubuna ait rombohedral yapıda perovskit BiFeO_3 fazının [PDF kart no:01-074-026] piklerinin yanı sıra, çoğunlukla Pbam uzay grublu ortorombik yapıda $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ikincil faz oluşum pikleri tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artırılması rombohedral yapıdan ortorombik bir faz geçişine sebep olmuş olabilir. Bizmutun uçuculuğu yüksek sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ gibi ikincil fazların oluşumuna yol açabilmektedir. Ortalama kristal boyutu keskin kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminden yaklaşık 96, 78 nm değerinde hesaplanmıştır.

Sinterleme sıcaklığı BFO seramiklerin kristallenme kalitesi için önemli bir deneysel parametredir. X-ışını kırınım verilerinden elde edilen BFO seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı ortalama kristal boyutlarının değişimi Çizelge 4. 2’ de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Sinterleme sıcaklığına bağlı BFO seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi

Oluşan faz	Sinterleme sıcaklığı	Ortalama kristal boyutu
BiFeO ₃ (R3c, Rombohedral)	850 °C	119 nm
BiFeO ₃ (R3c, Rombohedral)	865 °C	124, 47 nm
BiFeO ₃ (R3m, Rombohedral) Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (Pbam, Ortorombik)	885 °C	96, 78 nm

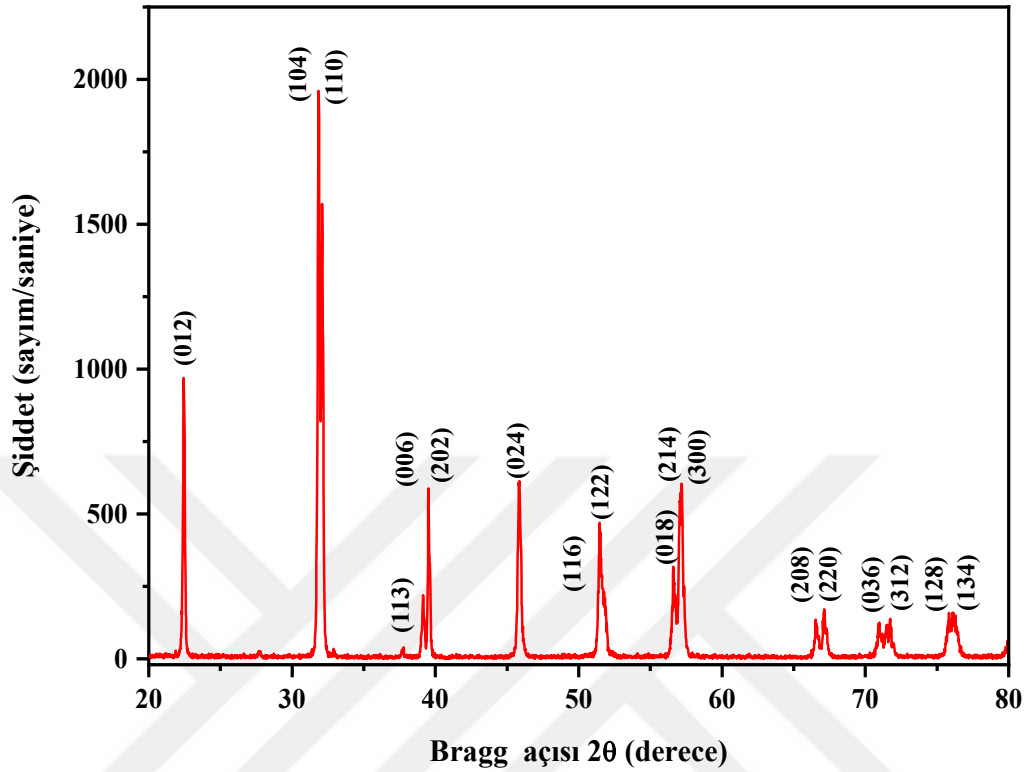
Sinterleme sıcaklığındaki artışla, kristal boyutları farklılıklar göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının ve süresinin kontrol edilmesi, katı hal reaksiyonu sırasında ortaya çıkabilecek ikincil fazların sayısını ve miktarını azaltabilir (Ali, 2022).

4.1.2. Katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen katkılı Bi_{1-x}Fe_{1-y}O₃ (x=La, y=Gd) toz numunelerin kristal yapı analizi

Bizmuttan kaynaklı ikincil faz oluşumları, ya sıcaklık ya da bizmut iyonlarının stokimetric oranından farklılığı ile kontrol edilebilir (Suresh ve ark., 2021). Bu bulgulardan yola çıkarak bizmut iyonunun azaltılması için daha az uçuculuğa sahip lantanyum (La³⁺) iyonu BFO perovskit yapıda bizmut iyonu yerine modifiye edilmiştir.

Bu bağlamda katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan La-Gd katkılı Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07) seramik malzemelerin farklı sinterleme sıcaklıklarının (820 °C, 840 °C, 850°C ve 865 °C, 885 °C) yanı sıra kristal faz oluşumları ve kristal boyutları üzerinde katkılama türü ve miktarının etkileri bir dizi sentez ve karakterizasyonla incelenmiştir.

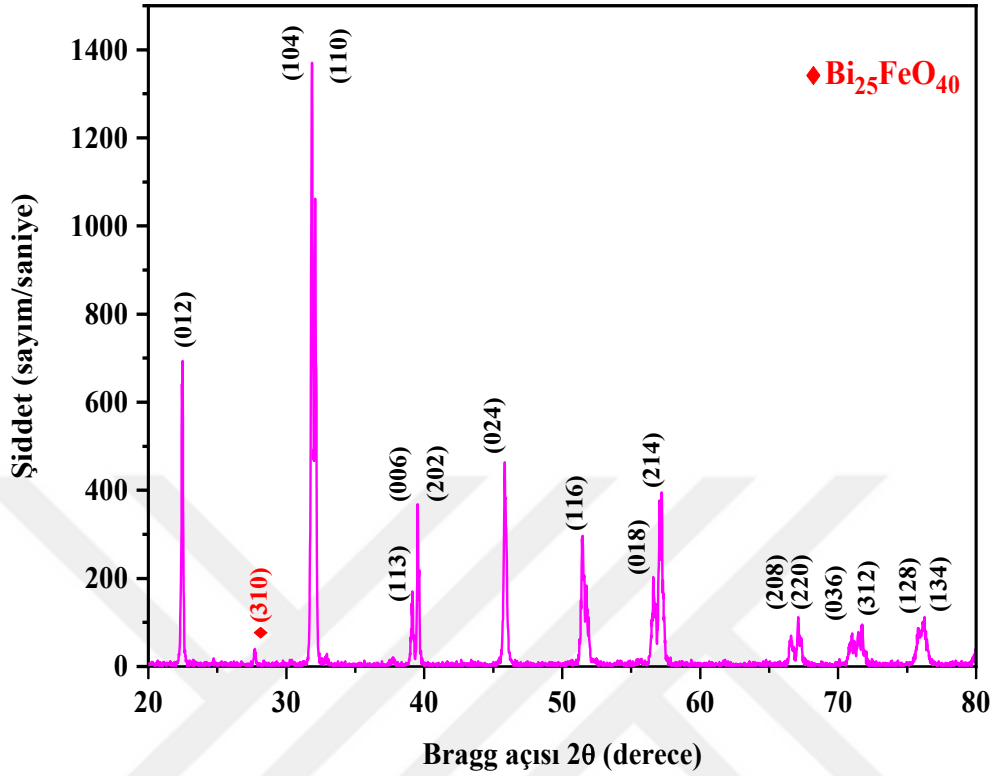
820 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin kaydedilen XRD kırınım deseni Şekil 4. 5’ te gösterilmektedir.



Şekil 4. 5. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 820 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni

%1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin oluşan kristal yapısı R3c uzay grubu ile rombohedral yapıdadır. XRD kırınım pikleri BFO’ nun ana fazının standart verileriyle iyi bir şekilde eşleşme [ICSD kart no:01-086-1518] göstermiştir. %1 Gd modifiye edilmiş numunede bizmut bakımından zengin veya bizmut eksikliği olan fazlara uyan herhangi bir safsızlık fazı bulunamamıştır. Bu durum, La^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının, BFO yapısının Bi^{3+} ve Fe^{3+} konumlarına yerleştiğini doğrulamaktadır. Bizmutton uçuculuğundan kaynaklı meydana gelen ikinci fazların olmaması hazırlanan modifiye bileşiğinin stokiometrik orana uyduğuna ve termal sinterleme sıcaklığının yeterli olduğuna işaret eder. Keskin ve dar XRD pikleri numunenin iyi kristalliliğinin göstergesidir. %1 Gd modifiye edilmiş seramiğinin ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde yaklaşık 49,94 nm değerinde hesaplanmıştır.

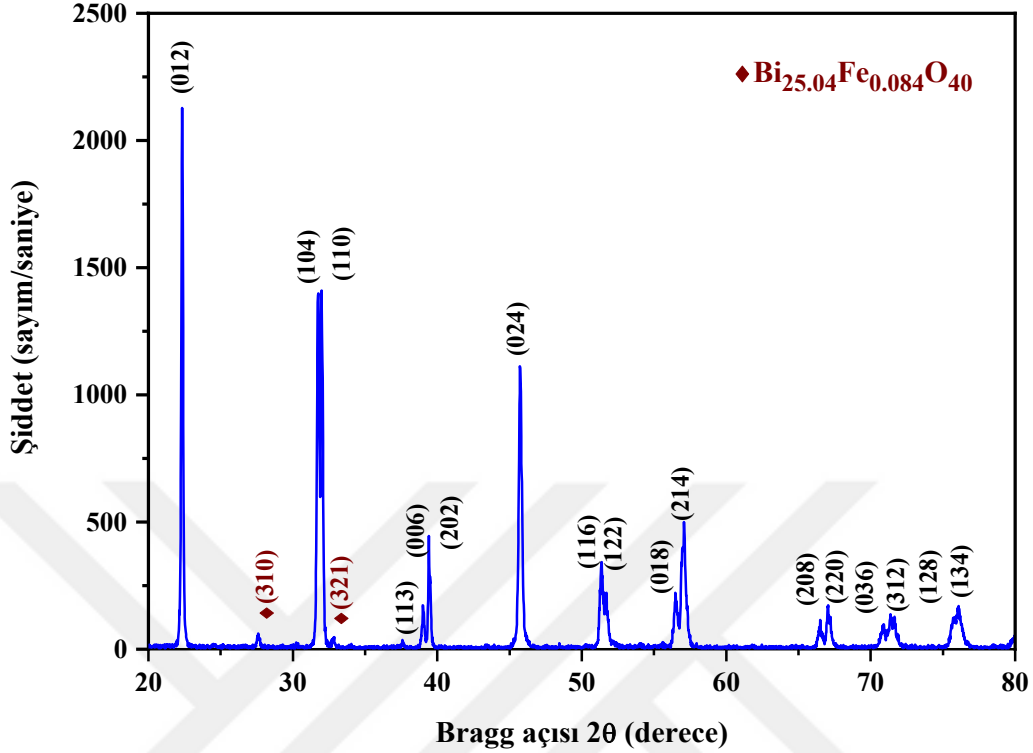
850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş numunenin ölçülen XRD kırınım deseni Şekil 4. 6’ da gösterilmektedir.



Şekil 4. 6. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni

%1 Gd modifiye edilmiş seramiğinin XRD verilerinden, R3c uzay grublu rombohedral [ICSD kart no:01-072-2035] yapı daha önce bildirilenler ile uyumlu olan ana BFO’ nun kırınım pikleriyle örtüşmektedir. Tüm kırınım pik noktaları iyi tanımlanmış olmasına rağmen %1 Gd modifiye edilmiş numunede ana fazla birlikte Bi₂₅FeO₄₀ [ICSD kart no: 01-078-1543] ikincil faz oluşumu gözlemlendi. Bizmut bazlı seramiklerin sentezinde bizmutun yüksek uçuculuğundan kaynaklı yüksek ısı işlemlerin yol açtığı safsızlık fazlarının ortaya çıkması yaygın bir problemdir. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde yaklaşık 84, 41 nm olarak hesaplanmıştır.

850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş numunenin ölçülen XRD kırınım deseni Şekil 4. 7’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 7. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD kırınım deseni

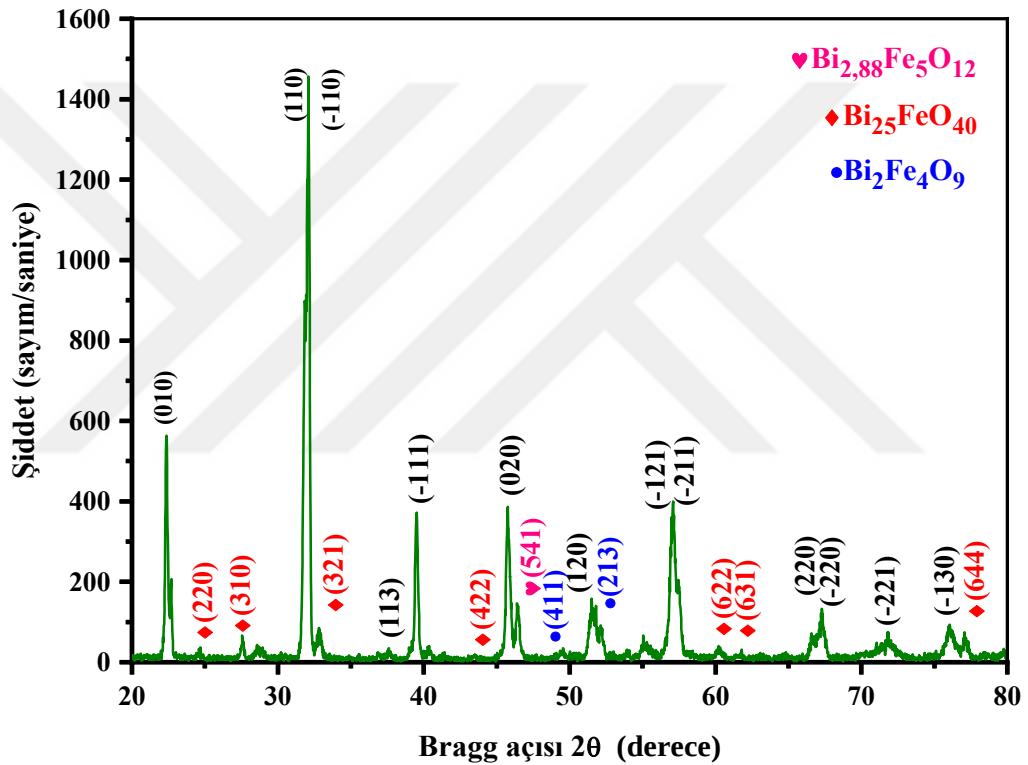
XRD verilerinden, %1 Gd modifiye edilmiş, BFO ana fazında R3c uzay grubuna ait rombohedral yapıda oluştuğu doğrulanmıştır [ICSD kart no:01-071-2494]. %1 Gd modifiye edilmiş seramiğinde $\text{Bi}_{25.04}\text{Fe}_{0.084}\text{O}_{40}$ [ICSD kart no:01—082-1316] safsızlık pikleri gözlemlendi. İkincil fazlar olmadan $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faz diyagramında (Şekil 2. 1) belirtildiği gibi, stokiometrik tek fazlı BiFeO_3 malzemenin sentezlenmesi çok zordur. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında Bi^{3+} iyonlarının uçması kolaydır, bu da büyük miktarlarda ikincil fazlara neden olmaktadır. Ayrıca literatürde, safsızlık fazlarının oluşumu Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 tozları arasındaki yetersiz reaksiyon süresi nedeniyle gerçekleşebildiği bildirilmiştir. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde yaklaşık 67,05 nm değeri hesaplanmıştır.

X-ışını kırınım verilerinden elde edilen %1 Gd modifiye edilmiş seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı ortalama kristal boyutlarının değişimi Çizelge 4. 2’ de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Sinterleme sıcaklığına bağlı %1 Gd modifiye edilmiş seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi

Oluşan faz	Sinterleme sıcaklığı	Ortalama kristal boyutu
BLFGO-1 (R3c, Rombohedral)	820 °C	49,94 nm
BLFGO-1 (R3c, Rombohedral)	850 °C	84,41 nm
BLFGO-1 (R3c, Rombohedral)	850 °C	67,05 nm

820 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) numunenin XRD kırınım deseni Şekil 4. 8’ de gösterilmektedir.

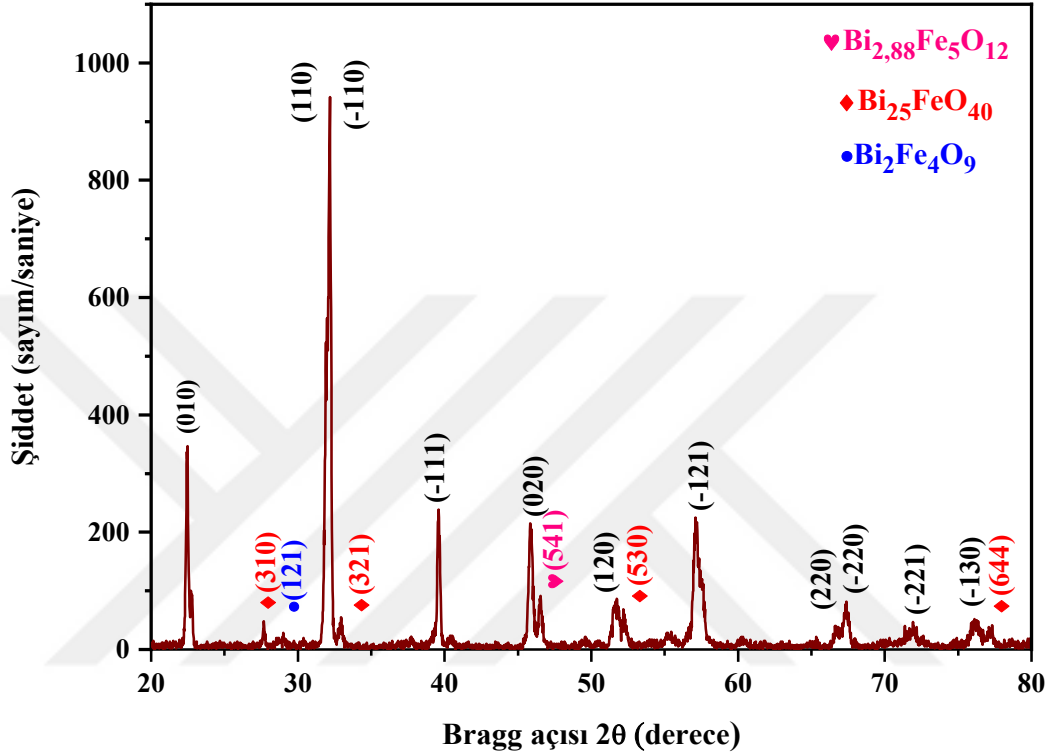


Şekil 4. 8. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 820 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni

%7 Gd modifiye edilmiş seramiğinin XRD pikleri, standart ana faz BFO verileriyle uyumlu olup oluşan faz R3-m uzay grubu ile rombohedral yapıdadır [ICSD kart no:01-072-2035]. Ekstra $\text{Bi}_{2,88}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [ICSD kart no:01-086-0368], $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [ICSD kart no:00-025-0090], $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [ICSD kart no:00-046-0416] ikincil fazlar tespit edilmiştir. Ayrıca X-pert High Score programı analizinden tespit edilemeyen pikler mevcuttur. Bu pikler kimyasal reaksiyona girmeyen Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 safsızlık fazları olabilir. Sinterleme işleminde Bi^{3+} ’nın yüksek uçuculuğu yetersiz bizmut fazlı $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ oluşumuna, küçük bir Bi_2O_3 fazlalığı bizmut bakımından zengin $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ fazının oluşumuna yol açabilmektedir. Bu safsızlıklar,

kaçak akıma yol açarak BiFeO₃'ün dielektrik ve ferroelektrik özelliklerini olumsuz etkilemektedirler. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım piklerinden Debye–Scherrer denklemi kullanılarak 66,36 nm değerinde hesaplanmıştır.

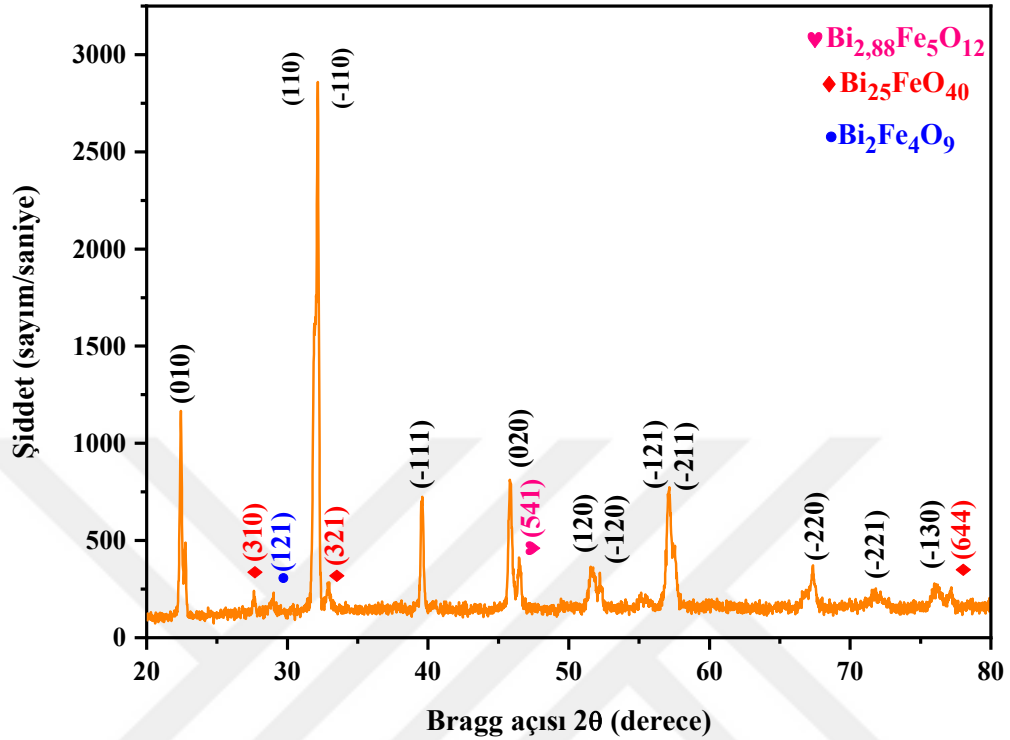
840 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni Şekil 4. 9' da gösterilmektedir.



Şekil 4. 9. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 840 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni

%7 Gd modifiye edilmiş pelet numune çoklu kristal yapıdadır. R3-m uzay grubuna ait rombohedral yapıda olup BFO ana faz pikleri [ICSD kart no:01-072-2112] ile uyumludur. Bi₂Fe₄O₉ [ICSD kart no:01-072-1832], Bi₂₅FeO₄₀ [ICSD kart no:00-046--0416], Bi_{2,88}Fe₅O₁₂ [ICSD kart no:01-086-0368] ikincil fazları tespit edilmiştir. Aynı şekilde 840 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş pelet numunede X-pert High Score programı analizinden, 820 °C de sinterlenmiş numunenin XRD verileriyle benzer konumda tespit edilemeyen pikler mevcuttur. Bu pikler kimyasal reaksiyona girmeyen Bi₂O₃ ve Fe₂O₃ safsızlık fazları olabilir. Ancak sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla kristallenme kalitesi artmıştır ve kısmen ikincil fazlarda azalma meydana gelmiştir. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım piklerinden Debye–Scherrer denklemi kullanılarak 86,02 nm değerinde hesaplanmıştır.

865 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni Şekil 4. 10’ da gösterilmektedir.



Şekil 4. 10. Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş 865 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş numunenin XRD kırınım deseni

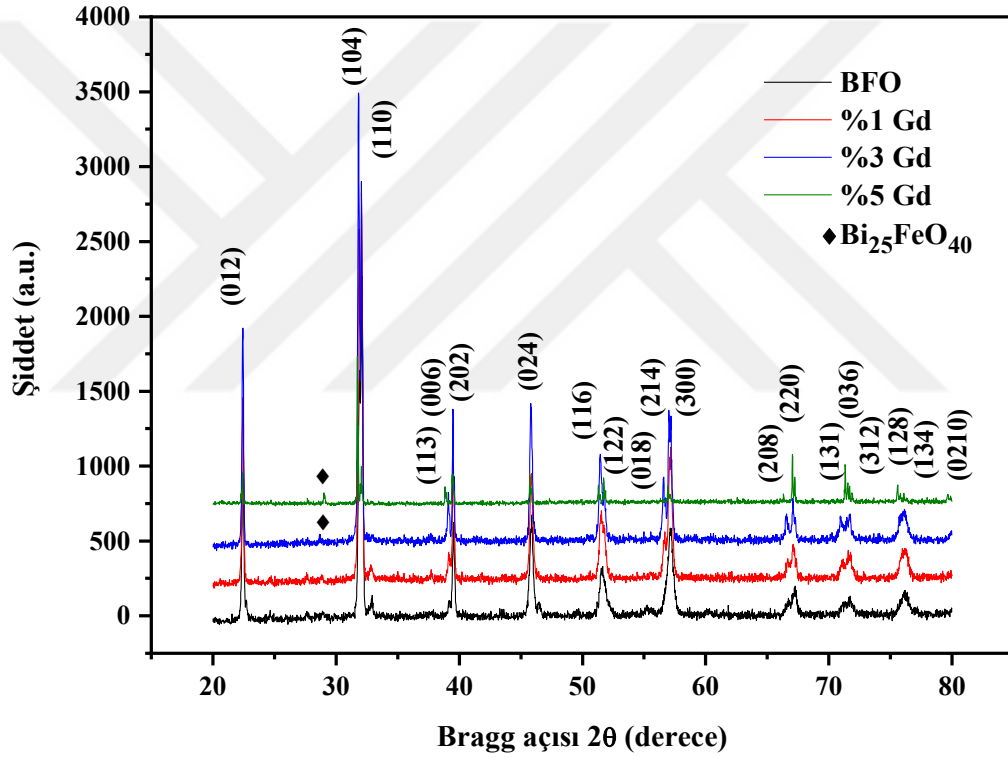
XRD kırınım piklerinden hazırlanan %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin ana fazının [ICSD kart no:01-072-2112] BFO kristal fazda R3m rombohedral yapıda olduğu doğrulanmıştır. Nihai üründe $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [ICSD kart no:00-046--0416] , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [ICSD kart no:1-072-1832] , $\text{Bi}_{2,88}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [ICSD kart no:01-086-0368] ikincil fazlar tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artırılmasına rağmen benzer şekilde %7 Gd modifiye edilmiş pelet numunede X-pert High Score programı analizinden aynı konumda tespit edilemeyen pikler mevcuttur. Bu pikler kimyasal reaksiyona girmeyen Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 safsızlık fazları olabilir. Kristallenme için gereken yüksek sıcaklık, kaçınılmaz bismut kaybına yol açtığı bilinmektedir. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım piklerinden Debye –Scherrer denklemi kullanılarak 57, 71 nm değerinde hesaplanmıştır.

X-ışını kırınım verilerinden elde edilen %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı ortalama kristal boyutlarının değişimi Çizelge 4. 3’ de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Sinterleme sıcaklığına bağlı %7 Gd modifiye edilmiş seramiklerin kristal boyutlarının değişim çizelgesi

Oluşan faz	Sinterleme sıcaklığı	Ortalama kristal boyutu
BLFGO-7 (R3-m, Rombohedral)	820 °C	66,36 nm
BLFGO-7 (R3-m, Rombohedral)	840 °C	86,02 nm
BLFGO-7 (R3-m, Rombohedral)	865 °C	57, 71 nm

Şekil 4. 11, 885 °C’de sinterlenmiş BiFeO₃ ve Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) seramik numunelerin XRD kırınım desenini göstermektedir.

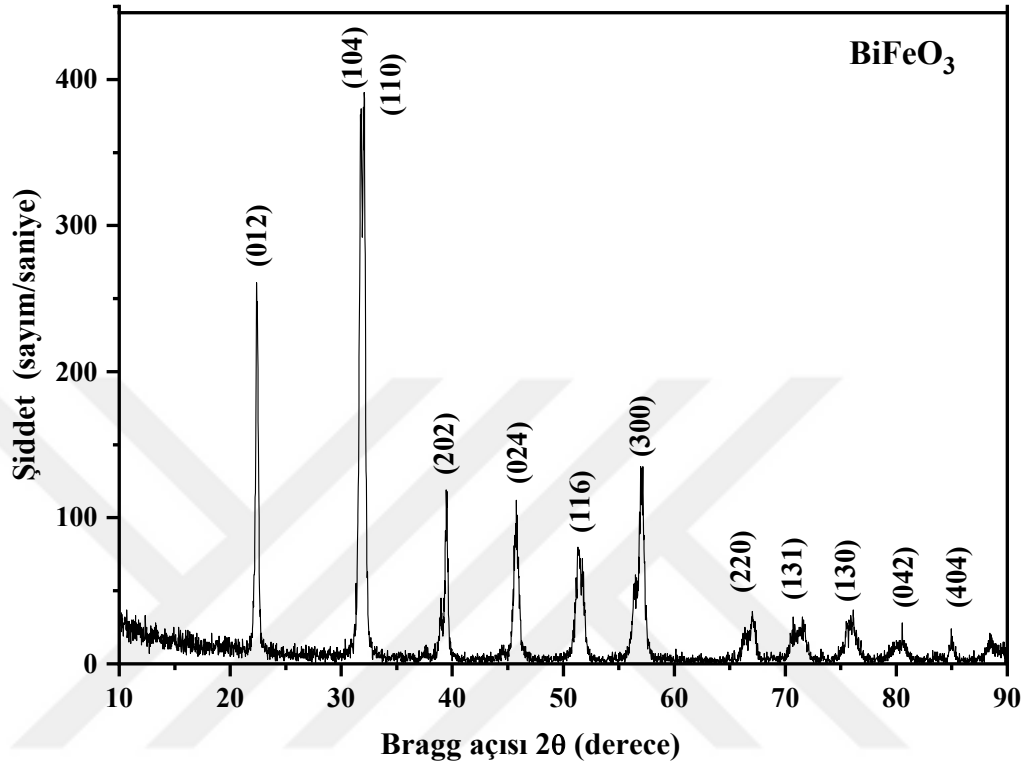


Şekil 4. 11. 885 °C’de kalsine edilmiş BFO ve Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) toz numunelerin XRD kırınım deseni

Tüm numuneler polikristal formlarda kristalize olmuştur. Peletlerin kristallliği, pik noktalarının keskinliği ile doğrulandı. Gözlenen pik noktaları, ana BFO’nun JCPDS-82-1254 dosyasıyla uyumludur. XRD analizi, bu seramiklerin yapısının rhombohedral R3c uzay grubuna sahip olduğunu göstermiştir. %1-3-5 Gd modifiye edilmiş numunelerin kristal fazı, ana faz BFO nunkilerle tutarlı olan XRD kırınım deseninde gözlemlenmiştir.

4.1.3. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenen BFO ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$ toz numunelerin kristal yapı analizi

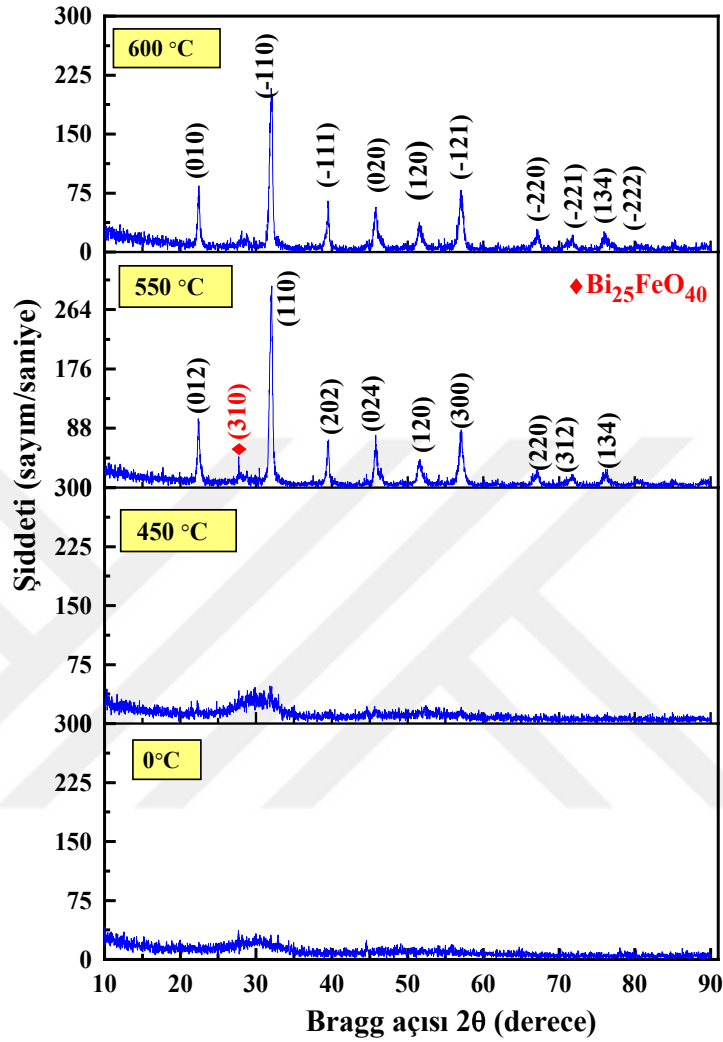
Şekil 4.12’ de 200 °C’ de hidrotermal yöntemi ile hazırlanan BFO toz numunenin XRD grafiğini göstermektedir.



Şekil 4. 12. Hidrotermal yöntemiyle hazırlanan BFO nano tozlarının XRD kırınım deseni

Elde edilen numune hidrotermal cihazından çıkarıldıktan sonra kalsine edilmeden kristal yapısını analiz etmek için XRD ölçümü yapıldı. XRD kırınım pik noktaları, rapor edilen verilerle [ICSD kart no. 01-086-1518] uyumludur. Sentezlenen malzemenin BiFeO_3 kristal fazda olduğu doğrulanmıştır. Oluşan BFO kristal fazı $R3c$ uzay grublu rombohedral yapıdadır. Ortalama kristal boyutu, tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde 45,99 nm olarak hesaplanmıştır. Keskin ve dar kırınım pikleri, BFO toz numunenin iyi kristalliliğini gösterir. Hazırlanan ürün yüksek saflıkta olup, herhangi bir ikincil yan faz tespit edilememiştir. XRD sonuçlarına göre BFO, istenilen fazda başarıyla sentezlenmiştir.

Şekil 4. 13, hidrotermal yöntemiyle sentezlenen ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$ (BFO-L-G-10-3) toznumunenin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir.



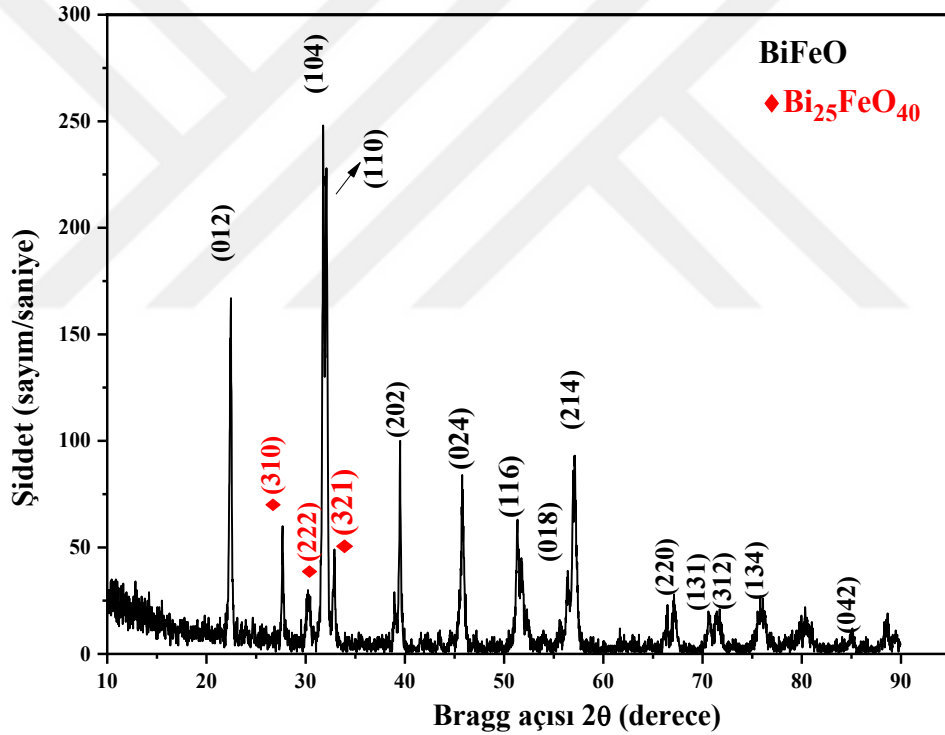
Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş BFO-L-G-10-3 tozlarının XRD kırınım deseni

Hidrotermal işleminden sonra elde edilen BFO-L-G-10-3 toz numune amorf olarak elde edilmiştir (Şekil 4. 4). BFO kristal faz elde etmek ve gerekli kalsinasyon sıcaklığını bulmak için BFO-L-G-10-3 toz numune 450, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda kalsine edildi. 450 °C kalsine sıcaklığında BFO-L-G-10-3 numune de yine amorf yapı gözlemlendi. 550 °C kalsine sıcaklığın da XRD sonucunda, BiFeO_3 kristal fazına karşılık gelen kırınım piklerinin hakim olduğu ve $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 'a karşılık gelen küçük bir pikin eşlik ettiği tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi, mineralleştirici türü ve konsantrasyonu, pH değeri, metal iyon konsantrasyonu ve organik katkı maddesi gibi hidrotermal reaksiyon sürecindeki herhangi bir parametrenin değişimi, morfolojik olarak farklı ürünlere neden olabilir (Di ve ark., 2015). 600 °C kalsine

sıcaklığında hiçbir safsızlık fazı gözlemlenmedi. Oluşan faz R-3m rombohedral yapıda olup BFO ana fazındadır [ICSD kart no:01-072-2112]. Bu yapısal analiz sonucu iyi kristalize edilmiş tek fazın mevcut sentez koşulları altında 600 °C kalsine sıcaklığında elde edilebileceğini göstermektedir. Hidrotermal yönteminde kalsinasyon sıcaklığının safsızlık fazları olmadan BFO kristal fazını geliştirmek için önemli bir parametre olduğu sonucuna varılabilir. 600 °C’ de kalsine edilen BFO-L-G-10-3 toz numunun ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye–Scherrer denkleminde 21, 17 nm olarak hesaplanmıştır.

4.1.4. Sol jel yöntemi ile sentezlenen BFO toz numunenin kristal yapı analizi

Şekil 4. 14’ de sol jel tekniği ile sentezlenmiş BFO tozlarının XRD grafiğini göstermektedir.



Şekil 4. 14. 500 °C’ de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım deseni

Gözlenen BFO ana pikleri, ICSD kart no. 01–086-1518, R3c uzay grubu ile rombohedral perovskit yapıyı doğrulamaktadır. 27,67°, 30,29° ve 32,90° civarındaki piklerde, sillenit-Bi₂₅FeO₄₀ ikincil fazların oluşumu gözlemlendi. Yeterli olmayan kalsinasyon sıcaklığı gibi, doğru sentezleme parametrelerinin belirlenememesi sonucu Bi₂O₃-Fe₂O₃ tozlarının yetersiz reaksiyonları ve Bi₂O₃’ün uçucu olmasından dolayı ikincil

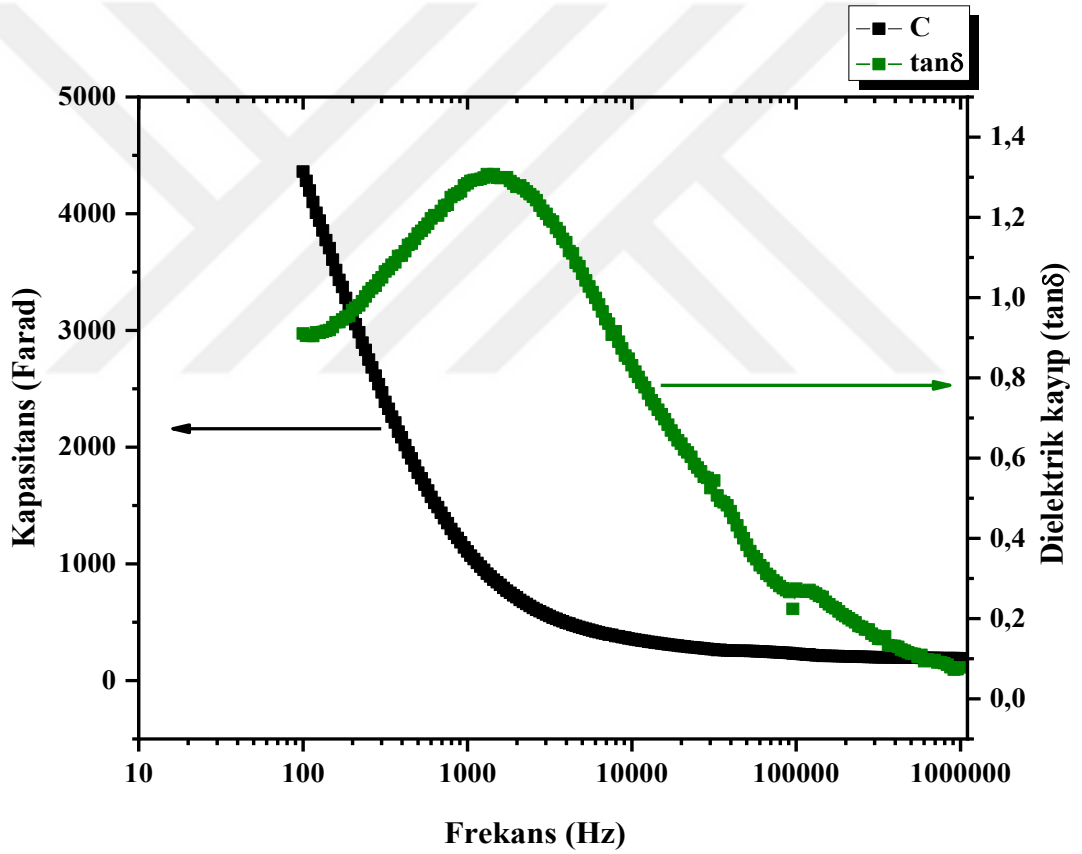
fazlar oluşabilmektedir (Yuan ve ark., 2006). Ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde 42, 29 nm değerinde hesaplanmıştır.

4.2. Dielektrik Ölçümler

4.2.1. Frekansa bağlı dielektrik özelliklerin incelenmesi

4.2.1.1. Farklı sinterleme sıcaklıklarında katkılanmamış BFO seramiklerin frekansa bağlı dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Bu kısımda sinterleme sıcaklığının ve kristallenme kalitesinin katkılanmamış BFO seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı üzerindeki etkisi incelenmiştir. şekil 4. 15’ de 850 °C’ de sinterlenmiş katkılanmamış BFO’ nun kapasitans ve dielektrik kaybının ($\tan\delta$) frekansa bağlı ($100\text{--}10^6$ Hz) değişimini göstermektedir.



şekil 4. 15. 850 °C’ de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçölen kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi

Kapasitans değeri düşük frekanslarda yüksek, artan frekansla azaldığı ve orta ve yüksek frekans aralığı için sabit değerde olduğu görölmektedir. Dielektrik sabitine bağlı olan kapasitans malzemenin kutuplanabilirliği ile ilişkilidir. Bir alternatif akım (AC) kaynağı, elektrotlanmış bir dielektrik numunenin iki tarafına uygulandığında, elektriksel dipollerin oluşumuna, olası yük taşıyıcıların yer değiştirmesine ve daimi elektriksel dipollerin alan

yönünde yönelimlerine yol açmaktadır. Polar dielektrik malzemelerde belirli frekanslarda ortaya çıkan farklı kutuplanma türleri (elektronik, iyonik, dipolar ve arayüzey) dielektrik sabitiyle ilişkili olan kapasitans değerini değiştirir. Bu çalışmada uygulanan elektriksel alanın frekansı 1MHz' e kadar sınırlı olduğundan dolayı, yüksek frekanslarda dielektrik cevaba sadece arayüzey kutuplanması ve dipolar kutuplanmanın katkısı dikkate alınarak dielektrik özellikler değerlendirilmiştir.

Dielektrik sabitiyle ilişkili olan kapasitansa kutuplanma mekanizmalarının katkısı, daimi ya da indüklenmiş dipollerin uygulanan elektriksel alanla aynı yönde yönelebilmelerindeki kolaylıkla ilişkilidir. Düşük frekanslarda yüksek kapasitans değeri, tüm kutuplanma türlerinin katkısından kaynaklanmaktadır. Bir dielektrik malzeme alternatif bir elektriksel alana maruz kaldığında her bir kutuplanma türünün, alandaki değişikliği takip etmesi beklenemez. Çünkü her kutuplanma mekanizmasındaki dipol momentler kütlesi ile ve kompozisyonu ile bütün frekanslarda elektriksel alan doğrultusunda dönemezler. Yani bir gecikme olacaktır. Buna dielektrik relaksasyon (gevşeme) denir. Her bir kutuplanma türü için elektriksel dipollerin hizalanma hızlarına bağlı olarak değişen minimum bir yönelme süreleri vardır. Elektriksel dipollerin yön değiştirmesi ve hareketi için gerekli olan bu süreye gevşeme süresi tersine ise gevşeme frekansı denir. Gevşeme süresi temel olarak malzemede bulunan dipollerin uygulanan elektrik alan yönünde kendilerini hizaladıkları zamandır. Gevşeme süresi, dielektrik malzemelerdeki dipollerin frekans yanıtındaki gecikmeyi yansıtır. Uygulanan alternatif akım voltajının frekansı, bir kutuplanma sürecinin gevşeme frekansından küçük olduğu zaman dipoller elektrik alanı kolaylıkla takip edebilir. Fakat uygulanan alanın frekansı kutuplanma sürecinin gevşeme frekansı ile çakıştığında ve/veya aştığında dipoller yönelimini yeterince hızlı bir şekilde yapamaz ve gecikmeler meydana gelir (Note, 2006). Frekans artırılmaya devam edildikçe belirli kutuplanma mekanizmasıyla oluşan dipoller yeterli düzeyde dönemediklerinden toplam kutuplanmaya ve dolayısıyla dielektrik geçirgenliğe katkı sağlayamazlar. Özetle kutuplanmaya ve dielektrik geçirgenliğe bu mekanizmaların sayısı ve miktarı azalacaktır. Böylece yüksek frekanslarda ulaşıldıkça kutuplanma ve dielektrik geçirgenliği (dielektrik sabiti) ve de kapasitans değeri hızla azalır.

Kutuplanma mekanizmalarının dielektrik sabitine dolayısıyla kapasitansa sağladığı katkının artan frekansa bağlı olarak ortadan kalkması bağlı boyutlara bağlıdır. Elektron yoğunluğuna bağlı olduğundan dolayı kaynağı en küçük boyutlu olan mekanizma elektronik (veya atomik) kutuplanmadır. Onu sırası ile iyonik kutuplanma ve moleküler boyut seviyesinde oluşan dipolar kutuplanma izler. Boyut olarak bakıldığında en büyük olan arayüzey kutuplanması gelir. Boyut ve kütle büyüdükçe kutuplanmanın alternatif olarak

değişen dış elektrik alana göre yönelimi güçleşir. Bu gecikmeler nedeniyle kutuplanma zayıflar ve dielektrik kayıp meydana gelir. Kayıplara bağlı olarak kapasitans değeri frekansa bağlı olarak azalır.

Temel olarak dielektrik malzemelerde meydana gelen kayıplar; hareketli yüklerden kaynaklanan akım ve böylece direnç zayıflaması ve kutuplanma türlerine bağlı olarak ortaya çıkan elektriksel dipol momentlerin uygulanan elektriksel alanın frekansına göre cevap verememesinden dolayı yönelim tepkilerinin geç olması nedeniyle oluşan dielektrik gevşeme olmak üzere iki türdür (Nath ve ark., 2017). Dielektrik kaybı, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasında karşılıklı elektron geçişi (hopping), anyonik/kasyonik iyon boşlukları (V_{Bi}^{3-} , Vo^{2+}) boşlukların varlığı, stokiometrinin bozulmasından kaynaklanan safsızlık fazlarına ve sinterleme sıcaklığı vb. gibi birçok faktöre bağlıdır. Uygulanan alanın frekansı yeterince yüksek olduğunda dielektrik kaybında bir pik meydana gelir. Dielektrik kayıp pikine karşılık gelen frekansa gecikme frekansı denir. Dielektrik spektroskopide bir gecikme sürecinin işareti ϵ'' kaybında bir pik ve ϵ' 'da bir basamak şeklindedir (Lunkenheimer ve Loidl, 2015).

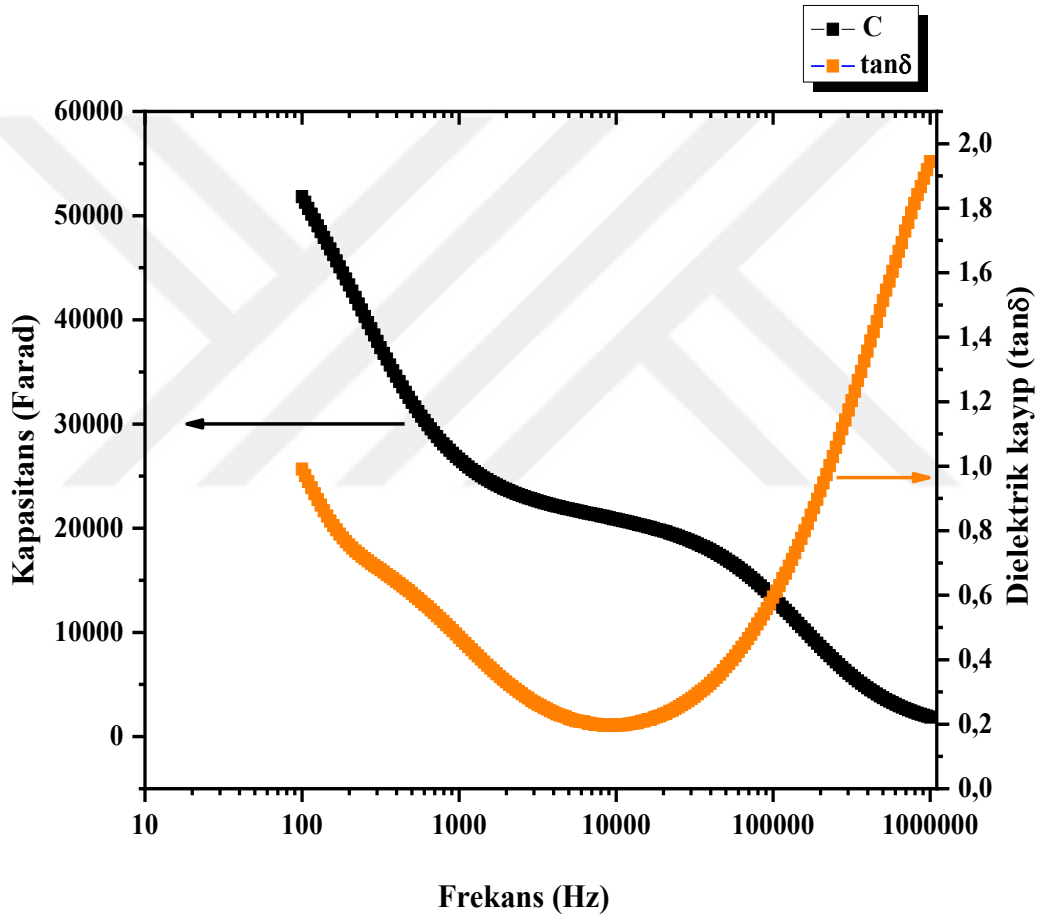
Dielektrik kayıp ($\tan\delta$) belirli bir frekansa kadar artmış ve daha sonra frekans arttıkça bir kambur yaparak azalmıştır (Şekil 4. 15). Maksimum dielektrik kayıp değeri yaklaşık 1.3'tür. Düşük frekans bölgesinde dielektrik kaybının bu davranışı, dielektrik kaybına hakim olan ve frekansla ters orantılı olan yüksek iletkenliğine ve arayüzey kutuplanmasının gevşemesine atfedilebilir (Liu ve ark., 2015). Tamamen yoğun BFO seramik malzeme üretmek için yüksek sinterleme işlem sıcaklığı (800 °C ve üzeri) gerekmektedir. Sinterleme sürecinde bizmut oksit (Bi_2O_3) yüksek uçuculuğu, bizmut (V_{Bi}^{3-}) ve oksijen boşluklarının (Vo^{2+}) oluşumuna yol açabilmektedir. Boşluklar termal veya elektriksel olarak uyarılmış yük taşıyıcıları için bir taşıyıcı görevi sağlamaktadırlar.

Demir iyonlarının valans değeri (Fe^{2+} ve Fe^{3+}) oksijen eksikliği olan bir ortamda değişiklik gösterebilmektedir. Oksijen iyonu boşluğu nedeniyle açığa çıkan elektronlar, $BiFeO_3$ 'ün Fe^{3+} tarafından yakalanarak Fe^{2+} 'ya indirgenmesine ($Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$) yol açabilir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının varlığı çift değiş tokuş etkileşimi nedeniyle elektronların atlamasına yol açar ve bunun sonucunda iletkenlik artar (Li ve Wang, 2021). Fe^{2+} 'nin 3d kabuğunda altı elektron olduğundan ve bunların arasında biri bir sonraki kabuğun 's' yörüngesine atlayabilir ve dolayısıyla iletme katkıda bulunan serbest elektron haline gelebilir. Bu hareketli serbest taşıyıcılar kaçak akıma katkıda bulunur (Kotnala ve Shah, 2015).

Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonundaki değişim mekanizması sırasında elektronlar dielektrik ortamın tane ve tane sınırlarından geçer. Düşük frekans bölgesinde, atlayan (hopping)

elektronlar yüksek dirençli tane sınırlarını geçemez ve tane sınırlarında birikirler. Bu da tane sınırlarında arayüzey kutuplanmasına neden olur. Yüklerin tane sınırlarında birikmesi elektrik alanı değiştirir ve dolayısıyla kapasitansın artmasında sebep olur. Elektronların atlama frekansı elektriksel alan ile uyuşmadığında, arayüzey kutuplanması elektriksel alanın gerisinde kalır. Böylece dielektrik sabiti dolayısıyla kapasitans değeri azalır ve yüksek frekanslarda uygulanan alanın frekansından bağımsız hale gelir.

%10 fazla bizmut ekli 865 °C’de sinterlenmiş BiFeO₃ seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp eğrisinin frekansa bağlı değişimi (100-10⁶ Hz) Şekil 4. 16’ da gösterilmektedir.



Şekil 4. 16. %10 fazla bizmut (Bi) ekli 865°C’ de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi

Bu çalışmada katkılanmamış BFO, bizmut (Bi) uçuculuğundan kayanaktanabilecek ikincil fazların oluşumundan kaçınmak için deneme olarak %10 fazla bizmut oksit (Bi₂O₃) eklenmiştir. Sinterleme sıcaklığı olarak 865 °C belirlenmiştir. Kapasitans değeri düşük frekanslarda oldukça yüksek, orta frekansta hemen hemen az değişen, artan frekans ile azaldığı görülmektedir. Kapasitans dolayısıyla dielektrik sabitine olan katkı alternatif

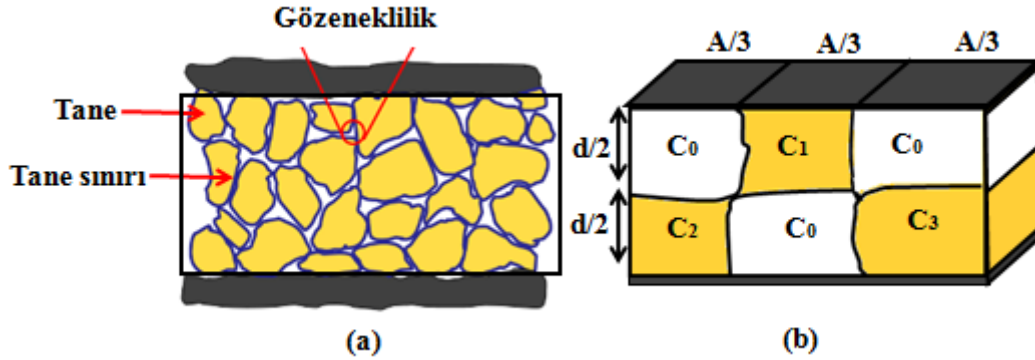
elektrik alanının etkisi altında malzemenin farklı kutuplanma türlerinden (elektronik, iyonik, dipolar ve arayüzey) oluşmaktadır. Bundan dolayı kapasitans değerindeki azalma, kutuplanma türleri temelinde açıklanabilir.

Kutuplanma mekanizmaları içerisinde elektronik kutuplanma elektriksel alana en hızlı cevap verendir (elektriksel alan doğrultusunda en hızlı şekilde yönelen) ve $\sim 10^{16}$ Hz frekans bölgesine kadar devam edebilmektedir. İyonik kutuplanmanın elektrik alana cevabı elektronik kutuplanmaya nazaran daha yavaştır ve $\sim 10^{12}$ Hz altı frekanslara kadar devam etmektedir. Diğer taraftan moleküllerin hareketini içeren dipolar kutuplanma 10^8 Hz frekanslara kadar dielektrik kutuplanmaya katkı sağlamaktadır. Arayüz veya uzay yükü kutuplanması $\sim 10^4$ Hz frekans sınırlarına kadar elektriksel alana cevap vermektedir. Kapasitansın frekansa bağlı değişiminde $\sim 10^4$ Hz civarında basamak şeklinde bir gevşeme görülmektedir. Dielektrik geçirgenlikte böyle bir dağılım arayüz kutuplanmasından meydana gelen gecikmeden kaynaklanabilir. Daha sonra artan frekansla birlikte 10^6 Hz' e kadar kapasitans değeri (ve dolayısıyla dielektrik geçirgenlik) azalmaya devam etmiştir.

Elektroseramiklerin dielektrik özelliklerine içsel ve dışsal bileşenler önemli ölçüde katkıda bulunur. Dielektrik kutuplanma mekanizmaları içsel bileşendir. Dışsal bileşenler ise tanelerin boyutu/biçimi, tane sınırları, gözenek yoğunluğu, ikincil veya amorf fazlar dahil olmak üzere karşılıklı etkileşimde bulunan bir dizi mikroyapı parametreleridir (Kong ve ark., 2012). Polikristal seramik tozlar tane sınırlarıyla ayrılan benzer kristal yapıya sahip rastgele yönelimlerle bir araya gelen tanelerden (grains) oluşur. Bir tane içerisindeki kafes yapısı diğer tanelerle aynıdır fakat atomların dizilişi olan kristal düzlemeler ve doğrultuları veya yönelimleri birbirinden farklıdır. Kristal sınırlarında birim hücreyi oluşturan atom veya iyonlar birden kesintiye uğradığından dolayı stokiometri bozulmuş olabileceğinden dolayı tane sınırının özellikleri tanelerinkinden farklıdır ve büyük ölçüde kimyasal ve fiziksel çevreye bağlıdır. Özellikle kristallenme sıcaklığı için gerekli kalsinasyon ve sinterleme sıcaklık ve süreçleri, ısıtma/soğutma oranları, dış alanların varlığı, atmosfer vb. gibi işlem değişkenlerine bağlıdır. Bu parametreler değiştirilerek, tanelerin davranışı ve tane sınırı değiştirilebilir. Gözeneklilik ile tane boyutu ters orantılıdır. Genellikle belirgin tane sınırları olan küçük taneler daha fazla gözenekliliğe sahiptir. Tane boyutu arttığında, daha az sayıda tane sınırı olacak ve tane yüzey alanı azalacaktır.

Şekil 4.16' da düşük frekans bölgesinde kapasitans değeri çok yüksektir. Kapasitansın yüksek değeri arayüzey kutuplanması ve çoğunlukla çoklu gözenekliliğin

varlığından kaynaklanabilir (Biswal ve ark., 2014). Bu durumu açıklamak için iki metal elektrot arasına yerleştirilen polikristal bir dielektrik malzeme düşünelim (Şekil 4. 17 a).



Şekil 4. 17. (a) Bir dielektrik kapasitörün şematik gösterimi (b) boşluklar ve taneleri (grains) içeren kapasitörün şematik gösterimi

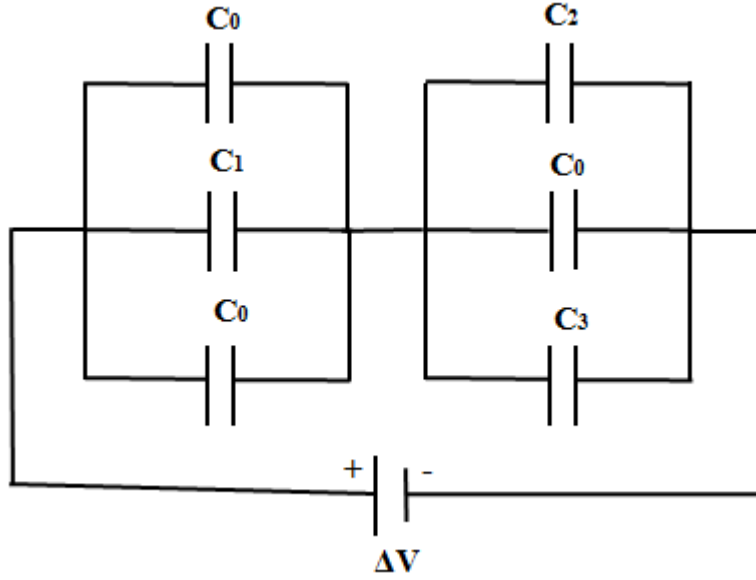
Bu durumda değişik şekil ve büyüklükte taneleri içeren basit bir düzlem kapasitörün kapasitansını (sığasını) şu şekilde modelleyebiliriz:

$$C_1 = C_2 = C_3 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A/3}{d/2} \quad (4.1)$$

ve malzemedeki boşlukları içeren kapasitans:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A/3}{d/2} \quad (4.2)$$

Bir kapasitörün metal plakaları arasına bir dielektrik yerleştirildiğini ve bu dielektriği ikiye ayrılmış seri ve paralel bağlı iki kapasitör olarak göz önüne alalım. Böyle bir devrenin modellenmesi Şekil 4. 18' de verilmiştir.



Şekil 4. 18. Gözenekli ve değişik boyut ve şekilde tanelere sahip seramik bir malzemenin sığasını temsil eden eş değer devre modeli

Üst kısımdaki paralel bağlı kapasitörlerin eş değer kapasitansı:

$$C_{eş1} = C_0 + C_1 + C_0 = \frac{\varepsilon_0 A/3}{d/2} + \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A/3}{d/2} + \frac{\varepsilon_0 A/3}{d/2} \quad (4.3)$$

$$C_{eş1} = \frac{\varepsilon_0 A/3}{d/2} (2 + \varepsilon_r) \quad (4.4)$$

Alt kısımdaki paralel bağlı kapasitörlerin eş değer kapasitansı:

$$C_{eş2} = C_2 + C_0 + C_3 = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A/3}{d/2} + \frac{\varepsilon_0 A/3}{d/2} + \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A/3}{d/2} \quad (4.5)$$

$$C_{eş2} = \frac{\varepsilon_0 A/3}{d/2} (1 + 2\varepsilon_r) \quad (4.6)$$

Seri bağlı bu iki kapasitörün eş değer kapasitansı:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{eş1}} + \frac{1}{C_{eş2}} = \frac{d/2}{(2 + \varepsilon_r)\varepsilon_0 A/3} + \frac{d/2}{(1 + 2\varepsilon_r)\varepsilon_0 A/3} = \frac{3d}{2\varepsilon_0 A} \left(\frac{1}{2 + \varepsilon_r} + \frac{1}{1 + 2\varepsilon_r} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{9d}{2\varepsilon_0 A} \left(\frac{1 + \varepsilon_r}{(2 + \varepsilon_r)(1 + 2\varepsilon_r)} \right) \quad (4.8)$$

Bu durumda kapasitans:

$$C = \frac{2\varepsilon_0 A}{9d} \left(\frac{(2 + \varepsilon_r)(1 + 2\varepsilon_r)}{1 + \varepsilon_r} \right) \quad (4.9)$$

olarak bulunur. Metal elektrotların arasında dielektrik malzeme olmadığında kapasitans:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (4.10)$$

Metal elektrotların arasına bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde (gözenekliliğin olmadığı varsayılarak) kapasitörün kapasitansı:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (4.11)$$

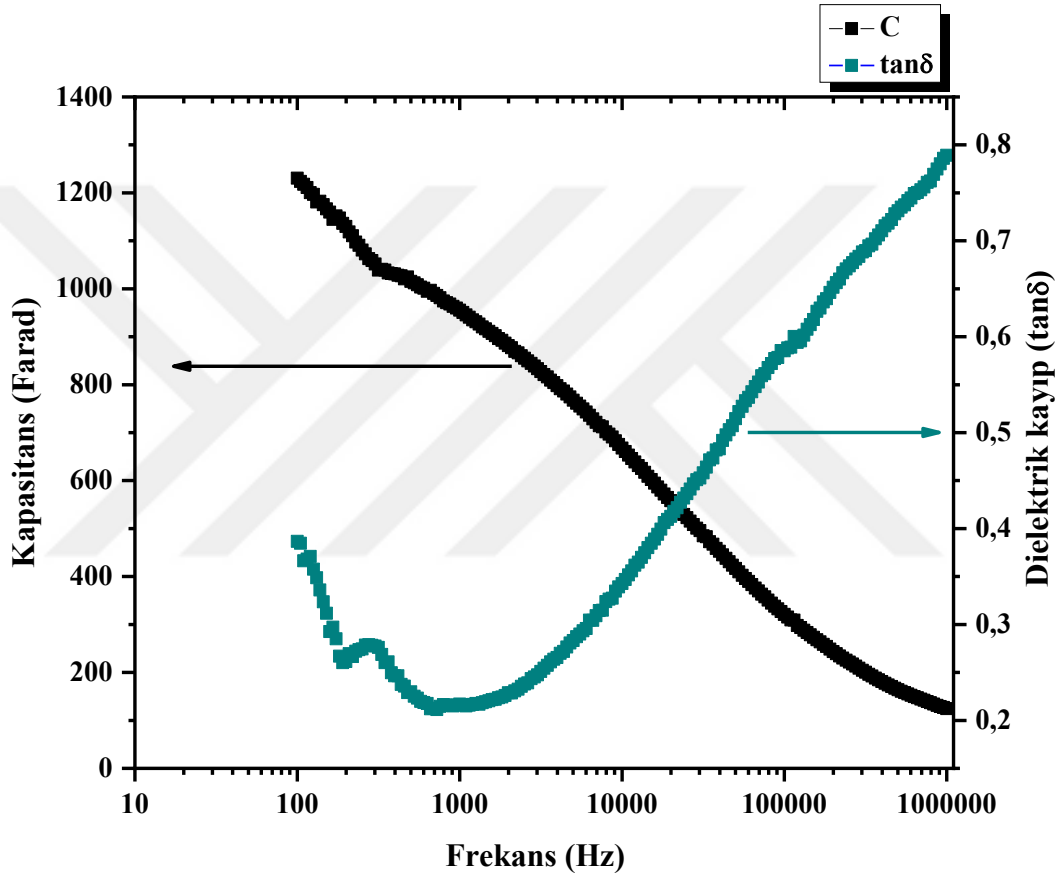
Görelî dielektrik geçirgenlik kabaca 1 den çok büyük olduğu düşüldüğünde değişik şekillerde grain yapıları ve boşluklu kompozisyondaki mikroyapılı dielektriklerde kapasitans değişimi gözenek ve tane yapısına ciddi bir şekilde bağlı olduğu yukardaki nitel ve nicel tartışmalardan açıkça anlaşılmaktadır.

Dielektrik kaybının frekansa bağlı değişiminde önce azalma daha sonra $\sim 10^6$ Hz civarında maksimum dielektrik kayıp piki gözlenmiştir. 850 °C’ de sinterlenmiş BFO seramik numuneye göre daha yüksek bir dielektrik kaybı değeri göstermiştir. Bu hazırlanan örnekte sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla bizmutun yüksek uçuculuğundan kaynaklı artan safsızlık fazlarının varlığına ve yüklü kusurlara atfedilebilir. Aslında, $\tan \delta > 1$ olan bir malzeme artık bir dielektrik olarak kabul edilemez (Fruth ve ark., 2007). Bu örnekte düşük frekansta yüksek dielektrik kaybı, tane sınırlarında biriken arayüzey yüklerinin varlığını doğrular. Polikristal numunelerde tane ve tane sınır bölgeleri, elektriksel özellikler üzerinde büyük etkisi olan mikroyapının önemli unsurlarıdır. Daha küçük tane boyutu malzemede artan yüzey alanından dolayı elektron akışı için saçılma merkezi görevi gören daha fazla sayıda tane sınırına sahiptir (Syazwan ve ark., 2017). Tane sınırlarında biriken arayüzey yükleri düşük frekanslarda uygulanan elektriksel alana düşük frekanslarda cevap verebilirken, yüksek frekanslarda cevap veremez. Maksimum dielektrik kaybı elektrik alanının frekansı, yük taşıyıcıların atlama frekansına denk geldiğinde veya aştığında ortaya çıkar (Kamran ve ark., 2020).

Yüksek dielektrik kaybına katkı sağlayan bir başka etken iletkenliktir. Bizmutun uçucu yapısından kaynaklanan çok sayıda oksijen boşluğu ve Fe iyonlarının çoklu oksidasyon durumunun kaçak akımın akışına neden olduğunu daha önce bahsetmiştik. BFO

seramiğindeki arayüzey yüklerinin ve ikincil fazların (örneğin $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) sebep olduğu iletkenlik yüksek dielektrik kayıp oluşturur (Lin ve ark., 2018). Bu kayıplar yüksek gerilimde veya yüksek frekansta önemli sayılabilecek elektronik cihazlarda ısınmalara yol açar.

885 °C’ de sinterlenmiş katkılanmamış BiFeO_3 seramiğın oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi ($100\text{-}10^6$ Hz) Şekil 4. 19’ da gösterilmektedir.



Şekil 4. 19. 885 °C’ de sinterlenmiş BFO seramiğinin oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi

Düşük frekans bölgesinde kapasitans yüksek değerlerde olup, frekansın artmasıyla kapasitans $\sim 10^6$ Hz civarına kadar azalmıştır. Düşük bir frekansta dielektrik sabitine bağlı olan kapasitansın daha yüksek değeri, tüm dielektrik malzemelerin bir özelliğidir. Önceki tartışmalarda belirtildiği üzere kapasitansın değeri elektrik dipollerinin uygulanan alternatif elektrik alanının hızlı değişimi ile hizalanamaması nedeniyle frekans arttıkça azalmaktadır. Düşük frekanslarda dipolar ve arayüzey kutuplanması daha etkilidir. Özellikle düşük frekans bölgesinde tane sınırı direnci yüksek kapasitansa önemli ölçüde katkı sağlar. Hareketli

(mobil) yükler tane sınırlarında birikir. Bu durum tane içi ve tane sınırlarında yerleşen yüksek sayıda yüklü kusurların neden olduğu homojen olmayan elektriksel alana sebep olur. Buda yük depolama kapasitansını artırır. Ancak yüksek frekanslarda dipolar ve uzay yükü kutuplanmasından sorumlu elektriksel dipoller uygulanan elektriksel alanın frekansına zamanında yeterli tepki veremez ve yüksek frekanslarda kapasitansa olan katkıları azalır. Dielektrik sabitindeki ani bir şekilde azalma incelenen bu seramik malzemede yüksek kaçak akım olduğu anlamına gelir (Lü ve ark., 2017). XRD analizinden gözlemlendiği BFO ana fazla birlikte çoğunluk $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ gibi safsızlık fazı yüksek kaçak akıma yol açabilir. Merkezi simetrik ortorombik kristal simetrisi (Pbam uzay grubu) dipolar kutuplanmanın katkısını azaltmaktadır. Gözlemlenen düşük kapasitans değeri ortorombik fazdan kaynaklanabilir (Kumar ve ark., 2015).

Dielektrik kayıplar kutuplanma mekanizmalarında meydana gelen gecikmeler ve yüksek iletkenliklerle ilgilidir. Belirli frekans aralığında ortaya çıkan kayıp tanjant piki dielektrik sabitinin hızla düşüşüne neden olmaktadır. 850 °C’ de 865 °C’de sinterlenmiş seramik BFO ya göre düşük dielektrik kayıp gözlenmiştir. Bu durum yüksek kaçak akımdan kaynaklanabilir. Yüksek iletkenlik nedeniyle yüksek frekans bölgesinde yük taşıyıcıları hareket ettirmek için az miktarda enerji kullanılır. Bu durum yüksek frekanslarda düşük dielektrik kaybı değeri olarak ortaya çıkmaktadır (Thansanga ve ark., 2021). Maksimum dielektrik kayıp $\sim 10^6$ Hz civarında gözlenmiştir.

4.2.1.2. Farklı sinterleme sıcaklıklarında katkılanmış $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (x=La, y=Gd) seramiklerin frekansa bağlı dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Perovskit yapıları BFO da ferroelektriklik ve manyetik özelliklerin kaynağı farklı katyonlar olduğundan dolayı her iki bölgeye yapılan katkılama gelişmiş dielektrik, ferroelektrik ve manyetik özellikler için tek bölge katkılama daha avantajlı olduğu birçok çalışmada bildirilmiştir. Bu nedenle güncel literatür çalışmalarında BFO’ nun multiferroik özelliklerinin iyileştirilmesinde Bi ve Fe yerine değişik mol oranlarında farklı iyonik yarıçaplı katyonların katkılanması en çok tercih edilen yaklaşımlardan biridir.

BFO da bizmut (Bi^{3+}) iyonları teknik olarak beklenildiği üzere kutuplanmadan dolayısıyla kapasitanstan sorumludur. Ancak genel kristal yapıyı ve bileşenlerini düşündüğümüzde bunun kutuplanmadan sorumlu tek iyon olduğunu söylemek doğru olmaya bilir. Daha önce belirtilmiş üzere tek fazlı BFO sentezlenmesi bizmut oksitinin (Bi_2O_3) ~ 817 °C erime noktasının üstünde bizmutun uçuculuğu ve termodinamik dengesizliği nedeniyle zordur (Şekil 2. 1). Tekrar ifade etmek gerekirse yüksek kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıkları (800 °C ve üzeri) bizmut kaybına neden olabilmektedir. Bizmut oksitinin yüksek

uçuculuğundan kaynaklı kayıplar bizmut boşluklarının (V_{Bi}^{3-}) ve oksijen boşluklarının (V_O^{2+}) oluşumuna yol açabilmektedir. Ayrıca Bi_2O_3 - Fe_2O_3 deki faz oluşum kinetikleri yüzünden kaçınılması zor ikincil (safsızlık) fazlar ($Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_2Fe_4O_9$ ve $Bi_{46}Fe_2O_{72}$) meydana gelebilmektedir. Sonuç olarak bu olumsuz durumlar yüksek kaçak akıma neden olarak dielektrik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu çalışmada dielektrik özelliklerin iyileştirilmesi için, BFO perovskit yapıda bizmut iyonu (Bi^{3+}) yerine lantanyum iyonu (La^{3+}) ve demir iyonu (Fe^{3+}) yerine gadolinyum iyonu (Gd^{3+}) katkılanmıştır. Bizmuta göre lantanyumun uçuculuğu az olduğundan dolayı bizmut kaybının neden olduğu V_{Bi}^{3-} boşlukları, V_O^{2+} boşlukları ve ikincil fazların oluşumlarının önlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca gadolinyumun katkılanmasıyla manyetizasyonun iyileştirilmesinden farklı olarak yüksek kaçak akıma yol açan Fe^{3+}/Fe^{2+} valans dalgalanmalarının önüne geçilmesi hedeflenmiştir (Bozgeyik ve ark., 2018; Bozgeyik ve ark., 2020).

İyi bilinen bir gerçek olarak elektriksel kutuplanma (elektrik dipolü) merkez simetrik olmayan kristallerde olduğundan dolayı simetrisi ile yakından ilişkilidir. ABO_3 perovskit yapılarda yapısal simetri oksijen oktahedranın (BO_6) eğilmesi veya bükülmesiyle değiştirilebilir. Bu nedenle Bi^{3+} yerine ($1.40\text{\AA}$) farklı fakat yakın iyonik yarıçaplı La^{3+} ($1.36\text{\AA}$) iyonu ve Fe^{3+} ($0.55\text{\AA}$) yerine daha büyük iyonik yarıçaplı Gd^{3+} ($0.938\text{\AA}$) iyonunun katkılanmasıyla kristal yapının çarpıtılması (simetrisinin bozulması) hedeflenmiştir. Kararlı perovskit yapının sağlanması ve oktahedranın eğilmesi veya bükülmesi tolerans faktörüyle değerlendirilmektedir. Bu bağlamda tolerans faktörü perovskit yapı için katyon bileşiminin uygunluğunu tahmin etmek için kullanılabilir (Denklem 4. 12).

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2} (r_B + r_o)} \quad (4.12)$$

Burada r_A : A bölgesindeki katyonun yarıçapı, r_B : B bölgesindeki katyonun yarıçapı ve r_o : oksijen iyonunu yarıçapıdır. Tolerans faktörü ne kadar küçükse oksijen oktahedraldeki bükülme o kadar çoktur. Bunun nedeni A-bölgesi iyonlarının boş alanı tamamen dolduramaması ve bunun yerine oktahedranın eğilmesine yol açarak alanı küçültmesidir. Bu bakımdan daha küçük iyonik yarıçaplı bazı iyonların A-bölgesine modifiye edilmesi, daha küçük bir tolerans faktörüne yol açar ve bu da Fe-O-Fe bağ açısında daha fazla burkulmaya neden olur ve $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ bağ açısı 180° dereceden sapar (Yang ve ark., 2012).

BFO için tolerans faktörü (t) değeri, Goldschmidt tolerans formülü kullanılarak 0.88 olarak hesaplanmıştır (Moreau ve ark., 1971).

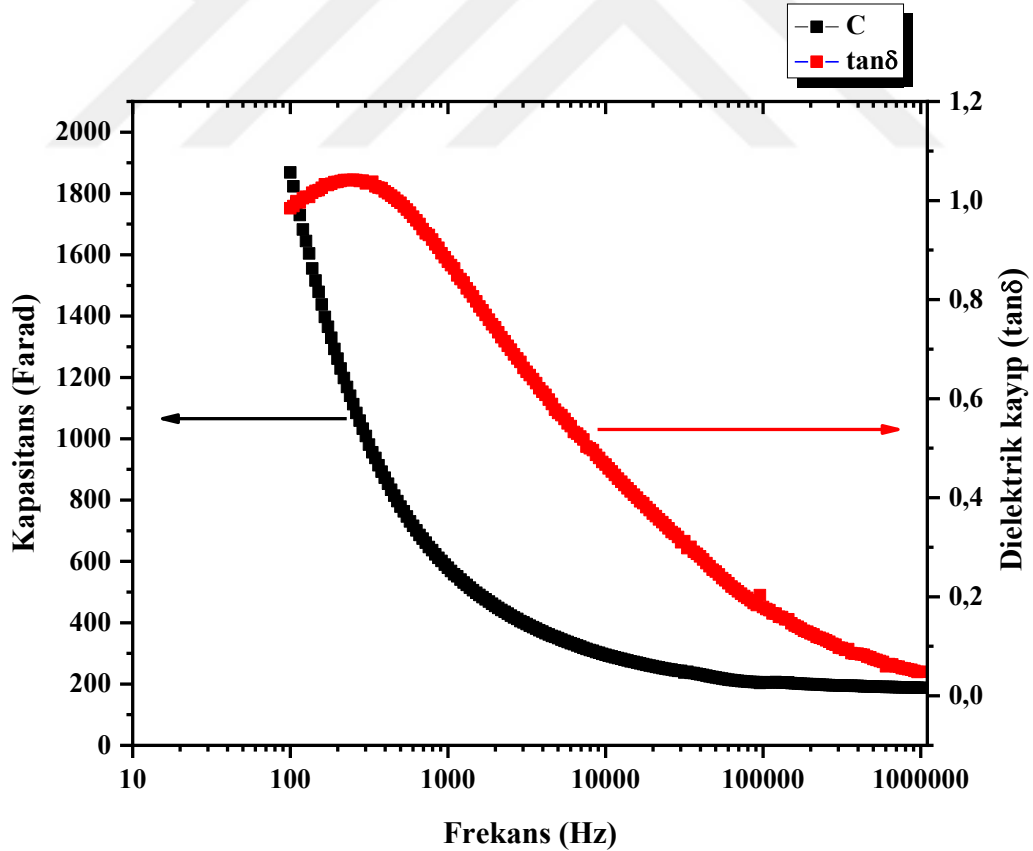
Çizelge 4.4’ de BFO ve $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$, (0.01, 0.03, 0.05, 0.07) numunelerin tolerans faktörü hesaplamaları verilmiştir.

Çizelge 4. 4. BFO, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$ numunelerinin hesaplanan tolerans faktörü değerleri

Bileşik	Tolerans faktörü
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$	1,0162
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{O}_3$	1,0078
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_3$	1,0039
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$	0,9999

İyonik yarıçapı demire göre daha büyük olduğundan gadolinyum miktarının artırılmasıyla tolerans faktörünün değeri azalmıştır.

Şekil 4. 20, 820 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 4. 20, 820 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi

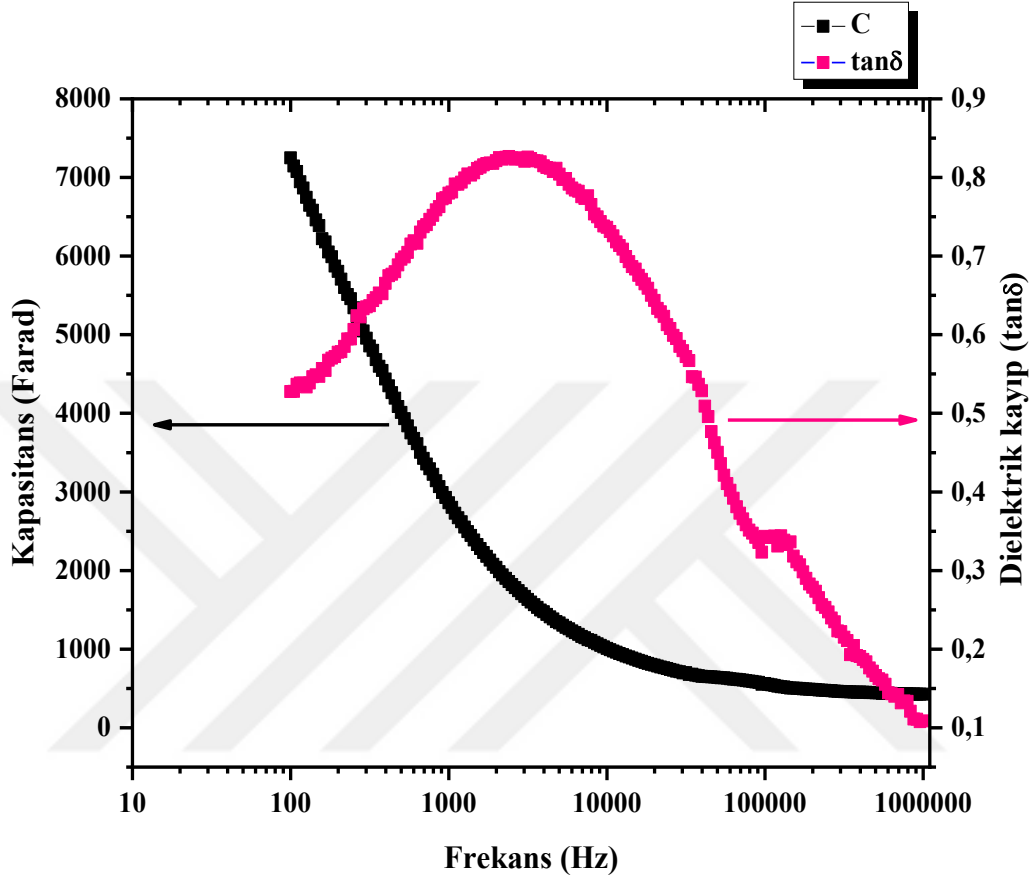
Dielektrik sabitiyle ilişkili olan kapasitans değeri düşük frekansta yüksek bir değere sahipken, düşük frekansta azalmış ve $\sim 10^5$ Hz frekanstan itibaren sabit bir değerde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4. 20). Genel olarak dielektrik özellikler kristal yapıya, elektriksel alanın frekansına ve sıcaklığa bağlıdır. Bir dielektrik malzemeye bir elektriksel alan uygulandığında, dielektrik dağılımına (dispersion) yol açar; dipollerin karakteristik yönelim hareketleri, dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimine ve geniş bir frekans bandı üzerinde dielektrik kaybının ortaya çıkmasına neden olur. Düşük frekanslarda dielektrik kutuplanma mekanizmaları tarafından belirlenen kapasitans (dielektrik sabiti) arayüzey kutuplanması, kusurlar, safsızlıklar ve kaçak akım tarafından etkilenir. Yük taşıyıcılar, AC (alternatif akım) alanının uygulanmasıyla dielektrik malzemelerin taneleri arasında kolayca hareket edebilir ve tane sınırlarında birikebilirler. Bu yük taşıyıcılar aynı zamanda elektriksel alan etkisiyle polarize olurlar (kutuplanırlar). Tanecik boyutunun küçülmesi ile tane sınırı yüzey alanı arttığından, nanokristal bir malzemede tane sınırındaki dipollerin sayısı da önemli ölçüde artar (Prakash ve ark., 2017).

Düşük frekanslarda arayüzey ve dipolar kutuplanma daha etkindir ve elektriksel dipoller uygulanan elektriksel alanın frekansını takip edebilirken, yüksek frekanslarda takip edemezler ve gevşemeye uğrarlar. Arayüz gevşemesi, yük taşıyıcıları heterojen sistemin arayüzlerinde sıkışıp kaldığında meydana gelir (Syazwan ve ark., 2017). Bu nedenle frekans arttıkça kutuplanma azalır ve beraberinde kapasitans değeri azalır. Yüksek frekanslarda, kutuplanma mekanizmalarının katkısı azaldığından dolayı kapasitans frekanstan bağımsız hale gelir. Küçük tane boyutu, yalıtkan tane sınırının yoğunluğunu artırarak kapasitans değerinin azalmasına da katkıda bulunmuş olabilir (Bozgeyik ve ark., 2020).

Şekil 4. 20' de görüldüğü gibi dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri düşük frekansta maksimum noktaya kadar çıkmakta ve bir pik yaparak artan frekansla birlikte azalmaya başlamaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi dielektrik kaybı iki mekanizmadan kaynaklanır: direnç kaybı ve gevşeme kaybı. Dielektrik gevşeme kaybı mekanizması durumunda, enerjiyi harcayan dipollerin gevşemesidir (Sharma ve ark., 2014). Direnç kaybı mekanizmasında enerji seramikteki hareketli yükler tarafından tüketilir. Anyonik/katyonik boşluklar, gözeneklilik, kristal kusurları ve $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ valans dalgalanmaları bağlamında elektron atlaması kaçak akımına yol açmaktadırlar. Dielektrik kayıpta katkısız BFO seramiklere göre bir azalma olmuştur. Dielektrik kayıptaki azalma iletkenlikte bir azalma olduğu anlamına gelir. Bu çalışmada bizmut yerine lantanyumun katkılanmasıyla ikincil fazların yokluğu ve bizmutun uçuculuğunun yol açtığı anyonik/katyonik boşluklarındaki

azalma nedeniyle direnç artmış olabilir. Ayrıca demir yerine gadolinyum katkılanması demirdeki valans dalgalanmaların önüne geçmede etkili olmuş olabilir.

850 °C’de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş numunesi için oda sıcaklığında kapasitans ve dielektrik kaybının frekans bağımlılığı Şekil 4. 21’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 21. 850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi

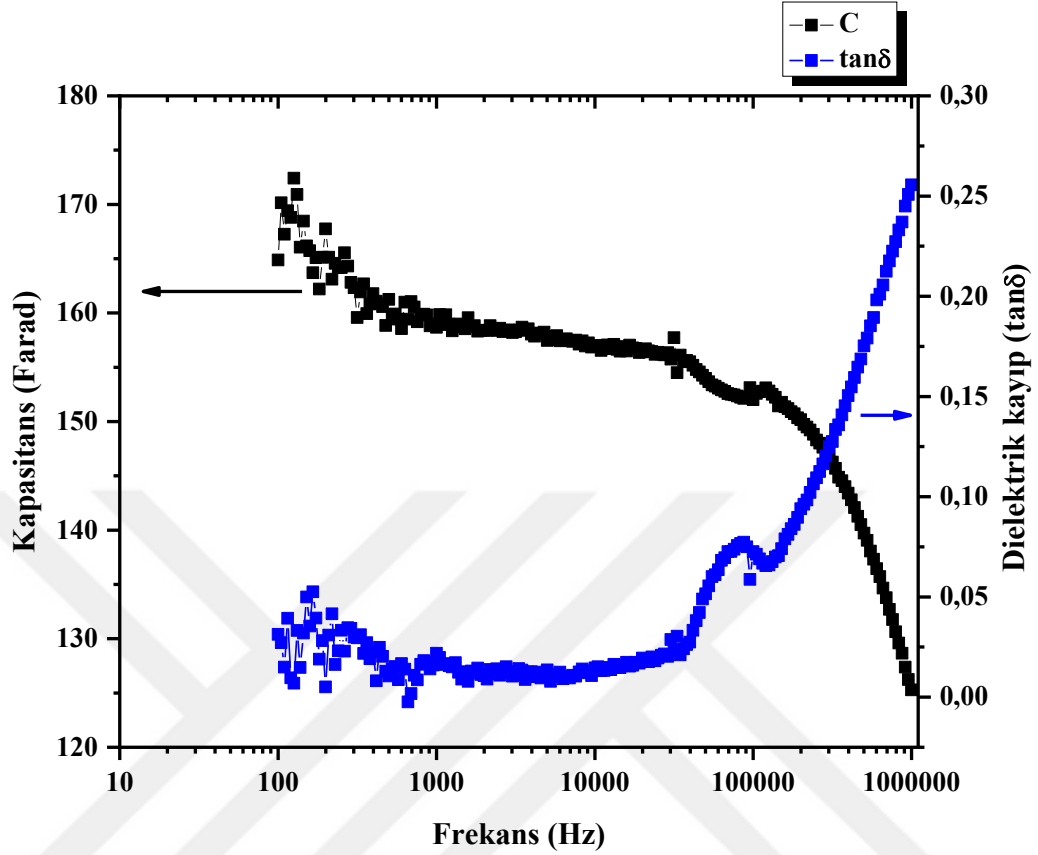
Şekil 4. 21’ de görüldüğü gibi BFO seramiğinin kapasitans değeri artan frekansla 10^6 Hz’e kadar azalan bir eğilim ve dielektrik kayıp artarak bir pik göstermektedir. Dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve sanal kısmının ise belirli frekans değerlerinde pik verdiği daha önceki dielektrik kısımda değinilmiştir ve değişimleri Şekil 1. 26’ da gösterilmiştir. Sanal kısımda piklerin olduğu frekanslar dielektrik kayıpların maksimum olduğu frekanslardır. Kapasitans değerindeki (dielektrik sabitindeki) azalma ve dielektrik kaybındaki pik dielektrik gevşemenin göstergesidir. Düşük frekanslarda kutuplanma mekanizmalarından sorumlu elektronlar, iyonlar daimi elektriksel dipoller ve arayüzey yüklerinin uygulanan elektriksel alanın frekansına zamanında cevap verebilmektedirler. Fakat frekans arttıkça arayüzey uzay yüklerinin ve daimi dipollerin elektriksel alan boyunca hizalanmaları için gerekli süreye sahip olamadıklarından dolayı gevşemeye uğrarlar ve

dipoller frekanstan bağımsız hale gelir. Böylece dielektrik sabitine dolayısıyla kapasitansa olan katkıları azalır.

850 °C’ de sinterlenen % 1 Gd modifiye edilmiş seramik numune 820 °C’ de sinterlenene göre daha yüksek kapasitans değeri göstermiştir. Gözeneklilik, tane sınırı, tane boyutu ve kristal kusurları, dielektrik sabitini etkileyen önemli faktörlerdir (Zerihun ve ark., 2015). Dielektrik özellikleri etkileyen bu mikroyapısal nicelikler hazırlama yöntemi, sinterleme sıcaklığı, sinterleme atmosferi vb. dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (Javed ve ark., 2012). Sinterleme sırasında termal enerji tanelerin boşluklar veya gözenekler üzerinde büyümesini destekler ve gözenekliliği azaltarak seramik peleti yoğunlaştırır. Bu durum da yüksek kapasitans, sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla mobil yüklerin saçılmasını sağlayan tane sınırlarının ve gözenekliliğin azalmasından kaynaklanabilir (Shami ve ark., 2012).

Şekil 4. 21’ de görüldüğü gibi dielektrik kaybı bir pik yaparak azalma göstermiştir. Orta frekans bölgelerinde dielektrik kayıp kutuplanma türlerinin katkılarının artan frekansla azalmaları nedeniyle ve kaçak akımdan kaynaklanabilir. Çok yüksek frekansta ($\sim 10^{16}$ Hz) elektronik kutuplanma dışında iyonik, dipolar ve arayüzey kutuplanmaları kaybolur. Kutuplanma oluşmadığından dolayı daha yüksek frekansta $\tan\delta$ değeri çok düşük bir değere sahiptir. 820 °C’ de sinterlenen %1 Gd modifiye edilmiş seramik numuneye göre daha düşük dielektrik kayıp göstermiştir.

Şekil 4. 22, 850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının değişimini göstermektedir.

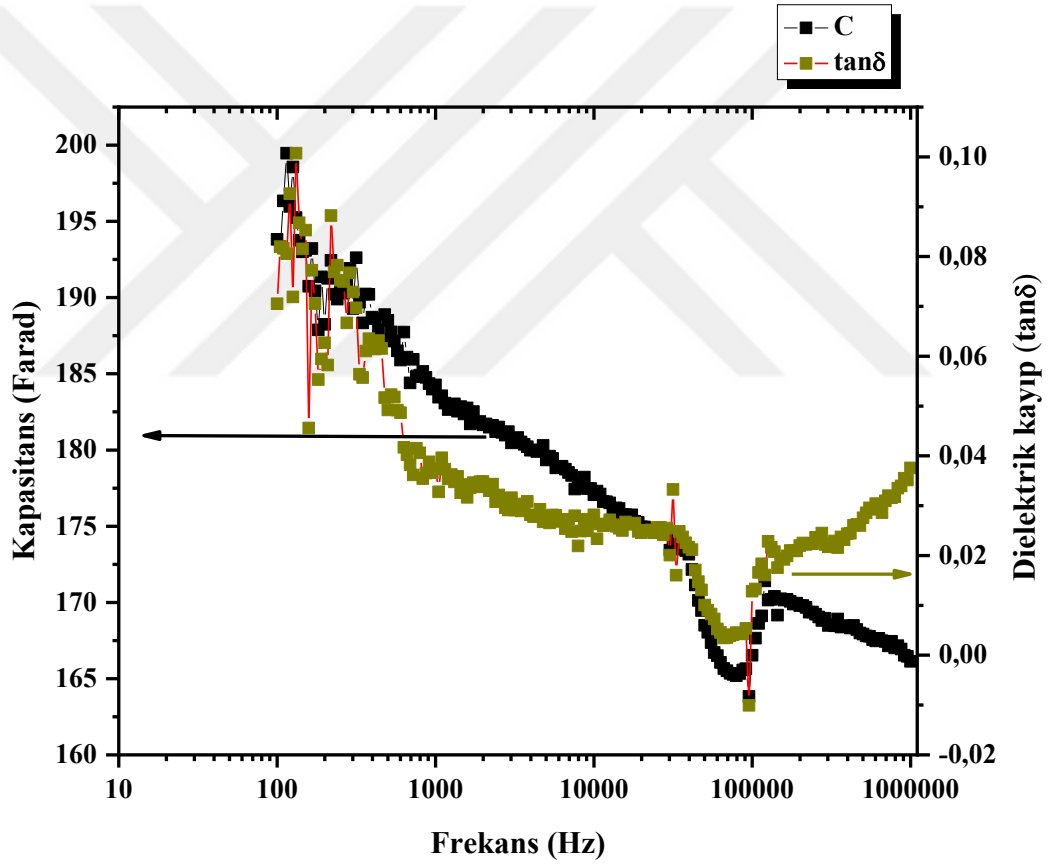


Şekil 4. 22. 850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi

850 °C’ de sinterlenmiş %1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin kapasitans değeri $\sim 10^5$ Hz frekansa kadar azalmış fakat bu frekanstan sonra keskin bir azalma göstermiştir. %1 Gd modifiye edilmiş seramiğinin kapasitans değerindeki 10^5 Hz den 10^6 Hz’e hızla düşüş büyük kaçak akımın varlığından kaynaklanabilir (He ve ark., 2017). Kapasitans grafiğindeki bu tür bir değişim aynı zamanda farklı kutuplanma çeşitlerine (yani, dipolar, iyonik, atomik, uzay yükü, elektronik) atfedilebilir. Frekans arttıkça kutuplanma azalır. Düşük frekansta dipoller, eksenlerini hizalamak için uygulanan dış alanın frekansını takip etmek için yeterli zamana sahiptirler. Böylece dış alan uygulandığında frekansı takip edebildikleri için kendilerini kolayca hizalayabilirler. Yüksek frekanslarda arayüz ve dipolar kutuplanmadan sorumlu elektriksel dipoller kendilerini uygulanan dış alan yönünde kolayca hizalayamazlar. Kutuplanmada meydana gelen azalma nedeniyle dielektrik sabitinin değeri dolayısıyla kapasitans değeri de azalır (Chandel ve ark., 2017).

Şekil 4. 22' de dielektrik kaybının frekansa bağlı değişiminde $\sim 10^5$ Hz civarında bir pik gözükürken, frekans arttıkça $\sim 10^6$ Hz' e kadar artmıştır. Dielektrik kaybında gözlemlenen iki kayıp pikine benzer sonuçlar Shami ve arkadaşları tarafından da gözlemlenmiştir. Arayüzey kutuplanmasına yol açan elektrik dipoller, uygulanan dış alanı takip etmez ve dolayısıyla alanın gerisinde kalır. $\sim 10^5$ Hz civarında gözlemlenen pik bu arayüzey gevşemesinden kaynaklanabilir. $\sim 10^6$ Hz civarında gözlemlenen artış kaçak akımın yol açtığı yüksek iletkenlikten kaynaklanabilir. Uygulanan elektriksel alanın frekansı tuzaklanan hareketli yüklerin atlama frekansını aştığında yük taşıyıcılar tuzak merkezlerinden ayrılır ve iletkenliğe yol açar (Shami ve ark., 2011).

Şekil 4. 23, 820 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının değişimini göstermektedir.



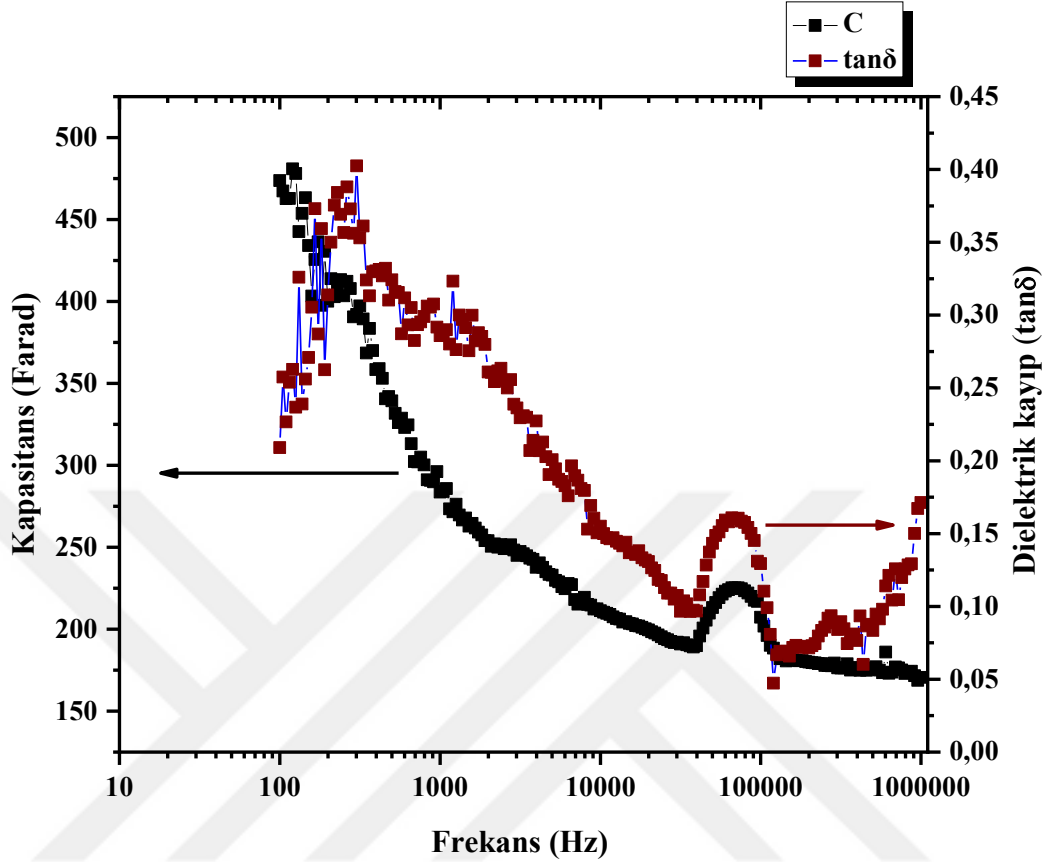
Şekil 4. 23. 820 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitin ve dielektrik kaybının değişimi

Frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kayıp grafikleri, $\sim 10^5$ Hz frekansa kadar hemen hemen benzer bir davranış göstermiştir. Kapasitans değeri 10^5 Hz frekansa kadar ani bir azalma gözlemlenmiştir. Polar dielektrik malzemelerin dielektrik sabitin frekansa bağlı değişiminde beklenen genel durum; frekans arttıkça dielektrik sabiti azalır ve daha sonra

yüksek frekans bölgelerinde sabit kalır (10 kHz'den 100 kHz'e kadar) (Bozgeyik ve ark., 2018). Düşük frekans bölgesinde, her bir kutuplanma türünden sorumlu elektriksel dipoller zamanla değişen elektrik alanının frekansına yanıt verebilirken, yüksek frekanslarda cevap veremezler ve dielektrik gevşeme meydana gelir. Buna bağlı olarak malzemenin net kutuplanması azalır. Bu da dielektrik sabitinde dolayısıyla kapasitans değerinde azalmaya neden olur.

Dielektrik veya kayıp $\tan\delta$ kutuplanmanın yönünü değiştirirken bir alternatif elektrik alan etkisindeki yüklerin hareketi yoluyla enerjinin dağılmasıdır. Dielektrik kayıp, kutuplanma uygulanan alanın gerisinde kaldığında ortaya çıkmaktadır. Dielektrik kayba katkı sağlayan önemli nicelikler safsızlıklar ve yapısal homojensizliklerdir. 820 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin XRD yapısal analizinde $\text{Bi}_{2,88}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ikincil fazlar tespit edilmiştir. Bu safsızlıklar oksijen boşlukları yaratarak stokiyometriyi değiştirir ve Fe^{3+} iyonları istenmeyen kaçak akımlara neden olan Fe^{2+} iyonlarına dönüşür. Dielektrik kayıp (Şekil 4. 23) uygulanan elektriksel alanın frekansı arttıkça $\sim 10^5$ Hz frekansa kadar azalmıştır.

Şekil 4. 24, 840 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının değişimini göstermektedir.



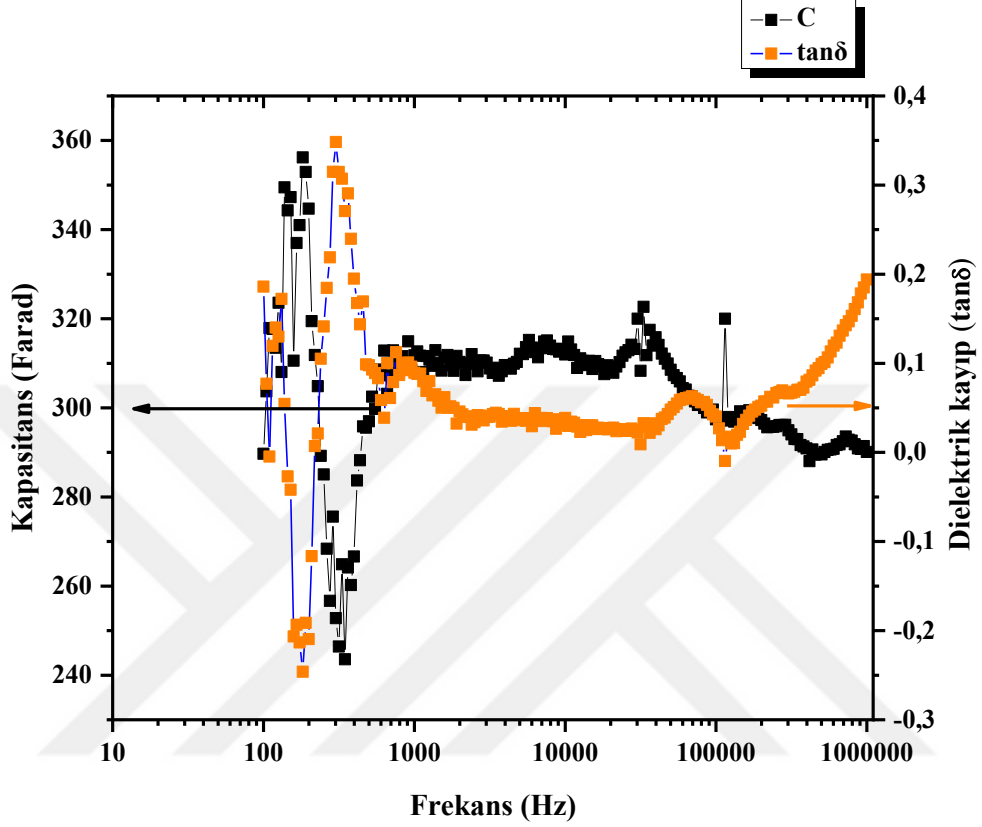
Şekil 4. 24, 840 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi

Kapasitansın frekansa bağlı değişim grafiğinde frekans artışıyla birlikte kapasitan değerinde $\sim 10^6$ Hz frekansa kadar hızlı bir düşüş gözlemlendi. Kapasitans, bir alternatif elektrik alanının etkisi altında malzemenin farklı kutuplanma türleriyle ilişkili olduğu önceleri söylenmişti. Farklı frekanslarda kutuplanma türlerinin katkısındaki farklılıklar nedeniyle artan frekansla, iyonik ve elektronik kutuplanma dışında arayüzey ve dipolar kutuplanma yavaş yavaş kaybolur, bu da dielektrik sabitinde dolayısıyla kapasitans değerinde hızlı düşüşe neden olur.

Dielektrik kaybının frekansa bağlı grafiği kapasitansın frekansa bağlı değişimine benzerlik göstererek düzgün bir şekilde azaldığı görülmektedir. Dielektrik kayıp grafiğinde 10^5 Hz frekans civarında bir pik ve 10^6 Hz civarına kadar artış gözlenmiştir. 10^5 Hz frekans civarındaki kayıp piki arayüzey gevşemesi (Maxwell-Wagner tipi gevşeme) temelinde açıklanabilir. Arayüzey yükleri düşük frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alanın değişimini takip edebilirken, yüksek frekanslarda takip edemezler ve gevşemeye uğrarlar.

$\sim 10^6$ Hz civarındaki kayıp yük taşıyıcıların hareketinin yol açtığı yüksek kaçak akımdan kaynaklanabilir.

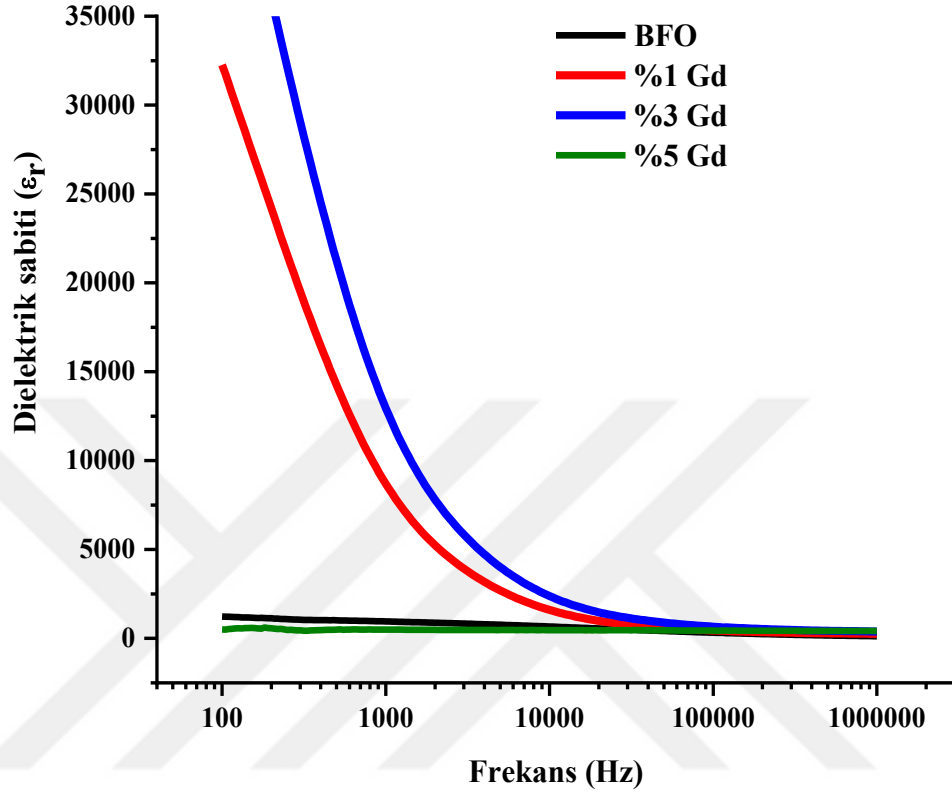
Şekil 4. 25, 865 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kaybının değişimini göstermektedir.



Şekil 4. 25. 865 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş ($\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}\text{O}_3$) seramik numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının değişimi

Kapasitans değeri 10^4 - 10^5 Hz frekans aralığında hemen hemen sabit bir değerde olduğu ve daha sonrasında 10^6 Hz den itibaren bir azalma olduğu görülmektedir. Koop’ un teorisine göre, tane sınırları düşük frekansta daha etkilidir. Bu nedenle düşük frekanslarda dielektrik sabiti dolayısıyla kapasitans tane sınırlarına, boşluklara, oksijen ve bizmut boşluklarına bağlıdır (Chandel ve ark., 2020). 865 °C’ de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin dielektrik dağılımının, 820 °C’ de sinterlenmiş olan numunesine ve 840 °C’ de sinterlenmiş olana kıyasla çok daha az olduğu bulunmuştur. Bu düşük frekanslarda arayüzey kutuplanmasının baskın olmadığı anlamına gelir (Dhanalakshmi ve ark., 2016). Ayrıca arayüzey kutuplanmasından sorumlu oksijen boşlukları gibi yük taşıyıcıların olmaması düşük kaçak akıma yol açacaktır. Dielektrik kaybının frekansa bağlı değişiminde $\sim 10^5$ Hz civarında bir pik ve $\sim 10^6$ Hz civarına kadar bir artış gözlenmiştir.

885 °C’ de sinterlenmiş BiFeO₃ ve modifiye Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) seramiklerin dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi Şekil 4. 26’ da gösterilmektedir.

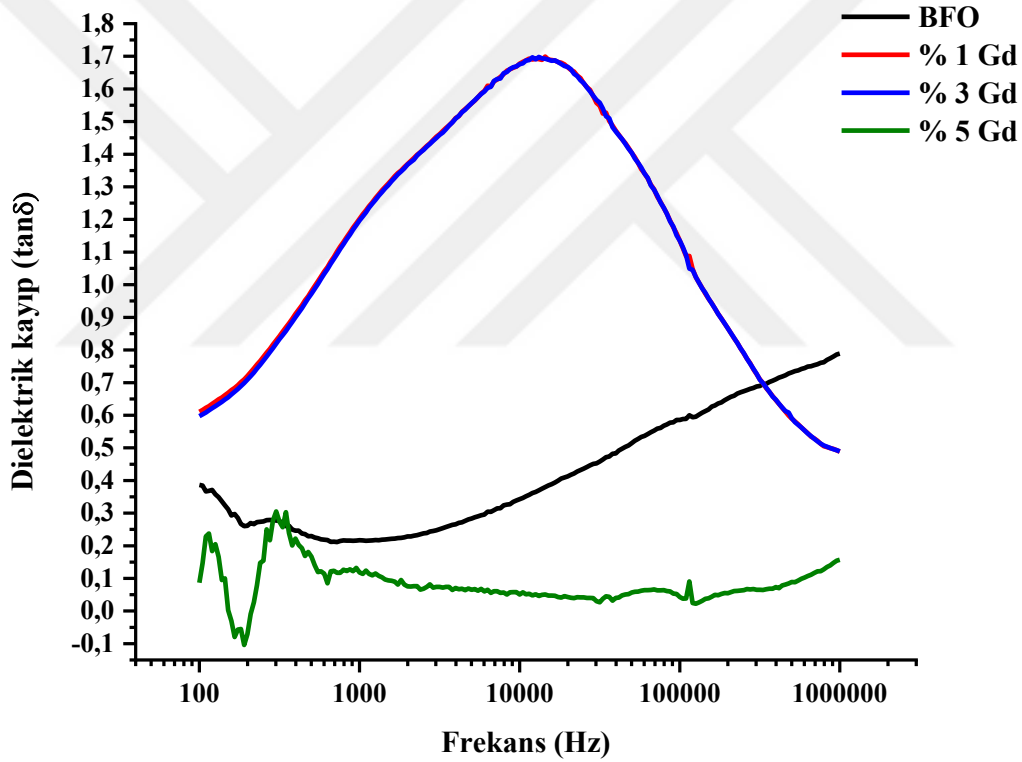


Şekil 4. 26. 885’ de sinterlenmiş BiFeO₃ ve modifiye Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) seramiklerin dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi

Katkısız ve katkılı BFO seramiklerin frekansa bağlı dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp) farklılık göstermiştir. %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiklerinde gevşeme pikleri gözlemlenmiştir. Dielektrik özellikler hazırlama koşullarına, uygulanan alanın frekansına ve ölçüm sıcaklığına, katkılanan iyonun türü ve miktarına göre değişiklik gösterebilmektedir (Hossen ve Hossain, 2015). Dielektrik sabitinin genel eğilimi, dielektrik gevşeme nedeniyle frekansın artırılmasıyla azalmasıdır. Düşük frekanslarda %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numuneler, dielektrik özellikler için daha belirgin bir dağılım göstermişlerdir. %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerde dielektrik sabiti, düşük frekanslarda oldukça yüksek olmakla birlikte, artan frekans ile azalmakta ve yüksek frekanslarda (~10⁵ Hz) hemen hemen değişmeden sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerinin nispeten daha yüksek dielektrik sabiti değerleri, daha küçük tane boyutu ile ilişkilendirilebilir, bu da dipol moment yoğunluğunda artışa yol açar, böylece dielektrik

sabitini artırır (Bozgeyik ve ark., 2018). Saf BFO ve %5 Gd modifiye edilmiş numunelerin, dielektrik sabiti düşük ve yüksek frekans bölgesinde hemen hemen sabittir. %1 ve %5 Gd modifiye edilmiş numuneler için dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekansa zayıf bağlılığı dielektrik sabitine büyük etkin kütleli dipollerin yerine (oksijen ve bizmut boşlukları gibi) elektronlar gibi daha küçük kütleli dipollerin katkı sağladığını gösterir (Rout ve Choudhary, 2015). Katkılamamanın bizmut ve oksijen boşluklarını baskıladığı anlamına gelir (Sarkar ve ark., 2015).

885 °C’ de sinterlenmiş saf BiFeO₃ ve modifiye Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) seramiklerin dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi Şekil 4. 27’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 27. 885 °C’de sinterlenmiş saf BiFeO₃ ve modifiye Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0.01, 0.03 ve 0.05) seramiklerin dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi

%1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerin dielektrik kaybı belirli bir frekansa kadar artmış ve daha sonra frekans arttıkça bir kambur yaparak azalmıştır. Bunun nedeni fazladan oksijen ve bizmut boşluklarının varlığı nedeniyle yüksek iletkenlikten kaynaklanabilir. Saf BFO ve %5 Gd modifiye edilmiş numunelerin numunelerinin dielektrik kaybı %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerine kıyasla daha düşük olmakla birlikte, herhangi bir kayıp pik noktası olmadan artan frekansla artmıştır.

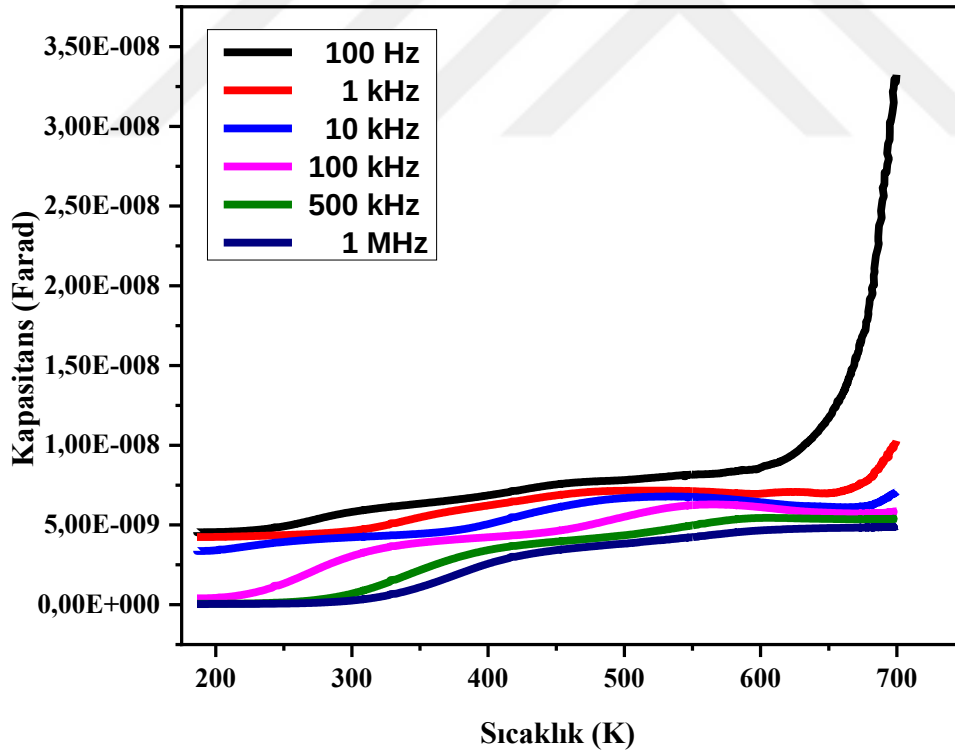
Dielektrik kayıptaki azalma oksijen ve bizmut boşluklarının azalmasına Fe^{2+} iyonlarının oluşumunun azalmasına bağlanabilir (Xu ve ark., 2013). La katkılı BFO numuneleri için de geniş gevşeme pikinin meydana geldiği bildirilmiştir. Bu, uzay yükü iletimi nedeniyle ortaya çıkabilecek Debye tipi olmayan gevşemelere atfedilebilir. Bu daha geniş bir araştırma konusudur.

Saf ve %5 Gd modifiye edilmiş numuneler için dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekansa zayıf bağlılığı dielektrik sabitine büyük etkin kütleli dipollerin yerine elektronlar gibi daha küçük kütleli dipollerin katkı sağladığını gösterir.

4.2.2. Sıcaklığa bağlı dielektrik özelliklerin değişimleri

4.2.2.1. Katkılanmamış BFO seramiğinin farklı frekanslarda dielektrik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş BFO seramik için 100 Hz-1MHz aralığındaki farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4. 28' de gösterilmektedir.



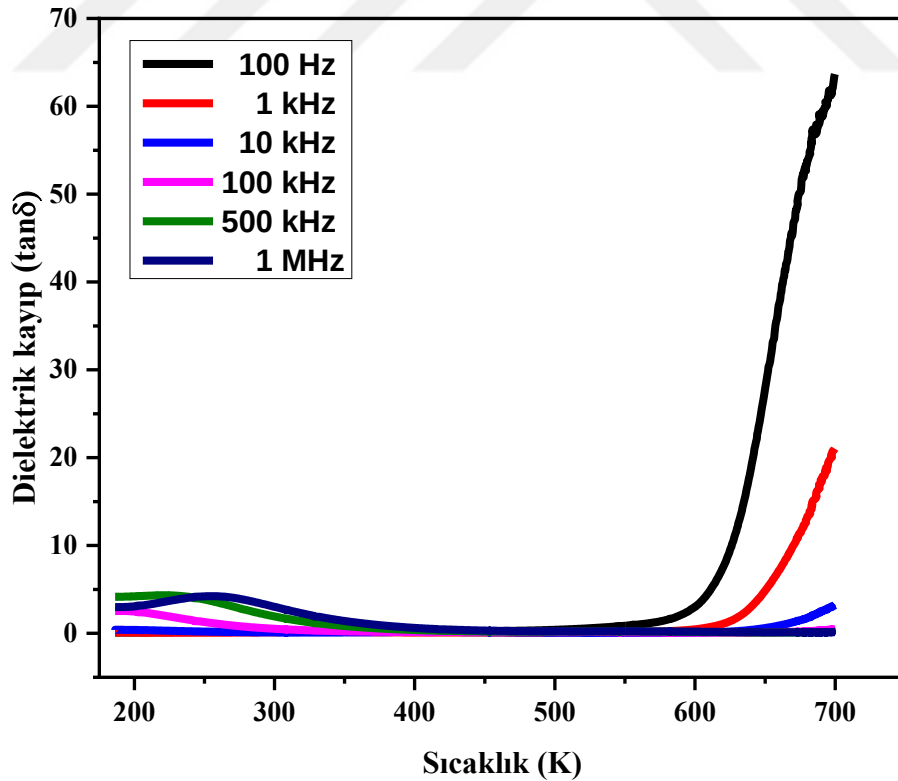
Şekil 4. 28. Seçili frekanslarda BFO seramiğinin kapasitans (dielektrik permitivitenin) değerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Dielektrik özelliklerin sıcaklıkla değişimi, potansiyel elektronik uygulamaları olan malzemeler için çok önemlidir. Genel olarak, dielektrik özellikler sıcaklığa ve uygulanan

elektrik alanın frekansına bağlıdır. Bu ölçümde bağıl dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının hem frekansa hemde sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla dielektrik sabiti (ϵ') değerinin yavaş arttığını ve daha sonra faz geçiş sıcaklığına kadar hızla arttığı görülmektedir. Ferroelektrik özellik gösteren malzemelerde dielektrik sabitinin değeri, faz geçiş sıcaklığı civarında (ferroelektrik durumunda) maksimum bir değere ulaşır ve sonra paraelektrik davranış göstermelerinden dolayı kademeli olarak düşer. Dielektrik sabitinin değerinin maksimum olduğu sıcaklık, faz geçiş sıcaklığı veya Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılır. BiFeO_3 , antiferromanyetik Néel sıcaklığı $T_N=643$ K ve ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı 1103 K olan manyetoelektrik malzemedir. Dielektrik anormalliğinin gözlemlenen sıcaklığı 700 K olup, 1103 K'de meydana gelen ferroelektrik faz geçiş sıcaklığından çok daha düşüktür. Scott ve arkadaşları manyetoelektrik çiftlenimin, ferroelektrik geçiş sıcaklığına yakın manyetizasyondaki değişiklikleri ya da bir manyetik geçiş sıcaklığının yakınındaki dielektrik sabitindeki değişiklikleri kaydederek ölçülebileceğini bildirmişlerdir (Eerenstein ve ark., 2006). Bu çalışmada Néel sıcaklığı civarında dielektrik sabitinde ani bir artış gözlenmiştir. Bu durum BFO'nun manyetoelektrik çiftlenim etkisinden dolayı, manyetik olan başka bir düzen parametresinin varlığından kaynaklanabilir (Mohanty ve ark., 2015). Düşük sıcaklıklarda, elektrik dipolleri uygulanan alanın yönüne göre yönelim gösteremediklerinden dolayı kutuplanmaya zayıf bir şekilde katkıda bulunurlar ve bu da düşük dielektrik sabiti değerine dolayısıyla düşük kapasitans değerine neden olur. Sıcaklık arttıkça elektrik dipollerinin çoğu elektriksel alandaki değişiklikleri takip edebilmek için yeterli termal enerjiye sahip olur (Agarwal ve ark., 2012). Tüm frekanslar için sıcaklığın artırılmasıyla dielektrik sabiti değerlerinin, 700 K civarında keskin bir artışla belirli bir maksimum değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Bu değerlerin 700 K civarında, frekanstaki artışla azaldığı bulunmuştur. Diğer frekanslara göre, 100 Hz frekasında BFO seramiğinin dielektrik sabitinde, 700 K civarında belirgin bir ani artış vardır. Bir dielektrik numuneye bir alternatif elektrik alan uygulandığında, polarize olur. Dielektrik malzemelerde her bir kutuplanma türü (elektronik, atomik, dipolar ve arayüzey) dielektrik sabitine farklı frekans bölgelerinde katkı sağlamaktadır burada hatırlatmak gereklidir. Düşük frekanslarda bu kutuplanma türlerinin tamamı uygulanan elektriksel alanın frekansına yanıt vererek yüksek dielektrik sabitine yol açar. Fakat kutuplanma türlerinin varlığı artan frekansla yavaş yavaş ortadan kalkar ve bunun sonucunda dielektrik sabitinin değeri azalır (Kumar ve ark., 2017).

Bu nedenle dielektrik sabiti artan frekansla azalır ve yüksek frekanslarda daha küçük değerde olur. Frekanstaki artışla birlikte özellikle arayüzey kutuplanması, yüksek sıcaklık aralığında ε' büyüklüğündeki azalmaya önemli bir katkıda bulunur (Abdelkafi ve ark., 2018). Sıcaklığın artması, kafes titreşimlerine yol açarak serbest elektronların atlamasına neden olur (Mohanty ve ark., 2021). Serbest elektronların birikimi çoğunlukla yüksek direnç nedeniyle tane sınırlarında gerçekleşir. Özellikle düşük frekans bölgesinde tane sınırı direnci, dielektrik sabitini önemli ölçüde etkiler. Tane sınırlarında tuzaklanan bu yükler düşük frekanslarda dielektrik içerisinde elektrik alanının artmasına sebep olur (Gheorghiu ve ark., 2013). Malzeme daha sonra büyük depolama kapasitesi gösterir ve bu nedenle düşük frekans aralığında dielektrik sabit değeri çok büyük olur (Godara ve ark., 2018). Fakat frekanstaki artışla, arayüzey kutuplanması yüksek frekanslara tepki veremediğinden dolayı dielektrik sabitinde önemli bir azalmaya yol açar.

Şekil 4. 29, katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiş BFO seramik için 100 Hz-1 MHz aralığındaki farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik kaybının değişimlerini gösterilmektedir.



Şekil 4. 29. BFO seramiğinin seçili frekanslarda dielektrik kaybının sıcaklığa bağlı değişimi

Dielektrik sabiti durumunda olduğu gibi hemen hemen benzer eğilimler, dielektrik kaybının sıcaklıkla değişiminde de bulunmuştur. Dielektrik kaybının ($\tan\delta$) değeri frekanslardaki artışla azalırken, sıcaklıktaki artışla artarak maksimum değerlere ulaşmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda kayıp $\tan\delta$ yavaş bir artış gösterirken, yüksek sıcaklıklarda nispeten keskin bir artış vardır. Özellikle 100 Hz frekasında BFO seramiğinin dielektrik kaybında, 700 K civarında ani bir artış gözlenmiştir. Dielektrik gevşeme kaybı kristal kusurları ve tane sınırı etkileri nedeniyle uygulanan elektrik alanının gerisinde kalan özellikle arayüzey kutuplanması nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Dabas ve ark., 2019). Daha yüksek sıcaklıklarda, yük taşıyıcılarının sayısındaki ve hareketliliklerindeki artış nedeniyle artan iletkenlik, iletim kayıplarıyla ilişkili olarak dielektrik kaybında bir artışa neden olur (Agarwal ve ark., 2012).

Şekil 4. 29' da BFO seramik için 100 Hz-1 MHz aralığındaki farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik kaybının değişimlerini gösterilmektedir. Kayıp değişimlerinde düşük sıcaklıklarda kayıp pik ve yüksek sıcaklıklarda artış gözlemlenmiştir; düşük sıcaklık bölgesinde frekansın artması ile dielektrik kayıp artarken, yüksek sıcaklık bölgesinde artan frekans ile azalmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda, yük taşıyıcılar çok fazla enerji kazandıklarından dolayı numunenin iletkenliği artar ve dolayısıyla kayıp tanjant pik yüksekliği daha olur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında farklı üretim teknikleriyle hazırlanan BFO seramiklerin, farklı lantanit elementlerinin katkılanmasıyla kristal yapı ve dielektrik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Bununla olumsuz elektriksel özelliklere neden olan yapısal ve elektriksel özelliklerdeki mekanizmalar tartışılmış ve böylece elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Deneysel analizler sonucu elde edilen bilgilerin değerlendirilmesi özetle aşağıda sıralandırılmıştır.

- ✓ %5 fazla bizmut (Bi) ekli BFO toz numune agat havan yardımıyla katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenip ve sonrasında 850 °C’ de kalsine edilmiştir. XRD analiz sonucunda BiFeO₃’ ün kristal yapısı, R3c uzay grubuna ait olup rombohedral yapıdadır. Ancak XRD analizinden BiFeO₃ ana faz pikleriyle birlikte Bi₂Fe₄O₉ ve Bi₂₅FeO₄₀ gibi ikincil faz pikleri gözlemlendi. Ortalama kristal boyutu 85,37 nm hesaplanmıştır.
- ✓ Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış farklı sıcaklıklarda (850 °C, 865 °C ve 885 °C) sinterlenmiş BFO seramik numunelerin kristal yapıları, faz oluşumları ve kristal boyutları üzerindeki sinterleme sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. 850 °C ve 865 °C sinterlenmiş örneklerde oluşan fazlar BiFeO₃ kristal yapıda olup R3c uzay grubu ile rombohedral yapıdadır. 885 °C’ de sinterlenmiş BFO seramik numuneye göre 865 °C sinterlenmiş BFO seramik daha az safsızlık fazı göstermiştir. Kristal boyutları 119,00 nm (850 °C), 124,47 nm (865 °C) ve 96,78 nm (885 °C) olarak hesaplanmıştır. 865 °C sinterlenmiş BFO seramik numune 850 °C’ de sinterlenmiş BFO seramik numuneye göre daha yüksek bir dielektrik kaybı değeri göstermiştir. Bu durum taneler arasındaki gözenekliliklerin temelinde model oluşturularak açıklanmıştır.
- ✓ 820 °C, 850 °C’ 850 °C’ de sinterlenmiş %10 La ve %1 Gd modifiye edilmiş (Bi_{0,9}La_{0,1}Fe_{0,99}Gd_{0,01}O₃) seramik numunenelerin katkılanmamış BFO ya göre katkılama türü ve miktarının kristal yapıları, faz oluşumları ve kristal boyutlarında ne gibi değişimlere yol açtığı araştırılmıştır.
%1 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin oluşan kristal yapısı R3c uzay grubu ile rombohedral yapıdadır. XRD kırınım pikleri BFO’ nun ana fazının standart verileriyle iyi bir şekilde eşleşme göstermiştir. Ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 49, 94 nm olarak hesaplanmıştır. %1 Gd modifiye edilmiş numunede bizmut bakımından zengin veya bizmut eksikliği olan fazlara uyan herhangi bir safsızlık fazı bulunamamıştır. Böylece, La³⁺ ve Gd³⁺ iyonlarının, BFO yapısının Bi³⁺ ve Fe³⁺ konumlarına yerleştiği

doğrulanmıştır. İkincil fazlar olmadan hazırlanan modifiye bileşiğinin stokiometrik orana uyduğuna ve termal sinterleme sıcaklığının yeterli olduğu önerilebilir.

850 °C' de %1 Gd modifiye edilmiş seramiğinin XRD verilerinden, R3c uzay grublu rombohedral yapı daha önce bildirilenler ile uyumlu olan ana BF' nun kırınım pikleriyle örtüşmektedir. %1 Gd modifiye edilmiş numunede ana fazla birlikte Bi₂₅FeO₄₀ ikincil faz oluşumu gözlemlendi. Ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 84,41 nm olarak hesaplanmıştır.

850 °C' de %1 Gd modifiye edilmiş seramiğinin XRD verilerinden, %1 Gd modifiye edilmiş numunenin BFO ana fazında R3c uzay grubuna ait rombohedral yapıda olduğu doğrulanmıştır. Bu seramikte Bi_{25,04}Fe_{0,84}O₄₀ safsızlık pikleri gözlemlendi. Ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 67,05 nm olarak hesaplanmıştır.

850 °C' de sinterlenen % 1 Gd modifiye edilmiş seramik numune 820 °C' de sinterlenen %1 Gd modifiye edilmiş seramik numuneye göre daha yüksek kapasitans ve daha düşük dielektrik kayıp değeri göstermiştir.

- ✓ %7 Gd modifiye edilmiş (Bi_{0,9}La_{0,1}Fe_{0,93}Gd_{0,07}O₃) numune katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış olup 820 °C, 840 °C ve 865°C' de sinterlenmiştir. 820 °C sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramiğinin XRD pikleri, standart ana faz BFO verileriyle uyumlu olup oluşan faz R3-m uzay grubu ile rombohedral yapıda olduğu doğrulanmıştır. Ekstra Bi_{2,88}Fe₅O₁₂, Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₄₀ ikincil fazlar tespit edilmiştir. Ortalama kristal boyutu yaklaşık 66, 36 nm değerinde hesaplanmıştır.

840 °C' de sinterlenen %7 Gd modifiye edilmiş pellet numune kristal yapıda olup R3-m uzay grubuna ait rombohedral yapıda olup BFO ana faz pikleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₄₀, Bi_{2,88} Fe₅O₁₂ ikincil fazları tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla ortalama kristal boyutu yaklaşık 86, 02 nm değerinde hesaplanmıştır. Kristallenme kalitesi artmıştır ve kısmen ikincil fazlarda azalma meydana gelmiştir.

865 °C' de sinterlenmiştir XRD kırınım piklerinden hazırlanan %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin ana fazı BFO kristal fazda R3m rombohedral yapıda olduğu tespit edilmiştir. Nihai üründe Bi₂₅FeO₄₀, Bi₂Fe₄O₉, Bi_{2,88}Fe₅O₁₂ ikincil faz tespit edilmiştir. Kristalizasyon için gereken yüksek sıcaklık, kaçınılmaz bizmut kaybına yol açtığı bilinmektedir. Ortalama kristal boyutu yaklaşık 57, 71 nm değerinde hesaplanmıştır. 865 °C' de sinterlenmiş %7 Gd modifiye edilmiş seramik numunenin dielektrik dağılımının, 820 °C' de sinterlenmiş olan ve 840 °C' de sinterlenmiş numuneye kıyasla çok daha az olduğu bulunmuştur.

- ✓ Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretim parametreleri 885 °C’ de sinterlenmiş BiFeO₃ ve Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Gd_xO₃ (x=0. 01, 0. 03 ve 0. 05) olan numuneler için: Tüm numuneler polikristal formlarda kristalize olmuştur. Peletlerin kristallığı, pik noktalarının keskinliği ile doğrulanmıştır. %1, %3 ve %5 Gd modifiye edilmiş numunelerin kristal fazı, ana faz BFO’nunkilerle tutarlı olan XRD kırınım deseninde gözlemlenmiştir. %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiklerinde gevşeme pikleri gözlemlenmiştir. Düşük frekanslarda %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numuneler, dielektrik özellikler için daha belirgin bir dağılım göstermişlerdir. Bu numunelerde dielektrik sabiti, düşük frekanslarda oldukça yüksek olmakla birlikte, artan frekans ile azalmakta ve yüksek frekanslarda (~10⁵ Hz) hemen hemen değişmeden sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelerinin nispeten daha yüksek dielektrik sabiti değerleri, daha küçük tane boyutu ile ilişkilendirilmiştir. Saf BFO ve %5 Gd modifiye edilmiş numunelerinin dielektrik kaybı %1 ve %3 Gd modifiye edilmiş numunelere kıyasla daha düşük olmakla birlikte, herhangi bir kayıp pik noktası olmadan artan frekansla artmıştır.
- ✓ 200 °C’ de hidrotermal yöntemiyle BFO sentezlenmiştir. XRD kırınım pik noktaları, literatürde bildirilen edilen verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen malzemenin BiFeO₃ kristal fazda olduğu doğrulanmıştır. Oluşan BFO kristal fazı R3c uzay grublu rombohedral yapıdadır. Ortalama kristal boyutu, tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminden 45,99 nm olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan ürün yüksek saflıkta olup, herhangi bir ikincil yan faz tespit edilememiştir. XRD sonuçlarına göre BFO, istenilen tek fazda (Rombohedral kristal sistemi ve R3c uzay grubunda) başarıyla sentezlenmiştir.
- ✓ 200 °C’ de hidrotermal yöntemiyle Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.97}Gd_{0.03} (BFO-L-G-10-3) sentezlenmiştir. BFO-L-G-10-3 toz numune amorf olarak elde edilmiştir. BFO kristal faz elde etmek ve gerekli kalsinasyon sıcaklığını bulmak için BFO-L-G-10-3 toz numune 450, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda kalsine edildi. 450 °C kalsine sıcaklığında BFO-L-G-10-3 numune de yine amorf yapı gözlemlendi. 550 °C kalsine sıcaklığın da XRD sonucundan, BiFeO₃ kristal fazına karşılık gelen kırınım piklerinin hakim olduğu ve Bi₂₅FeO₄₀’a karşılık gelen küçük bir pikin eşlik ettiği tespit edilmiştir. 600 °C kalsine sıcaklığında hiçbir safsızlık fazı gözlemlenmedi. Bu yapısal analiz sonucu iyi kristalize edilmiş tek fazın mevcut sentez koşulları altında 600 °C kalsine sıcaklığında elde edilebileceğini göstermektedir. Ortalama kristal boyutu 21,17 nm olarak hesaplanmıştır.

Hidrotermal işlem sonucu kalsine edilen BFO toz numunenin dielektrik özellikleri üzerinde kalsine etmenin etkileri araştırılabilir.

- ✓ 500 °C’ de kalsine edilen BFO toz numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen BFO ana pikleri, R3c uzay grubu ile robohedral pervoskit yapıyı doğrulamaktadır. 27,67°, 30,29° ve 32,90° civarındaki piklerde, sillenit-Bi₂₅FeO₄₀ ikincil fazların oluşumu gözlemlendi. Ortalama kristal boyutu tüm kırınım pikleri kullanılarak Debye –Scherrer denkleminde 42, 29 nm değerinde hesaplandı.
- ✓ BFO seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı hemen hemen benzer eğilimler göstermiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı sıcaklığın artırılması ile artış göstermiştir.

Deneysel verilerin analizinde yola çıkarak aşağıdaki sonuçlar önerilebilir.

- Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan BFO örneklerinin kristal faz kalitesi ve kristal boyutları sinterleme sıcaklıklarına göre farklılıklar göstermiştir. La ve Gd lantanitlerinin BFO yapıya modifiye edilmesiyle kristal boyutları katkısız BFO’ ya göre ciddi manada azalma göstermiştir. Böylece katkılama türü ve miktarının kristal boyutu üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılabilir. Uygun sinterleme sıcaklığının ve süresinin belirlenmesiyle, ortaya çıkabilecek ikincil fazların miktarını azaltabilir.
- Safsızlık fazları ve gözeneklilik, kaçak akıma yol açarak BFO seramik numunelerin dielektrik özelliklerini etkilemiştir.
- Küçük miktarlardaki katkı maddeleri, nihai ürününün elektriksel özelliklerini etkilemiştir. Aynı zamanda, seramiklerin sinterleme sıcaklıkları kristal boyutlarını ve tane boyutunu da ciddi şekilde etkilemiştir. Uygun sinterleme sıcaklığında, yoğunluğu fazla engellemeden elektriksel özellikler daha da iyileştirebilir.
- İncelen BFO tabanlı elektroseramiklerin iyileştirilen dielektrik özellikleri yüksek performanslı multiferroik bellekler ve spintronik cihaz uygulamaları için umut vericidir.

KAYNAKLAR

- Abdelkafi, Z., Khasskhoussi, G., Abdelmoula, N. (2018). Dielectric relaxation study of multiferroic $\text{BiFe}_{0.95}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.05}\text{O}_3$. *Journal of Electronic Materials*, 47(3), 2017-2024.
- Achary, S. N., Jayakumar, O. D., Tyagi, A. K. (2012). Multiferroic materials. *Functional Materials*, Elsevier, London, 155-191.
- Achenbach, G. D., James, W. J., Gerson, R. (1967). Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 50 (8), 437-437.
- Aepuru, R., Kumar, V., Verma, P., Sahoo, P. K., Panda, H. S. (2021). Polarization induced multiferroic bismuth ferrite nanostructures: Investigation of Dielectric and Magnetic Properties. In *2021 September, XXX International Scientific Conference Electronics (ET)*, 1-8. IEEE.
- Agarwal, A., Sanghi, S., Ahlawat, N. (2012). Structural transformation and improved dielectric and magnetic properties in Ti-substituted $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ multiferroics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(16), 165001.
- Ali, S. E. (2022). Influence of preparation method on phase formation, structural and magnetic properties of BiFeO_3 . *Journal of Electroceramics*, 1-7.
- Amin, M., Rafique, H. M., Mustafa, G. M., Mahmood, A., Ramay, S. M., Atiq, S., Ali, S. M. (2021). Effect of La/Cr co-doping on dielectric dispersion of phase pure BiFeO_3 nanoparticles for high frequency applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 1534-1545.
- Arya, B. B., Choudhary, R. N. P. (2021). Studies of structural and electrical characteristics of multi-substituted $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (9), 11547-11567.
- Badr, A. M., Elshaikh, H. A., Ashraf, I. M. (2011). Impacts of temperature and frequency on the dielectric properties for insight into the nature of the charge transports in the Ti_2S layered single crystals. *Journal of Modern Physics*, 2011.
- Bai, P., Zeng, Y., Han, J., Wei, Y., ve Li, M. (2019). Influence of Al doping on structural, dielectric, and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO_3 ceramics. *Ceramics International*, 45(6), 7730-7735.
- Bain, A. K., ve Chand, P. (2017). *Ferroelectrics: Principles and applications*. 7s. John Wiley ve Sons.

- Barone, P., Picozzi, S. (2015). Mechanisms and origin of multiferroicity. *Comptes Rendus Physique*, 16 (2), 143-152.
- Bernardo MS. 2014. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 53:1–14.
- Bhadala, F., Suthar, L., Roy, M. (2021). Sequel of divalent zinc substitution on structural, electrical and thermal properties of bismuth ferrite ceramics. *Applied Physics A*, 127(5), 1-17.
- Biswal, M. R., Nanda, J., Mishra, N. C., Anwar, S., Mishra, A. (2014). Dielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFe_{1-x}Ni_xO₃. *Adv. Mater. Lett.*, 5(9), 531-537.
- Bozgeyik, M. S., Katiyar, R. K., Katiyar, R. S. (2018). Improved magnetic properties of bismuth ferrite ceramics by La and Gd co-substitution. *Journal of Electroceramics*, 40 (3), 247-256.
- Bozgeyik, M. S., Kirkgecit, N., Katiyar, R. K., Katiyar, R. S. (2020). Monitoring structural variation on Gd ratio of La modified bismuth ferrite ceramics with enhanced magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 153050.
- Burns, S. R., Paull, O., Juraszek, J., Nagarajan, V., Sando, D. (2020). The experimentalist's guide to the cycloid, or noncollinear antiferromagnetism in epitaxial BiFeO₃. *Advanced Materials*, 32(45), 2003711.
- Chandel, S., Thakur, P., Tomar, M., Gupta, V., Thakur, A. (2017). Investigation of structural, optical, dielectric and magnetic studies of Mn substituted BiFeO₃ multiferroics. *Ceramics International*, 43(16), 13750-13758.
- Chandel, S., Thakur, P., Thakur, A. (2020). Low leakage current density and improved dielectric behavior of BiFe_xO₃ nano-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 156287.
- Chen, Z., Wu, Y., Hu, J. (2013). Ethanol-Assisted hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃ nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(5), 1345-1348.
- Chen, J., Wang, J., Dai, H., Chen, Z. (2016). Investigations on the structure, defects, electrical and magnetic properties of Ni-substituted BiFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(11), 11151-11157.
- Cho, Y. S., Yoon, K. H. (2001). Dielectric ceramics. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, 75-199. Academic Press.

- Cho, J. H., Jo, W. (2021). A Brief Review on Magnetoelectric Multiferroic Oxides. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 34(3), 149-166.
- Choudhary, R. N. P., Patri, S. K. (2009). Dielectric materials: introduction, research and applications, 152. Nova Science Publishers.
- Cole, K. S., ve Cole, R. H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of chemical physics*, 9(4), 341-351.
- Craig, D. (1995). Dielectric analysis of pharmaceutical systems. CRC Press.
- Crangle, J. (1991). Exchange interactions in magnetism and hyperfine fields. In *Solid State Magnetism*, 137-154. Springer, Boston, MA.
- Curecheriu, L., Gheorghiu, F., Ianculescu, A., Mitoseriu, L. (2011). Non-linear dielectric properties of BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 99(17), 172904.
- Dabas, S., Kumar, M., Chaudhary, P., Shankar, S., Roy, S., Thakur, O. P. (2019). Structural, Energy Storage Analysis and Enhanced Magnetoelectric Coupling in Mn Modified Multiferroic BiFeO₃. *Journal of Electronic Materials*, 48(9), 5785-5796.
- Dai, H. Y., Chen, Z. P., Li, T., Xue, R. Z., Chen, J. (2013). Structural and electrical properties of bismuth ferrite ceramics sintered in different atmospheres. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26 (10), 3125-3132.
- Dai, J. (2019). *Ferroic Materials for Smart Systems: From Fundamentals to Device Applications*. (2) 15-56. John Wiley ve Sons.
- Deshmukh, K., Sankaran, S., Ahamed, B., Sadasivuni, K. K., Pasha, K. S. K., Ponnamm, D., Chidambaram, K. (2017). Dielectric Spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 237–299.
- Dhanalakshmi, B., Pratap, K., Rao, B. P., & Rao, P. S. (2016). Effects of Mn doping on structural, dielectric and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 193-201.
- Di, L. J., Yang, H., Xian, T., Ma, J. Y., Zhang, H. M., Jiang, J. L., ... ve Feng, W. J. (2015). Growth of BiFeO₃ microcylinders under a hydrothermal condition. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- Dionne, Gerald F. (2009). *Magnetic Oxides. Introductory Magnetism*. , (1), 1–35.
- Du Trémolet de Lacheisserie, É., Gignoux, D., Schlenker, M. (2002). Exchange Interactions. *Magnetism*, 311–320.

- Ederer, C., Fennie, C. J. (2008). Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO_3 versus BiFeO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434219.
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442 (7104), 759-765.
- Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., Trassin, M. (2016). The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1(8), 1-14.
- Fuentes-Cobas, L. E., Matutes-Aquino, J. A., Botello-Zubiate, M. E., González-Vázquez, A., Fuentes-Montero, M. E., Chateigner, D. (2015). Advances in magnetoelectric materials and their application. *Handbook of Magnetic Materials*, 24, 237-322.
- Fruth, V., Mitoseriu, L., Berger, D., Ianculescu, A., Matei, C., Preda, S., Zaharescu, M. (2007). Preparation and characterization of BiFeO_3 ceramic. *Progress in Solid State Chemistry*, 35(2-4), 193-202.
- Gadhoumi, F., Lahmar, A., Abdelmoula, N., El Marssi, M., Khemakhem, H. (2021). The effects of N_2 atmosphere annealing on the physical properties of $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160323.
- Getzlaff, M. (2007). Fundamentals of magnetism. (5) 47-68. Springer Science ve Business Media.
- Gheorghiu, F., Calugaru, M., Ianculescu, A., Musteata, V., Mitoseriu, L. (2013). Preparation and functional characterization of BiFeO_3 ceramics: A comparative study of the dielectric properties. *Solid state sciences*, 23, 79-87.
- Gil-González, E., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A. (2018). Thermoanalytical characterization techniques for multiferroic materials. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science BV., (6) 643-683.
- Godara, P., Agarwal, A., Ahlawat, N., Sanghi, S. (2018). Crystal structure, dielectric and magnetic properties of Gd doped BiFeO_3 multiferroics. *Physica B: Condensed Matter*, 550, 414-419.
- Gupta, S. (2021). Introduction to ferroelectrics and related materials. In *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*, 1-41. Woodhead Publishing.
- Hajalilou, A., Amri Mazlan, S., Lavvafi, H., Shameli, K. (2016). Magnetism. *Engineering Materials*, 5–12.
- Hajra, P., Maiti, R., Chakravorty, D. (2011). Nanostructured multiferroics. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 70(2), 53-64.

- He, P., Hou, Z. L., Wang, C. Y., Li, Z. J., Jing, J., Bi, S. (2017). Mutual promotion effect of Pr and Mg co-substitution on structure and multiferroic properties of BiFeO₃ ceramic. *Ceramics International*, 43(1), 262-267.
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics?. *The journal of physical chemistry B*, 104(29), 6694-6709.
- Hojamberdiev, M., Xu, Y., Wang, F., Wang, J., Liu, W., Wang, M. (2009). Morphology-controlled hydrothermal synthesis of bismuth ferrite using various alkaline mineralizers. *Ceramics–Silikáty*, 53(2), 113-117.
- Hongbo, L. (2018). Dielectrics under Electric Field. *Electric Field*.
- Hossen, M. B., Hossain, A. A. (2015). Complex impedance and electric modulus studies of magnetic ceramic Ni_{0.27}Cu_{0.10}Zn_{0.63}Fe₂O₄. *Journal of Advanced Ceramics*, 4(3), 217-225.
- Iin Song, G., Su, J., Yang, H., Zhang, N., Chang, F. (2018). Modified crystal structure, dielectric properties, and magnetic phase transition temperature of Ca doped BiFeO₃ ceramic. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85(2), 421-430.
- Ilic, N. I., Stojanovic, B. D. (2018). Properties of single multiferroics: Complex transition metal oxides. In *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, 527-543. Elsevier.
- Ivanov, S. (2012). Multiferroic complex metal oxides: main features of preparation, structure, and properties. In *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter ve Biological Systems* (2), 163-238. Elsevier.
- Jangid, S., Barbar, S. K., Roy, M. (2014). Structural, electrical and magnetic properties of pure and substituted BiFeO₃ Multiferroics. *Biosensors Nanotechnology*, 433-505.
- Javed Iqbal, M., Ahmad, Z., Meydan, T., Melikhov, Y. (2012). Physical, electrical and magnetic properties of nano-sized Co-Cr substituted magnesium ferrites. *Journal of applied physics*, 111(3), 033906.
- Kadomtseva, A. M., Popov, Y. F., Pyatakov, A. P., Vorob'ev, G. P., Zvezdin, A. K., Viehland, D. (2006). Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'. *Phase Transitions*, 79 (12), 1019-1042.
- Kamran, M., Anis-ur-Rehman, M. (2020). Enhanced transport properties in Ce doped cobalt ferrites nanoparticles for resistive RAM applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 153583.

- Kao, K. C. (2004). Electric polarization and relaxation. *Dielectric phenomena in solids*, 41-114.
- Karma, N., Saleem, M., Karil, P., Kaurav, N., Dager, H. S. (2021). A-site substituted BiFeO₃ ceramics: A study of structural and electrical properties. *Materials Today: Proceedings*.
- Kebede, M. T., Dillu, V., Devi, S., Chauhan, S. (2022). Crystal structure refinement and magnetic properties of Sm³⁺ doped BiFeO₃ nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 624, 413374.
- Keppens, V. (2013). Ferroelectricity in a metal. *Nature materials*, 12(11), 952-953.
- Khan, Md Nazoor; Panigrahi, Simanchala (2016). Principles of Engineering Physics .Magnetic Properties of Materials., 10.1017/9781316876961 (5), 119–169.
- Khomskii, D. I. (2006). Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306 (1), 1-8.0.
- Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2.
- Kotnala, R. K. Shah, J. (2015). Ferrite materials: nano to spintronics regime. In *Handbook of Magnetic Materials*, (23), 291-379. Elsevier.
- Kong, L. B., Liu, L., Zhai, J. W., Li, Z. W., Yang, Z. H. (2012). Revisit to Dielectric Properties of Ferrite Ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2(03), 1230010.
- Kubel, F., Schmid, H. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(6), 698-702.
- Kumar, P., Panda, C., Kar, M. (2015). Effect of rhombohedral to orthorhombic transition on magnetic and dielectric properties of La and Ti co-substituted BiFeO₃. *Smart Materials and Structures*, 24 (4), 045028.
- Kumar, N., Shukla, A., Choudhary, R. N. P. (2017). Structural, electrical and magnetic characteristics of Ni/Ti modified BiFeO₃ lead free multiferroic material. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(9), 6673-6684.
- Kumar, K. S., Ramu, S., Sudharani, A., Ramanadha, M., Murali, G., Vijayalakshmi, R. P. (2020). Enhanced magnetic and dielectric properties of Gd doped BiFeO₃: Er nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 115, 113689.
- Kumar, N., Shukla, A., Choudhary, R. N. P. (2021). Studies of structural, electrical and multiferroic features of Fe-site co-substituted (Ni, Ti) bismuth ferrite: Bi(Ni_{0.35}Ti_{0.35}Fe_{0.30}) O₃. *Applied Physics A*, 127(9), 1-13.

- Kum-onsa, P., Chanlek, N., Takesada, M., Srepusharawoot, P., Thongbai, P. (2021). (La^{3+} , Mg^{2+}) codoped BiFeO_3 nanopowders: Synthesis, characterizations, and giant dielectric relaxations. *Engineering and Applied Science Research*, 48(6), 766-772.
- Kumari, A., Kumari, K., Ahmed, F., Ahmad, M. M., Sharma, J., Vij, A., Kumar, S. (2021). Role of Bi-excess on structural, electrical, optical, and magnetic properties BiFeO_3 nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (19), 23968-23982.
- Li, S., Zhao, Z., Zhao, J., Zhang, Z., Li, X., Zhang, J. (2020). Recent advances of ferro-, piezo-, and pyroelectric nanomaterials for catalytic applications. *ACS Applied Nano Materials*, 3(2), 1063-1079.
- Li, B., ve Wang, C. (2021). Advances in the modification and device integration of multiferroic bismuth ferrite. *Ferroelectrics*, 573(1), 87-102.
- Lima, A. C., Pereira, N., Martins, P. L. A., Lanceros-Mendez, S. (2020). Magnetic materials for magnetoelectric coupling: An unexpected journey.
- Liu, T., Fothergill, J., Dodd, S., Nilsson, U. (2009). Dielectric spectroscopy measurements on very low loss cross-linked polyethylene power cables. *In Journal of Physics: Conference Series* 183(1), 012002. IOP Publishing.
- Liu, Z., Liang, S., Li, S., Zhu, Y., Zhu, X. (2015). Synthesis, microstructural characterization, and dielectric properties of BiFeO_3 microcrystals derived from molten salt method. *Ceramics International*, 41, S19-S25.
- Liu, S., Shen, B., Hao, H., Zhai, J. (2019). Glass–ceramic dielectric materials with high energy density and ultra-fast discharge speed for high power energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(48), 15118-15135.
- Lone, I. H., Aslam, J., Radwan, N. R., Bashal, A. H., Ajlouni, A. F., Akhter, A. (2019). Multiferroic ABO_3 transition metal oxides: a rare interaction of ferroelectricity and magnetism. *Nanoscale research letters*, 14 (1), 142.
- Lu, J., Qiao, L. J., Fu, P. Z., Wu, Y. C. (2011). Phase equilibrium of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system and growth of BiFeO_3 single crystal. *Journal of crystal growth*, 318(1), 936-941.
- Lunkenheimer, P., Loidl, A. (2015). Dielectric spectroscopy on organic charge-transfer salts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(37), 373001.
- Lü, F. C., Yin, K., Fu, K. X., Wang, Y. N., Ren, J., & Xie, Q. (2017). Enhanced magnetic and dielectric properties of Y doped bismuth ferrite nanofiber. *Ceramics International*, 43(18), 16101-16106.

- Mallick, P., Sahu, A. K., Biswal, S. K., Satpathy, S. K., Behera, B. (2022). Investigation on structural, dielectric, thermistor parameters and negative temperature coefficient behaviour of Nd, Gd, and La-Doped Bismuth Ferrite. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 1-13.
- Mao, Y., Zhou, H., Wong, S. S. (2010). Synthesis, properties, and applications of perovskite-phase metal oxide nanostructures. *Material Matters*, 5(2), 50.
- Matin, M. A., Hossain, M. N., Ali, M. A., Hakim, M. A., Islam, M. F. (2019). Enhanced dielectric properties of prospective $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ multiferroics. *Results in Physics*, 12, 1653-1659.
- McHenry, M. E., Laughlin, D. E. (2012). Magnetic moment and magnetization. *Characterization of materials*, 1-25.
- Mehrotra, S., Kumbharkhane, A., Chaudhari, A. (2017). Theoretical and Experimental Aspects of Time Domain Permittivity Spectroscopy. *Binary Polar Liquids*, 1–43.
- Michel, C., Moreau, J. M., Achenbach, G. D., Gerson, R., James, W. J. (1969). The atomic structure of BiFeO_3 . *Solid State Communications*, 7(9), 701-704.
- Mohanty, S., Kumar, A., Choudhary, R. N. P. (2015). Studies of structural, dielectric, electrical and ferroelectric characteristics of BiFeO_3 and $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 9640-9648.
- Mohanty, B., Bhattacharjee, S., Nayak, N. C., Parida, R. K., Parida, B. N. (2021). Dielectric, magnetic and optical study of La-doped BFO-BST ceramic for multifunctional applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 128, 105720.
- Meloni, S., Moehl, T., Tress, W., Franckevičius, M., Saliba, M., Lee, Y. H., Graetzel, M. (2016). Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells. *Nature communications*, 7(1), 1-9.
- Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R., James, W. J. (1971). Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1315-1320.
- Muneeswaran, M., Gopiraman, M., Dhanabalan, S. S., Giridharan, N. V., Akbari-Fakhrabadi, A. (2021). Multiferroic properties of rare earth-doped BiFeO_3 and their spintronic applications. in *metal and metal oxides for energy and electronics*, Springer, Cham.375-395.
- Nair, S. G., Satapathy, J., Kumar, N. P. (2020). Influence of synthesis, dopants, and structure on electrical properties of bismuth ferrite (BiFeO_3). *Applied Physics A*, 126(11), 1-14.

- Nair, S. G., Satapathy, J., Kumar, N. P. (2022). Effect of holmium (Ho) partial substitution in structure and ferroelectric properties of bismuth ferrites (BFO). *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162599.
- Nath, S., Barik, S. K., Choudhary, R. N. P., Barik, S. K. (2017). Structural, dielectric and impedance characteristics of $(\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$ multiferroics. *Physics Letters A*, 381(27), 2174-2180.
- Note, A. A. (2006). Agilent basics of measuring the dielectric properties of materials. *Agilent literature number*, 1-34.
- Ortiz-Quinonez, J. L., Díaz, D., Zumeta-Dubé, I., Arriola-Santamaría, H., Betancourt, I., Santiago-Jacinto, P., Nava-Etzana, N. (2013). Easy synthesis of high-purity BiFeO_3 nanoparticles: new insights derived from the structural, optical, and magnetic characterization. *Inorganic chemistry*, 52(18), 10306-10317.
- Peláiz-Barranco, A., Guerra, J. D. S. (2010). Dielectric relaxation phenomenon in ferroelectric perovskite-related structures. *Ferroelectrics*, 10, 165.
- Peng, W., Zhou, Z., Liu, M. (2019). Multiferroic Materials. *Integrated Multiferroic Heterostructures and Applications*, (2), 5-50.
- Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., Scott, J. F. (2008). β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 . *Physical Review B*, 77(1), 014110.
- Pillai, S., Tripathi, D., Ahmad Para, T., Das, A., Shripathi, T., Shelke, V. (2016). Confirmation of enhanced magnetic moment in interface-engineered BiFeO_3 - LaMnO_3 composites. *Journal of Applied Physics*, 120 (16), 164103.
- Prakash, T., Prasad, K. P., Kavitha, R., Ramasamy, S., Murty, B. S. (2007). Dielectric relaxation studies of nanocrystalline CuAlO_2 using modulus formalism. *Journal of Applied Physics*, 102(10), 104104.
- Piramanayagam, S. N., Chong, T. C. (2011). Developments in data storage: materials perspective. John Wiley ve Sons. (2) 11-32.
- Priya, A. S., Geetha, D. (2021). Studies on the multiferroic properties and impedance analysis of $(\text{La}, \text{Cu}) \text{BiFeO}_3$ prepared by sol-gel method. *Ferroelectrics*, 573(1), 104-116.
- Priya, A. S., Geetha, D., Shameem Banu, I. B. (2021). Structural, dielectric, and impedance analysis of (Dy, Cu) Co-doped BiFeO_3 . *Brazilian Journal of Physics*, 51(5), 1438-1447.

- Priya, A. S., Geetha, D. (2021). Impact of (Zr, Cu) Ion Substitution on the optical, dielectric, and impedance behavior of BiFeO₃. *Brazilian Journal of Physics*, 51(1), 40-46.
- Poplavko, Y. M. (2018). Electronic materials: Principles and applied science, (7), 287–408.
- Poplavko, Y. M. (2019). Electronic Materials. Magnetics. (6), 221–285.
- Psarras, G. C. (2018). Fundamentals of dielectric theories. In *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, 11-57. William Andrew Publishing.
- Rabadanova, A. E., Gadzhimagomedov, S. K., Alikhanov, N. R., Ilyichev, M. V., Emirov, R. M., Orudzhev, F. F., Saipulaev, P. M. (2021). Structure and dielectric properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ nanostructured ceramics. *Ferroelectrics*, 576(1), 1-7.
- Radi, H. A., Rasmussen, J. O. (2012). Capacitors and Capacitance. Principles of Physics, 773–808.
- Ranno, L. (2014). Introduction to magnetism. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 13, 01001.
- Raju, G. G. (2016). *Dielectrics in electric fields*. CRC press.
- Ramesh, R. (2009). Emerging routes to multiferroics. *Nature*, 461(7268), 1218-1219.
- Ranjbar, M., Ghazi, M. E., Izadifard, M. (2018). Investigation of the annealing temperature effect on structural, morphology, dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 549, 73-76.
- Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., Eriksson, O. (2006). Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Physical Review B*, 74(22), 224412.
- Rout, J., Choudhary, R. N. P. (2015). Effect of multiple substitutions on structural, electrical and magnetic characteristics of thermo-mechanically activated BiFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(5), 2905-2912.
- Royen, P., Swars, K. (1957). Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24), 779-779.
- Sahu, A. K., Satpathy, S. K., Rout, S. K., Behera, B. (2020). Dielectric and frequency dependent transport properties of gadolinium doped bismuth ferrite. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 21(2), 217-226.
- Samantray, N. P., Choudhary, R. N. P. (2021). Studies of structural, dielectric and impedance spectroscopy of Ca/Zr modified BiFeO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124115.

- Samantray, N. P., Choudhary, R. N. P. (2022). Studies of structural, dielectric and impedance spectroscopy of Sr/Zr modified BiFeO₃ ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 626, 413546.
- Salmani, I. A., Murtaza, T., Khan, M. (2021). Influence of Sr and Mn co-doping on the structural, optical, dielectric, multiferroic properties and band gap tuning in bismuth ferrite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-15.
- Sarkar, K., Mukherjee, S., Mukherjee, S. (2015). Structural, electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route. *Processing and Application of Ceramics*, 9(1), 53-60.
- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162 (1), 317-338.
- Shami, M. Y., Awan, M. S., Anis-ur-Rehman, M. (2011). Phase pure synthesis of BiFeO₃ nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 10139-10144.
- Shami, M. Y., Awan, M. S., Anis-ur-Rehman, M. (2012). Effect of sintering temperature on nanostructured multiferroic BiFeO₃ ceramics. In *Key Engineering Materials* (510), 348-355). Trans Tech Publications Ltd.
- Shandilya, M., Rai, R., Singh, J. (2016). Review: hydrothermal technology or smart materials. *Adv Appl Ceram* 115: 354–376.
- Sharafullin, I. F., Kharrasov, M. K., Diep, H. T. (2019). Dzyaloshinskii-Moriya interaction in magnetoferroelectric superlattices: Spin waves and skyrmions. *Physical Review B*, 99(21), 214420.
- Sharifi, I. (2020). A review of the structure, magnetic and electrical properties of bismuth ferrite (Bi₂Fe₄O₉). *Ceramics International*.
- Sharma, S., Singh, V., Kotnala, R. K., Dwivedi, R. K. (2014). Comparative studies of pure BiFeO₃ prepared by sol–gel versus conventional solid-state-reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(4), 1915-1
- Sharma, H. B., Devi, K. N., Gupta, V., Lee, J. H., Singh, S. B. (2014). Ac electrical conductivity and magnetic properties of BiFeO₃–CoFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of alloys and compounds*, 599, 32-39.
- Sharma, S., Siqueiros, J. M., Herrera, O. R. (2021). Structural, dielectric, ferroelectric and optical properties of Er doped BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 156979.

- Smith, G., Duffy, A. P., Shen, J., Olliff, C. J. (1995). Dielectric relaxation spectroscopy and some applications in the pharmaceutical sciences. *Journal of pharmaceutical sciences*, 84(9), 1029-1044.
- Sosnowska, I., Neumaier, T. P., Steichele, E. (1982). Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(23), 4835.
- Spaldin, N. A., Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309 (5733), 391-392.
- Spaldin, N. A. (2010). Magnetic materials: fundamentals and applications. (6) 65-78. Cambridge university press.
- Suresh, P., Babu, P. D., Srinath, S. (2016). Role of (La, Gd) co-doping on the enhanced dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ ceramics. *Ceramics International*, 42(3), 4176-4184.
- Suresh, P., Hazra, B. K., Kumar, B. R., Chakraborty, T., Babu, P. D., Srinath, S. (2021). Lattice effects on the multiferroic characteristics of (La, Ho) co-substituted BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158719.
- Surowiak, Z., Bochenek, D. (2008). Multiferroic materials for sensors, transducers and memory devices. *Archives of Acoustics* 33, 2, 243–260.
- Syazwan, M. M., Hashim, M., Hapishah, A. N. (2017). Structural, microstructural and dielectric properties of nanostructured mechanically alloyed polycrystalline Bismuth Ferrite (BiFeO₃). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 13289-13296.
- Tang, D. D., Pai, C. F. (2020). Magnetic memory technology: Spin-transfer-torque Mram and Beyond. John Wiley ve Sons.
- Thansanga, L., Shukla, A., Kumar, N., Choudhary, R. N. P. (2021). Studies of structural, dielectric and electrical characteristics of Bi(Fe_{0.85}Y_{0.15})O₃ ceramics. *Phase Transitions*, 94(1), 47-61.
- Thansanga, L., Shukla, A., Kumar, N., Choudhary, R. N. P. (2021). Structural, dielectric, impedance and ferroelectric properties of lead-free Bi (Fe_{0.85}Dy_{0.15})O₃ ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(16), 21337-21349.
- Tian, Y., Xue, F., Tang, L., Li, W., Jing, L., Li, S. (2021). Structural, impedance spectrum, and physical properties of Gd and Ti co-doped BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-12.

- Tian, Y., Xue, F. (2021). Multiferroic properties and impedance spectrum of Ho^{3+} and Ti^{4+} co-doped BiFeO_3 ceramics. *Ferroelectrics*, 570(1), 57-66.
- Tuteja, M., Sanghi, S., Agarwal, A., Yadav, M., Bhasin, T. (2021). Crystal structure, rietveld refinement and improved dielectric and magnetic properties of Ti doped $\text{Bi}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ multiferroic ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 221(1), 100-113.
- Vinayakumar, K. B., Nagaraja, K. K. (2020). Magnetoelectric coupling in bismuth ferrite—challenges and perspectives. *Coatings*, 10(12), 1221.
- Vopson, M. M. (2015). Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4), 223–250.
- Wang, K. F., Liu, J. M., Ren, Z. F. (2009). Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 58(4), 321-448.
- Wang, Q. Q., Wang, C. C., Zhang, N., Wang, H., Li, Y. D., Li, Q. J., Lin, Z. Q. (2018). Dielectric relaxations in pure, La-doped, and (La, Co)-codoped BiFeO_3 : post-sintering annealing studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 401-408.
- Wang, T., Song, S. H., Wang, M., Li, J. Q., Ravi, M. (2016). Effect of annealing atmosphere on the structural and electrical properties of BiFeO_3 multiferroic ceramics prepared by sol–gel and spark plasma sintering techniques. *Ceramics International*, 42(6), 7328-7335.
- Xu, J., Xie, D., Yin, C., Feng, T., Zhang, X., Li, G., Zhao, Y. (2013). Enhanced dielectric and multiferroic properties of single-phase Y and Zr co-doped BiFeO_3 ceramics. *Journal of Applied Physics*, 114(15), 154103.
- Xu, D., Zhao, W., Cao, W., Li, W., Fei, W. (2021). Electrical properties of Li and Nb modified BiFeO_3 ceramics with reduced leakage current. *Ceramics International*, 47(3), 4217-4225.
- Yakout, S. M. (2020). Spintronics: future technology for new data storage and communication devices. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 2557-2580.
- Yakout, S. M. (2021). Spintronics and innovative memory devices: a review on advances in magnetoelectric BiFeO_3 . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 1-22.
- Yang, C. H., Kan, D., Takeuchi, I., Nagarajan, V., Seidel, J. (2012). Doping BiFeO_3 : approaches and enhanced functionality. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(46), 15953-15962.

- Yin, R. Q., Dai, B. W., Zheng, P., Zhou, J. J., Bai, W. F., Wen, F., Qin, H. B. (2017). Pure-phase BiFeO₃ ceramics with enhanced electrical properties prepared by two-step sintering. *Ceramics International*, 43(8), 6467-6471.
- Yuan, G. L., Or, S. W., Wang, Y. P., Liu, Z. G., Liu, J. M. (2006). Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO₃ ceramics. *Solid state communications*, 138(2), 76-81.
- Zaengl, W. S. (2003). Applications of dielectric spectroscopy in time and frequency domain for HV power equipment. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 19(6), 9-22.
- Zerihun, G., Huang, S., Gong, G., Yuan, S. (2015). Influence of Eu doping on the magnetoelectric and dielectric properties of BiFeO₃–Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics. *Ceramics International*, 41(5), 6589-6595.
- Zhang, J., Li, H. (2013). Perovskite: crystallography, chemistry and catalytic performance. Nova Publishers.
- Zhao, C., Zhao, C. Z., Werner, M., Taylor, S., Chalker, P. (2013). Dielectric relaxation of high-k oxides. *Nanoscale research letters*, 8 (1), 456.