



ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

**KATKILANDIRILMIŞ (Eu, Dy, Sb, Co, Tb) BARYUM TİTANAT SERAMİKLERİNİN
(BaTiO₃) DİELEKTRİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hazal GERGEROĞLU^{1,*}, M.Faruk EBEOĞLUGİL², Eda TAŞÇI³

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, İzmir,
[hazal.gergeroglu@ogr.deu.edu.tr](mailto: hazal.gergeroglu@ogr.deu.edu.tr), ORCID: 0000-0001-8369-9221

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir,
[faruk.ebeoglugil@deu.edu.tr](mailto: faruk.ebeoglugil@deu.edu.tr), ORCID: 0000-0003-4979-7017

³Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Bölümü,
Kütahya, [eda.tasci@dpu.edu.tr](mailto: eda.tasci@dpu.edu.tr), ORCID: 0000-0003-3346-8833

Geliş Tarihi: 27.08.2019

Kabul Tarihi: 16.07.2020

ÖZ

Bu çalışmada üstün piezoelektrik ve ferroelektrik özellik gösteren Baryum Titanat (BaTiO₃) seramik tozları karıştırılmış oksit yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra eşit mol yüzdesinde Evropiyum (Eu), Disprosiyum (Dy), Antimon (Sb), Kobalt (Co) ve Terbiyum (Tb) elementleri katkı malzemesi olarak kullanılmış, katkılı BaTiO₃ seramik tozları nano ve mikro ölçekte sentezlenmiştir. Bu toz karışımlarına soğuk pres yöntemiyle şekil verildikten sonra sinterleme işlemi uygulanmıştır. SEM, XRD ve XPS karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir, kapasitans ve manyetometri ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak, oda sıcaklığında yarı iletken davranışa ve ferroelektrik özelliğe sahip nano boyutlu katkılı ve katkısız BaTiO₃ seramik tozlar elde edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen karakterizasyon sonuçlarında kullanılan katkı malzemeleri içinde en uygun katkı malzemesi Sb olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Baryum titanat, ferroelektrik, katkılandırma, nano-seramikler*

INVESTIGATION ON DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF DOPED (Eu, Dy, Sb, Co, Tb) BARIUM TITANATE CERAMICS

ABSTRACT

In this study, barium titanate (BaTiO₃) ceramic powders which have superior piezoelectric and ferroelectric properties were produced by mixed oxide method. Europium (Eu), Dysprosium (Dy), Antimony (Sb), Cobalt (Co) and Terbium (Tb) elements are used as dopant material in equal mole percent, and doped BaTiO₃ ceramic powders were synthesized on nano and micro scale. These powder mixtures were shaped by cold press method and then sintered. SEM, XRD characterizations, and capacitance, and magnetometry measurements were performed. As a result, nano-sized doped and undoped BaTiO₃ ceramic powders having semiconductor behavior and ferroelectric properties were

obtained at room temperature. In addition, the most suitable dopant material was determined as Sb as a result of the characterization results.

Keywords: Barium titanate, ferroelectric, doping, nano-ceramics

1.GİRİŞ

Elektronik cihazların minyatürleştirilmesindeki araştırmalar, çeşitli nano ve mikro ölçekli malzemelerin üretimine odaklanmaktadır[1]. Ferroelektrik bir malzeme olan BaTiO₃(BT) yüksek dielektrik sabiti, yüksek piezoelektrik katsayısı, nispeten düşük dielektrik kaybı, yüksek direnç gibi üstün özellikleri nedeniyle son on yılda önemli ölçüde dikkat çekmiştir [1,2]. Ayrıca BT'nin perovskit yapısı, kristal kafeste farklı yarıçaplı iyonları barındırma yeteneğine sahiptir. Çeşitli iyonlarla doping yapılması, BT'nin yapı ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi ile elektronikteki uygulamalarının genişletilmesini sağlamaktadır [3].

BT, oda sıcaklığında tetragonal perovskit yapıya sahiptir ve esasen sahip olduğu ferroelektrik özellikleri kristal kafes yapısı ile kazanmıştır. Ek olarak 130°C Curie sıcaklığında, paraelektrik faza geçiş yapmaktadır. Ancak katılanmamış BT'nin elektriksel açıdan oda sıcaklığında yalıtkan olduğu bilinmektedir. BT'de elektriksel mekanizma, üretilen elektronların Ti^{IV+}'ü Ti^{III+}'e düşürmesi ve akabinde genel formülü BaTi_{1-y}^{IV+}Ti_y^{III+}O_{3-y} olan koyu renkli, n tipi yarı iletken malzemenin üretilmesi ile gerçekleşmektedir. Az miktarda katkı ilavesi (<%1) elektronik kompanzasyon mekanizması ile çalışan n tipi yarı iletkenliği de indüklemektedir [4].

Son yıllarda, nadir toprak elementleri ile doplanmış BT dielektrik seramiklerinde dikkat çekici iki keşif olmuştur; (1) Ti boşluğunun meydana gelmesiyle, baryum (Ba) alanlarının Lantan (La) ile yer değişimi nedeniyle Curie tepe noktasının düşük sıcaklığa doğru belirgin bir hızla kayması ve nihai (Ba_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃ seramiklerinde şaşırtıcı derecede yüksek dielektrik sabiti elde edilmesidir. Ancak, Curie zirvesi oda sıcaklığına ulaştığında çok keskin ve dardır. Ayrıca ilk aşamadaki geçiş davranışını göstermektedir; (2) Seryumun (Ce) titanyum (Ti) bölgelerinde eşdeğer ikame edilmesi, "gevşetici" tipindeki Ba (Ti_{1-y}Ce_y)O₃ seramiklerinde Curie tepe noktasının genişlemesiyle sonuçlanmaktadır [5]. Öte yandan katkı malzemesi olarak geniş çapta kullanılan diğer nadir toprak iyonlarından hafif amfoterik davranışa sahip Neodimyum (Nd) [6,7], Samaryum (Sm) [8–10], Eu [11], ve Gadolinyum (Gd)'un [12] da donör olarak görev aldığı ve BT'nin dielektrik sabiti ile geçirgenliğini arttırmada, Curie geçiş sıcaklığını düşürmede aktif bir rol oynadığı bildirilmiştir. Ek olarak amfoterik davranış sergileyen ara bölge nadir toprak elementleri Dy [13–15], Holmiyum (Ho) [16] ve Erbiyum (Er) [17–19] ile daha az bulunan nadir toprak elementleri İtterbiyum (Yb) [18,20] ve Lutesyum (Lu) [21] (Ti bölgelerinde alıcı görevi üstlenen) iyonlarının BT seramiklerinde katkı malzemesi olarak kullanıldığı çok sayıda araştırma yürütülmektedir. Sonuç olarak, katkı ilavesi ile BT'nin elektriksel ve manyetik özelliklerinin uygulanan katkı miktarına, katkının kimyasal özelliklerine bağlı olarak gelecek vaat eden ve çevre dostu bir araştırma alanı olduğu bildirilmektedir [21,22].

Öte yandan basit oksitler, yalnızca elementin veya metalin normal değerinin izin verdiği miktarda oksijen atomu taşıyan oksitlerdir. İki basit oksit birleştirildiğinde karışık oksitler elde edilmektedir. İki basit oksitin bileşenleri aynı element veya farklı elementlerden olabilir. Ek olarak farklı elementler veya metallerin oksitleri birleştirildiğinde de karıştırılmış oksitler elde edilmektedir [23,24]. Örneğin ilmenit (FeTiO₃) demir oksit (FeO) ve titanyum oksit (TiO₂) karışımıdır [25]. Bir başka örnek olarak stronsiyum oksit (SrO) ve TiO₂ karışımı olan stronsiyum titanat (SrTiO₃) verilebilir [26]. Geniş bir

yelpazede kolay, basit ve ucuz bir üretim yöntemi olduğu için karıştırılmış oksit metodu oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, katkı malzemelerinin yapıda meydana getirdiği değişimleri tutarlı şekilde incelemek ve analiz etmek amacıyla her bir katkı malzemesi (Eu, Dy, Sb, Co ve Tb) eşit mol yüzdesi ile yapıya dahil edilerek katkılı BT tozları karıştırılmış oksit yöntemiyle nano ve mikron ölçekte başarılı bir şekilde üretilmiştir. BT yapısında katkı malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılan Eu, Dy ve Tb ile diğer katkı malzemeleri Co ve Sb'nin BT perovskit kafes yapısına etkisi, morfolojik özelliklerdeki değişimler, elektriksel özelliklerde meydana gelen modifikasyonlar ile manyetik özellikler her bir katkı malzemesi için karakterize edilmiş ve titizlikle incelenmiştir. Bununla birlikte, bahsedildiği üzere, nadir toprak elementleri ile doplamanın BT'nin elektriksel ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaya yönelik çok sayıda çalışma yürütülmüştür. Ancak bildiğimiz kadarıyla, bu katkı malzemeleri ile BT arasındaki sinerjinin bir arada değerlendirildiği ve en iyi uyumluluğu gösteren dopant malzemesinin araştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın en önemli amacı morfolojik, kimyasal, yapısal, elektriksel ve manyetik özellikler açısından en iyi dopant malzemesini belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen karakterizasyonlar neticesinde oda sıcaklığı civarında yüksek geçirgenliğe sahip ferroelektrik BT seramik tozları için Eu, Dy, Sb, Co ve Tb arasında en uygun katkı malzemesi tespit edilmiştir.

2. DENEYSEL METOT

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada, katkılı ve katkısız BT üretimi için kullanılan baryum asetat ($Ba(C_2H_3O_2)_2$), titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) ve katkı malzemelerinin (Eu, Dy, Sb, Co ve Tb) özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan materyallerin özellikleri.

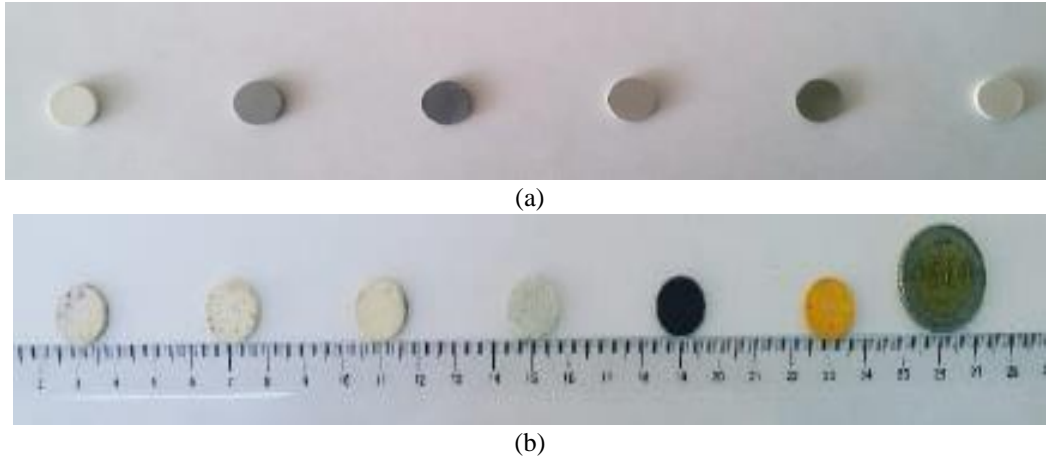
Malzeme	Saflık derecesi	Ürün kodu	Tedarikçi firma
Baryum asetat	$\geq\%99.9$	32305	Sigma-Aldrich
Titanyum(IV) izopropoksit	$\%97$	205273	Sigma-Aldrich
Eu	$\%99.9$	GF10519084	Aldrich
Dy	$\%99.9$	GF87801723	Aldrich
Sb	$\%99.999$	GF14918014	Aldrich
Co	$\geq\%99.9$	266647	Sigma-Aldrich
Tb	$\%99.9$	GF21766552	Aldrich

2.2. Katkılı ve Katkısız BT Seramiklerinin Üretimi

Uygun miktarları hesaplanan baryum asetat ($Ba(C_2H_3O_2)_2$) ve titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) hassas terazide tartıldıktan sonra toplam hacme uygun agat havana alınmış ve katı oksit karıştırma yöntemi ile 12 saatten az olmamak koşulu ile karıştırılmıştır. Daha sonra, her bir örnekteki katkı malzemesinin BT'nin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla $Ba_{1-x}TiEu_xTiO_3$, $Ba_{1-\frac{x}{2}}Ti_{1-\frac{x}{2}}Dy_xO_3$, $Ba_{1-x}TiSb_xO_3$, $BaTi_{1-x}Co_xO_3$, $Ba_{1-\frac{x}{2}}Ti_{1-\frac{x}{2}}Tb_xO_3$ ($x=0.1$) formülasyonları kullanılmış, katkılı numuneler ezilerek kırma ve karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanmıştır.

Elde edilen katkılı seramik tozlar (BT/Eu, BT/Dy, BT/Sb, BT/Co, BT/Tb) ile saf BT tozları hassas terazide birer gram tartılmış, hidrolik preste 7 tonluk kuvvetle 5 dakika boyunca preslenmiştir.

Akabinde örnekler soğuk izostatik preste 15 dakika boyunca 300 Bar basınç uygulanmıştır. Elde edilen örnekler Şekil 1a'da gösterilmiştir. Daha sonra 1200°C'lik fırında, hava atmosferinde, bir saat sinterleme işlemi gören örneklerin Şekil 1b'de sinterleme işleminden sonraki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. Preslenmiş numunelerin görüntüsü (her iki fotoğraf için de soldan sağa sırasıyla, saf BT, BT/Eu, BT/Dy, BT/Sb, BT/Co, BT/Tb); (a) Sinterleme işleminden önce, (b) Sinterleme işleminden sonra.

2.3. Malzemelerin Karakterizasyonları

Numunelerin faz tanımlaması ve kristal yapıları, 45 kV voltaj ve 44 mA akım değerleri ile çalışan ve Cu-K α model (1.5405 Å) Thermo Scientific ARL X-ışını difraktometresi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. XRD verileri 1°/dk hızında 0.02 derecelik adımlarla 20° \leq 2 θ \leq 60° aralığında kaydedilmiştir. Katkılı ve katkısız nano ölçekli BT seramik tozların SEM görüntüleri, 15 kV'lık voltajda çalışan Philips XL 30S FEG taramalı elektron mikroskobu yardımıyla elde edilmiştir. Tüm örneklerin yüzey kimyasını incelemek için, monokromatik Al-K α (1486.7 eV) X-ışını kaynağı ve 400 nm çaplı ışın boyutuna sahip K-Alpha ekipmanlı (Thermo Scientific) X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Altına (4f $_{7/2}$) göre kalibre edilen sistemin basıncı, veri toplama süresi boyunca 5x10 $^{-10}$ mbar'ın altında tutulmuştur. Genel taramanın XPS verileri, 150 eV'lik geçiş enerjisi kullanılarak 1 eV tarama hızı ile 250 ile 1220 eV arasında gerçekleştirilmiş, Shirley yöntemi yardımıyla değerlendirilmiştir. Ek olarak her numune için elemental tarama, tek bir noktadan 20 kez tekrarlanmıştır. Ayrıca pelet haline getirilmiş katkılı ve katkısız BT örneklerin kapasitans, empedans, reel dielektrik katsayısı ve iletkenlik değerleri yüksek çözünürlüklü dielektrik analiz cihazı Novo Control, Alpha-N kullanılarak 10 $^{-1}$ Hz ila 10 7 Hz aralığında frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ek olarak ölçümler sırasında, numunelere 3 Vrms AC voltaları uygulanmıştır. Manyetik özellikler ise oda sıcaklığında, titreşimli manyetometre (VSM, Lakeshore 736, 7400 Serisi) ile maksimum 1000 Gauss alanda tespit edilmiştir. Elde edilen histeresis döngülerinden doygunluk mıknatıslılığı (Ms) ve artık mıknatıslanım (kalıcı manyetiklik) (Hc) belirlenmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Saf halde ve sabit bir mol oranında farklı katkı malzemeleri ile üretimi gerçekleştirilen BT seramik tozlarının SEM karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinde katkısız BT'nin, katkılılandırıldıktan sonra genel olarak tane boyutunun azaldığı sonucuna varılabilir (Şekil 2). Önceki çalışmalar [11,27–29] ile büyük bir uyum içerisinde olan bu sonuç, ortalama tane boyutu hesabıyla da desteklenmiştir. Image J programı kullanılarak, 50 farklı yerden alınan ölçüm ile hesaplanan ortalama tane boyutu Çizelge 2'de gösterilmiştir. Tane boyutu ölçümlerinde hesaplanan standart sapmanın her bir numune için ortalama tane boyutuna yakın değerlerde elde edilmesi, yoğun malzeme için gerekli olan farklı boyutlara sahip tozların elde edildiğini doğrulamaktadır.

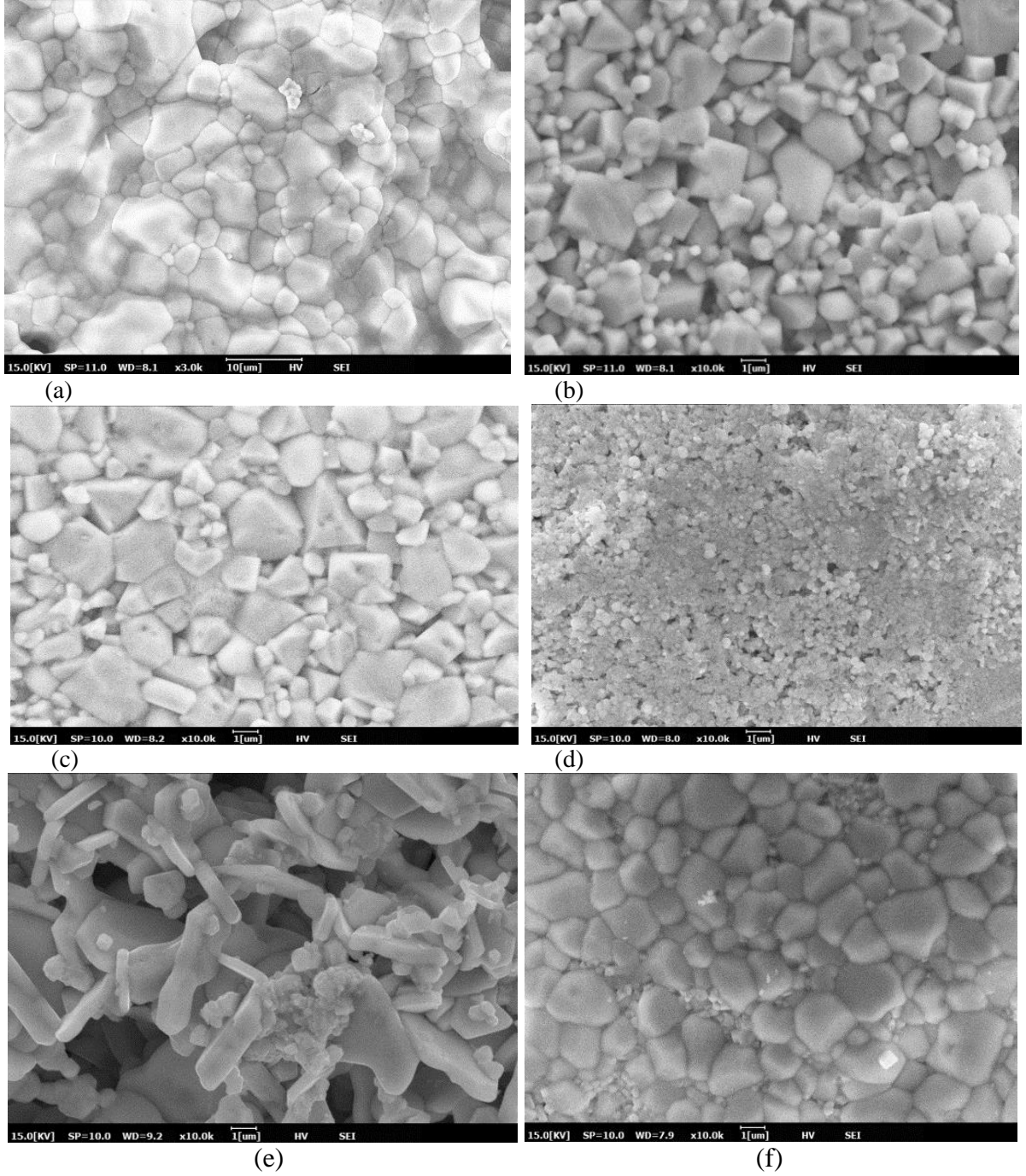
Çizelge 2. Katkısız ve katkılı BT seramik tozlarının ortalama çapları.

Numune	Çap (\pm) (μm)
BT	3.83 ± 1.921
BT/Eu	0.90 ± 0.454
BT/Dy	1.04 ± 0.610
BT/Sb	0.307 ± 0.112
BT/Co	0.946 ± 0.628
BT/Tb	0.988 ± 0.631

Eu katkısı ile ortalama tane boyutu önemli ölçüde azalmış, $3.83 \mu\text{m}$ 'dan $0.90 \mu\text{m}$ 'ye düşmüştür. (Çizelge 2). Tüm katkılılandırılmış numuneler içerisinde en yüksek tane boyutları sırasıyla BT/Dy ($1.04 \mu\text{m}$) ve BT/Tb ($0.988 \mu\text{m}$) örneklerinde elde edilmiştir. Bunun nedeni Dy ve Tb'nin perovskit kristal kafesinin hem A hem B bölgelerinde ikame edilmesi olarak açıklanabilir (Çizelge 3). BaTiO_3 perovskit kristal kafesi TiO_6 oktahedronlardan oluşmaktadır ve Ba iyonları TiO_6 iskeletinin geçiş boşluğunda bulunmaktadır. Sahip olduğu bu kristal kafes yapı nedeniyle BT'nin Ba (A) alanlarında herhangi bir doping iyonunun ikame edilmesinin perovskit kristal kafeste bir büzölmeye yol açacağı, Ti (B) alanlarında ikame edilmesinin ise kafes genişlemesine neden olacağı önceki çalışmalarda bildirilmiştir [30]. Bu çalışmada, en düşük iyonik yarıçapa sahip olan ancak B bölgede ikame edilen Co dopantı içeren BT/Co örneği ($0.946 \mu\text{m}$) yerine, en düşük tane boyutu A bölgede ikame edilen Sb dopantıyla ($0.307 \mu\text{m}$) sağlanmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 3. Kullanılan iyonların yarıçapları ve BT kafesindeki yerleşimi.

İyon	İyonik yarıçap (nm)	BT kafesinde ikame edildiği bölge
Eu^{+2}	0.112	A
Dy^{+3}	0.117	A ve B
Sb^{+3}	0.076	A
Co^{+2}	0.063	B
Tb^{+3}	0.092	A ve B



Şekil 2. Katkısız ve katkılı BT'nin SEM görüntüleri; (a) BT(saf), (b) BT/Eu, (c) BT/Dy, (d) BT/Sb, (e) BT/Co, (f) BT/Tb.

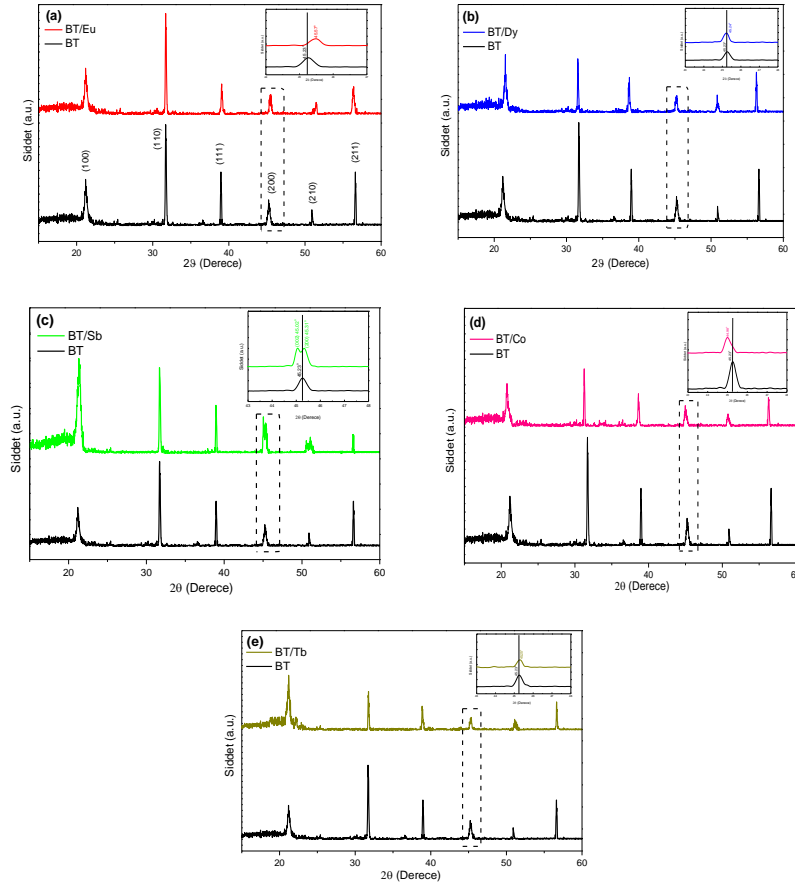
1200°C'de sinterleme işlemi görmüş katkısız BT, BT/Eu, BT/Dy, BT/Sb, BT/Co, BT/Tb numunelerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'de gösterilen siyah grafikte, BT perovskit kübik yapısına karşılık gelen 22.15°, 31.49°, 38.79°, 45.23°, 50.79°, 56.09° 2θ açı değerleri (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1) düzlemlerindeki pikler ile karakterize edilmiştir (JCPDS No. 31-0174). Ek olarak tüm XRD desenlerinde (Şekil 3) herhangi bir ikincil faz bulunamamıştır. Ayrıca Çizelge 4'de, Maud 2.79 V yazılımı yardımıyla ve Rietveld arıtımı ile araştırılan, katkısız ve katkılı BT örneklerinin kristal kafes parametresi ve özellikleri gösterilmiştir. Kristalit boyutları, Debye-Scherrer formülü ($D\beta\cos\theta = k\lambda Cu$) kullanılarak (200) düzleminde hesaplanmıştır. Formülde, θ pik açısı, $k = 0.94$, $\lambda Cu = 0.15406$ nm, D kristalit boyutu (nm), β ise pikin maksimum yarı noktasındaki tam genişliktir [31].

Şekil 3a'da BT/Eu(kırmızı) ve katkısız BT(siyah) XRD kırınım desenleri gösterilmiştir. Siyah grafikte belirtilen $2\theta=45.23^\circ$ tepe noktası (2 0 0), Eu doplaması ile $2\theta=45.57^\circ$ 'ye doğru belirgin bir açı kaymasına sahiptir (Çizelge 4). Sözü edilen açı kayması Eu iyonunun eklenmesiyle perovskit BT kafesin daralması olarak anlaşılabilir (Şekil 3a, içerdeki şekil). Ayrıca, havada sinterleme işlemi gördüğü takdirde, BT perovskit kristal kafeste 0.112 nm iyonik yarıçapa sahip Eu^{+3} 'ün 0.135 nm iyonik yarıçaplı Ba^{+2} alanlarında ikame edildiği bilinmektedir (Çizelge 3) [11,28]. Böylece Eu ikamesi, katkısız BT'nin birim hücre hacminin 64.93 Å³'ten 63.26 Å³'e düşmesine yol açmıştır (Çizelge 4). Öte yandan Dy (Şekil 3b) ve Tb (Şekil 3e) doplamaları ile elde edilen örneklerin XRD desenlerinde, $2\theta=45.23^\circ$ tepe noktası BT/Eu numunesine benzer netlikte açılara sahip değildir. Ek olarak diğer katkılılandırılmış örnekler ile kıyaslandığında en yüksek kristalit boyutları sırasıyla BT/Dy ve BT/Tb örneklerinde elde edilmiştir (Çizelge 4). Bunun nedeni Dy ve Tb'nin perovskit kristal kafesin hem A hem B bölgelerinde ikame edilmesi olarak açıklanabilir (Çizelge 3)[32,33]. Örneğin, Dy^{+3} (0.117 nm), A bölgesi (0.134 nm) için daha küçük bir iyonik yarıçapa sahiptir ve kafes daralmasına yol açabilir. Dy^{+3} iyonlarının B bölgede (0.068 nm) ikame edilmesi durumunda ise kristal kafesin genişlemesi söz konusu olabilmektedir [34]. Bu çalışmada muhtemelen Dy'nin kristal kafes içerisinde A ve B bölgelerine random yerleşmesi ile ilişkili olarak Dy ilavesinin BT kristal kafeste belirgin olmayan bir değişikliğe yol açtığı söylenebilir (Çizelge 4). BT/Tb (Şekil 3e) örneğinde ise durum biraz daha karmaşıktır. Bileşiklerde Tb, Tb^{+3} veya yarı dolu bir 4f kabuğu ile metastabil Tb^{+4} olarak mevcut olabilir. Tb^{+3} (0.0923 nm) 'e göre daha küçük iyonik boyuttaki Tb^{+4} (0.076 nm) 'ün B bölgede ikame edildiği düşünülmüş olsa da, çoğu araştırmacı perovskit kristal yapının hem A hem B bölgesine Tb'nin üç değerlik alarak dahil edildiği konusunda hemfikirlerdir [33]. Bu nedenle bu çalışmada da Tb^{+3} (0.0923 nm) 'ün hem Ti^{+4} hem Ba^{+2} bölgelerinde kısmi olarak ikame edildiği öne sürülebilir (Çizelge 3). Böylece, BT/Tb örneğinde BT numunesine kıyasla kristalit boyutunda çok az bir değişiklik gözlenmiş, katkılılandırılan diğer numunelere kıyasla en yüksek kristalit boyutu ve kafes hacmi değerlerinden biri BT/Tb örneğinde elde edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Numuneler kristal kafes parametreleri ve özellikleri.

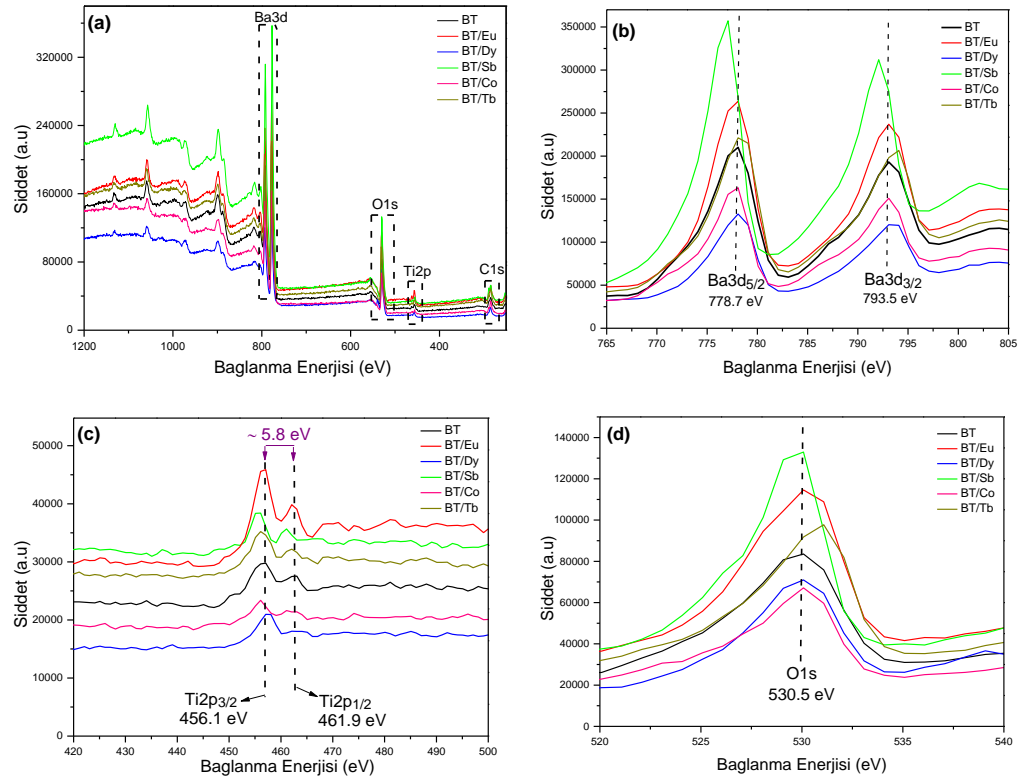
Malzeme	a (Å)	Kristalit boyutu (Å)	(200) düzleminde 2θ açısı	Birim hücrenin hacmi (Å ³)
BT	4.02	378	45.23	64.96
BT/Eu	3.98	223	45.57	63.26
BT/Dy	4.00	281	45.24	64
BT/Sb	3.97	185	45.31	62.79
BT/Co	3.99	256	44.98	63.99
BT/Tb	4.01	278	45.25	64.61

Şekil 3e'deki fosforlu yeşil ile gösterilen kırınım deseninde $2\theta=45.23^\circ$ bulunan tepe noktasının Sb katkısı ile bölündüğü gözlenmiştir. Yeni yansımalar veya kırınım deseninde meydana gelen bölünmeler BT perovskit yapısındaki simetri değişimini göstermektedir [3]. Yapıya Sb'nin eklenmesi BT kafesindeki iyon paketlenmesinde düzensizliklerin görülmesine ve böylece BT kristal kafeste simetri değişikliğe neden olmuştur. Ayrıca, en küçük kristalit boyutu, Sb^{+3} ile katkılandırılmış BT/SB numunesinde elde edilmiştir. İyonik yarıçapı 0.076 nm olan üç değerlikli Sb iyonları (Çizelge 3), 0.065 nm iyonik yarıçapa sahip Ti^{+4} iyonları yerine 0.135 nm iyonik yarıçaplı Ba^{+2} 'nin alanlarında ikame etme eğilimindedir [28]. Ba ve Sb arasındaki önemli iyonik yarıçap farkı, kristalit boyutu ve birim hücre hacmindeki azalmayı açıklamaktadır (Çizelge 4). Öte yandan havada sinterleme işlemi neticesinde 0.063 nm iyonik yarıçapa sahip Co^{+3} 'ün Ti bölgelerindeki ikamesi [35], BT numunesinin birim hücre hacmini 63.99 \AA^3 'e düşürmüştür (Çizelge 4). Ek olarak Co ikamesinin BT yapısı üzerindeki etkisi, kübik kafesinin karakteristiği olan (2 0 0) düzlemindeki yansımayı $2\theta = 44.98^\circ$ 'e kaydırması olarak gözlenmiştir (Şekil 3d, küçük şekil).



Şekil 3. Katkısız ve katkılı BT seramik tozlarına ait XRD kırınım desenleri; (a)BT(siyah) ve BT/Eu(kırmızı), (b) BT ve BT/Dy (mavi), (c) BT ve BT/Sb(fosforlu yeşil), (d) BT ve BT/Co (pembe), (e) BT ve BT/Tb(koyu sarı).

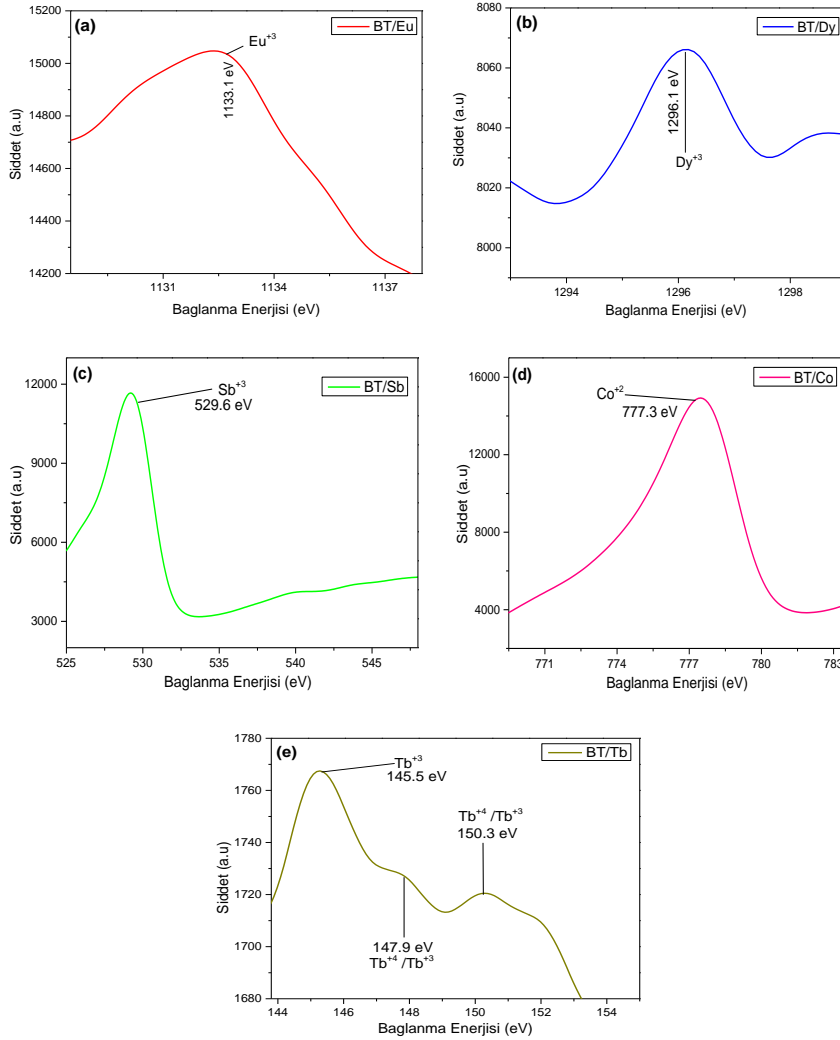
Şekil 4’de katkılı ve katkısız BT numunelerinin XPS genel ve elemental spektrumları gösterilmiştir. Genel spektrumda (Şekil 4a), Ba, Ti ve O elementlerinin yanı sıra safsızlık olarak bulunan karbon açıkça görülmektedir. Kontaminasyondan kaynaklanan karbonun, C1s, bağlanma enerjisi 283.7 eV’de tespit edilmiştir. Ek olarak Ba3d_{5/2} ve Ba3d_{3/2} ‘nin bağ enerjileri sırasıyla 778.7 eV ve 793.5 eV olarak ölçülmüştür ve bu değerler Ba’nın standart değerleri ile uyumludur [36]. Öte yandan, O1s pik değeri önceki çalışmalar [37,38] ile tutarlı olarak 530.5 eV’de gözlenmiştir ve stokiometrik olmayan oksitlerde kimyasal olarak emilen oksijen nedeniyle oksijen boşluklarında adsorbe edilen O₂ durumuna atfedilebilir. Ayrıca, genellikle perovskitler ve TiO₂ için bildirilen bağlanma enerjileri [37–39] ile tutarlı olarak, Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} için bağ enerjileri sırasıyla 456.1 eV ve 461.9 eV’de ölçülmüştür. Ti2p pikleri arasındaki fark yaklaşık 5.8 eV’dir ve standart değerlerle yüksek bir tutarlılık içerisinde [40].



Şekil 4. Katkılı ve katkısız BT örneklerinin XPS spektrumları; (a) Genel Xps spektrumu, (b) Ba3d elemental spektrum, (c) Ti2p elemental spektrum, (d) O1s elemental spektrum.

Katkısız BT ile kıyaslandığında BT/Eu örneğine ait Ba3d (Şekil 4b), Ti2p (Şekil 4c) ve O1s (Şekil 4d) elemental spektrumların tepe şiddet değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Eu ikamesinin, Ba3d ve Ti2p pik zirvelerinde küçük kaymalara neden olduğu düşünülebilir. Buna ek olarak Ti2p_{3/2} (456.1 eV) ve Ti2p_{1/2} (462 eV) orbital-spin bağlanma enerjileri arasındaki fark yaklaşık 5.8 eV olarak korunmuştur. Ayrıca Şekil 5a’da BT/Eu örneğine ait Eu3d XPS elemental spektrumu gösterilmiştir. 1133.1 eV bağlanma enerjisinde gözlemlenen Eu⁺³ tespit edilmiştir. Bağlanma enerjisindeki pikin Eu⁺³ oksidasyon durumu ile ilişkili olduğu diğer yazarlar tarafından önceki çalışmalarda bildirilmiştir [41–

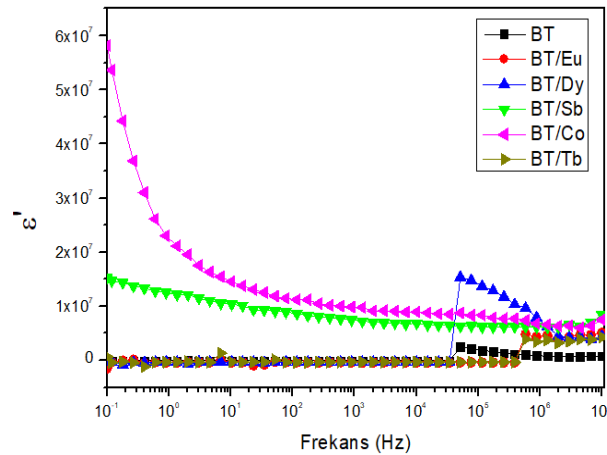
43]. BT/Eu örneğinin XPS spektrumundan elde edilen sonuçlar Ba, Ti, Eu ve O değerliklerinin sırasıyla +2, +4, +3 ve -2 olduğunu doğrulamıştır. BT/Dy örneğinde ise katkısız BT³'ye ait Ba3d_{5/2} (778.7 eV) ve Ba3d_{3/2} (793.5 eV) zirvelerinin şiddet değerleri nispeten azalmış ve zirvelerde kaymalar gözlenmiştir (Şekil 4b). BT/Dy numunesi Ba3d (777.8 eV, 794.1 eV) ve Ti2p (457.1 eV, 462.1 eV) grafiklerinde diğer numunelere nazaran en düşük zirve yoğunlukları sergilemiştir. +2 /+3 ve +3/+4 valans yüklerinin sırasıyla Ba3d ve Ti2p'de hibritlendiği iyi bilinmektedir. Eklenen Dy iyonları nedeniyle zirveler değişmiş ve farklı valans yüküne sahip olan iç tepe noktalarının ayrılmasına neden olmuştur. Böylece tüm piklerin yoğunluğu azalmış ve Ba3d ve Ti2p'de pik kayması meydana gelmiştir[44]. Ek olarak Dy3d elemental XPS spektrumunda (Şekil 5b) gösterilen Dy⁺³ elektronik durumu, 1296.1 eV bağlanma enerjisinde tespit edilmiş olup Dy⁺³'nin oksidasyonu ile ilişkisi araştırmalar neticesinde doğrulanmıştır [45,46].



Şekil 5. Katkılı numunelerin elemental XPS spektrumları; (a)Eu3d, (b)Dy3d, (c) Sb3d, (d) Co2p, (e) Tb4d.

Şekil 5c’de, BT/Sb örneklerine ait Sb3d elemental spektrumu gösterilmiştir. Önceki çalışmalarda Sb^{+3} ’ün baskın olduğu Sb^{+3} ve Sb^{+5} olmak üzere iki farklı oksidasyon durumunun varlık gösterdiği ileri sürülmüştür. Her iki bileşen arasındaki bağlanma enerjisi farkı $0,6 \pm 0,7$ eV olarak bildirilmiştir [47]. Düşük doplama miktarları için +5 değerlikli Sb ön plana çıkarken, Sb içeriğinin artışı ile birlikte Sb_2O_3 ve Sb_2O_5 fazlarında yüksek konsantrasyonlarda görülen Sb^{+3} bileşeni daha önemli hale gelmektedir. Burada 529.6 eV bağlanma enerjisinde Sb^{+3} iyonları görülmekle birlikte, 529.32 eV’de tespit edilen O1s zirveleri ile çakışma söz konusudur. Bu durum, Şekil 4d’de gösterilen O1s elemental spektrumunda, Sb^{+3} iyonlarının katkısız BT örneklerine nazaran sahip olduğu yüksek yoğunluğu açıklamaktadır.

BT/Co numunesine ait Co2p elemental XPS spektrumu Şekil 5d’de gösterilmiştir. Co^{+2} iyonunun bağlanma enerjisi 777.3 eV’de tespit edilmiştir. Öte yandan Şekil 4b’de BT/Co numunesinin $Ba3d_{5/2}$ zirvesinde gözlenen iki tepe noktası $Co2p_3$ ve $Ba3d_3$ ’e ait olarak bulunmuştur. Sırasıyla 777.3 eV ve 777.4 eV bağlanma enerjilerine sahip Co^{+2} iyonu ile Ba^{+2} iyonu spektrumunda birbiri ile iç içe geçmiş şekildedir. Bu zirveleri birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için Co^{+2} ve Ba^{+2} bağlanma enerjisi bölgesindeki XPS spektrumlarında bulunan elektronik durumlar, ‘‘X-ışını Fotoelektron Spektroskopisinin El Kitabı’’ [40] ile kontrol edilmiş ve doğruluğu teyit edilmiştir. Ayrıca BT/Tb örneğininin Tb4d elemental XPS spektrumu Şekil5e’de gösterilmiştir. Tb4d elektronik düzeyi genellikle çoklu yapıda +3/+4 şekilde görülmektedir. Tb4s’in bir göstergesi olarak 155 eV bağlanma enerjisi beklenmekte iken, Tb^{+3} için yaklaşık 153, 150 ve 147 eV bağlanma enerjileri gözlenmektedir [48]. Bu bilgilere dayanarak Tb’nin üç değerlikli olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir. Şekil 5e’de BT/Tb örneğininin Tb4d spektrumunda 145.5 eV’de bulunan zirvenin Tb^{+3} yapısı ile ilişkili olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, 147.9 ve 150.3 eV’deki iki ara tepe noktası kesin olarak ayırt edilememektedir, çünkü her bir tepe noktası Tb^{+4} ve Tb^{+3} çizgilerinin üst üste binmesiyle oluşmaktadır. Ancak metastabil ve kararlı oksidasyon durumu olan Tb^{+4} ’ün yerine Tb’nin üç değerlik olarak yapıdaki ikamesi, Şekil 4c’deki Ti2p spektrumundaki değişiklik ile teyit edilmiştir. Katkısız BT için $Ti2p_{3/2}$ ve $Ti2p_{1/2}$ orbital-spin bağlanma enerjileri 456.1 eV ve 461.9 eV olup, BT/Tb numunesinde bu değerler sırasıyla 455.4 eV ve 460.8 eV’ye düşmüştür.



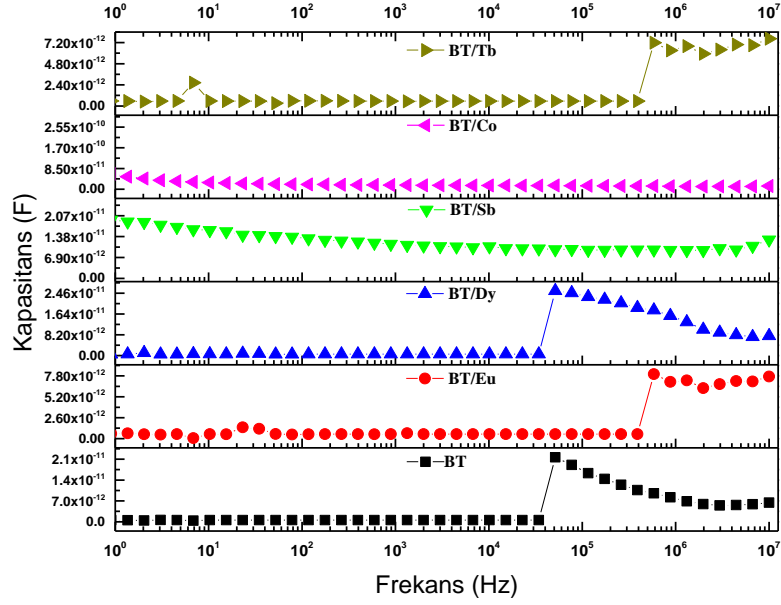
Şekil 6. Katkılı ve katkısız BT seramik tozlarının dielektrik sabiti-frekans grafiği; katkısız BT (siyah); BT/Eu (kırmızı); BT/Dy (mavi); BT/Sb (fosforlu yeşil); BT/Co (pembe); BT/Tb (koyu sarı).

Daha önceki çalışmalarda, BT seramik tozlarında tane büyüklüğünün mikro ölçeğe indirgenmesiyle, ferroelektrik fazın dielektrik sabitinin ilk önce arttığı ve sonra azaldığı bildirilmiştir [49–51]. Ayrıca 0.8-1 μm tane büyüklüğü civarında maksimum dielektrik sabiti elde edilmektedir [50]. Bu çalışma kapsamında elde edilen katkısız BT tozlarının ortalama tane boyutunun 3.83 μm olarak ölçüldüğü Çizelge 2’de belirtilmiştir. Ek olarak Katkısız BT tozlarının 10^7 Hz değerine karşılık gelen dielektrik sabiti 834,830 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5). Katkı ilavesi ile tane boyutunun azalması (Çizelge 2), buna bağlı olarak dielektrik sabitindeki artış (Çizelge 5) dielektrik sabiti-frekans grafiğinde (Şekil 6) açıkça görülmektedir. Farklı nadir toprak elementleri (Eu, Dy, Tb), ve diğer elementler (Co ve Sb) ile katkılandırma BT’nin dielektrik özellikleri üzerinde kritik bir rol oynamaktadır. Eu katkılı BT (kırmızı) ve Tb katkılı BT (koyu sarı) grafiklerinde 10^6 Hz ve 10^7 Hz arasında katkısız BT grafiği (siyah) ile karşılaştırıldığında dielektrik sabitinin belirgin şekilde artış gösterdiği ve 10^7 Hz frekansına karşılık gelen dielektrik sabitlerinin sırasıyla 5,089,900 ile 4,307,600 değerlerine ulaştığı (Çizelge 5) tespit edilmiştir. BT/Dy grafiğine (mavi) bakıldığı zaman ise katkısız BT (siyah) grafiğinden çok daha büyük dielektrik sabitine (4,436,500) sahip olduğu 10^7 Hz frekans değerinde belirgin şekilde görülmektedir. Nadir toprak elementleri katkısı ile dielektrik sabitindeki artış, katkı malzemelerinin BT perovskit kafesi içinde ikame edilmesi sonucu ile uyumludur. Dielektrik sabitlerindeki en yüksek artış ise Sb ve Co katkılı BT seramik tozlarının grafiklerinde görülmektedir. Şekil 6’da BT/Sb (fosforlu yeşil) grafiği ile BT/Co grafiği (pembe), Sb ve Co’nun saf BT’nin (siyah) elektriksel özellikleri üzerindeki modifikasyonunu açıkça ortaya koymaktadır. Çizelge 5’de gösterilen 10^7 Hz değerine karşılık gelen dielektrik sabitleri Co ve Sb katkı malzemeleri için sırasıyla 7,518,200 ile 8,387,100 değerleridir. Belirgin şekilde görülen dielektrik sabitlerindeki artış, Sb’nin ve Co’nun BT kristal yapısında neden olduğu değişim ile açıklanabilir.

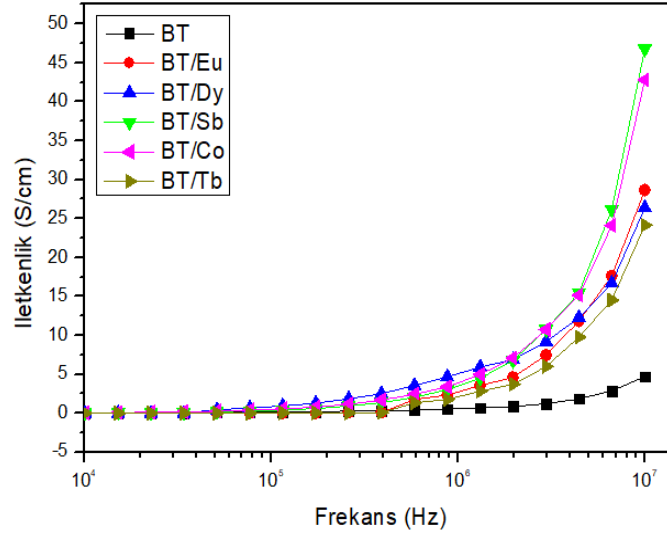
Çizelge 5. Katkılı ve katkısız BT örneklerinin 10^7 Hz değerine karşılık gelen dielektrik sabitleri.

Malzeme	Dielektrik sabiti
BT	834,830
BT/Eu	5,089,900
BT/Dy	4,436,500
BT/Sb	8,387,100
BT/Co	7,518,200
BT/Tb	4,307,600

Ayrıca katkılı ve katkısız BT seramik tozların frekansa bağlı kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7’de özellikle yüksek frekans aralığında kapasitans değişiminin az olması bir başka deyişle lineer grafiklerin elde edilmesi iyi kapasitif özelliklere sahip katkılı ve katkısız BT’lerin elde edildiğini göstermektedir. Öte yandan tüm numunelerin oda sıcaklığında yapılan ölçümlerinde, Şekil 8’de görüleceği üzere, katkısız BT’nin (siyah), katkı malzemesine bağlı olarak iletkenliğinde artış görülmüştür. En yüksek iletkenlik artışı 46.817 S/cm değerine ulaşan BT/Sb örneğinde (fosforlu yeşil) gözlenirken, en düşük artış 24.123 S/cm değeri ile BT/Tb (koyu sarı) numunesine ait grafikte gözlenmiştir.



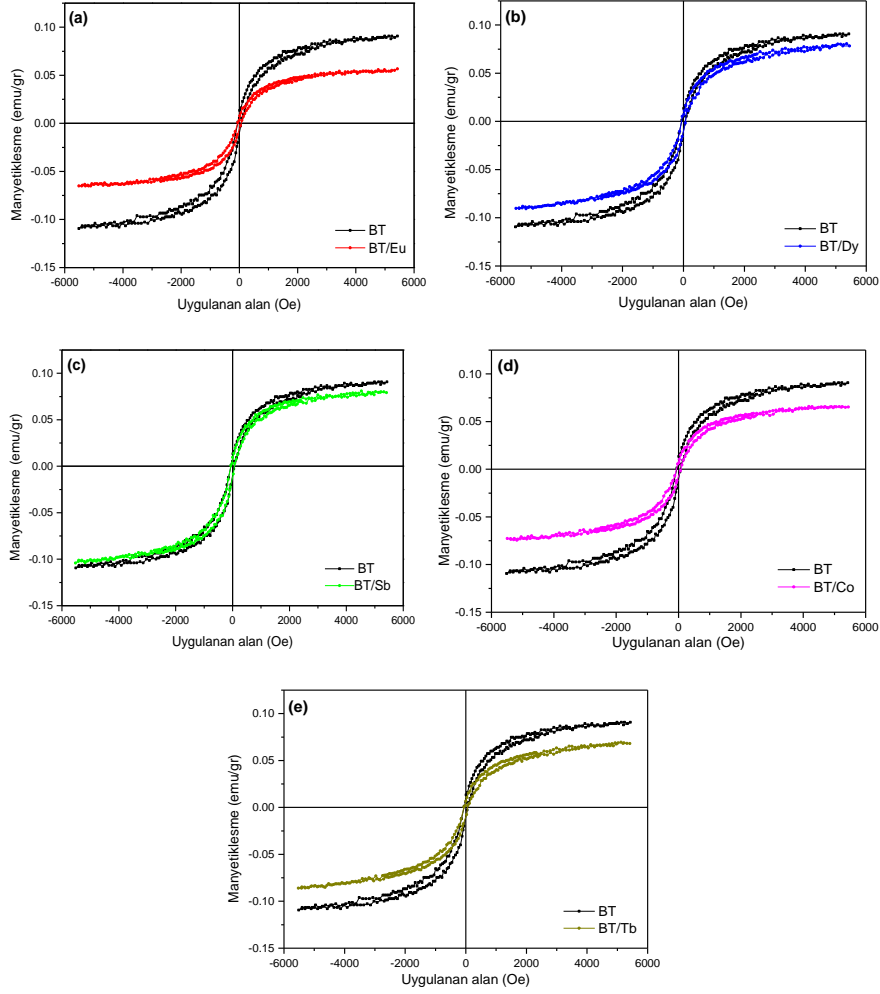
Şekil 7. Katkılı ve katkısız BT seramik tozlarının kapasitans-frekans grafiği; katkısız BT (siyah); BT/Eu (kırmızı); BT/Dy (mavi); BT/Sb (fosforlu yeşil); BT/Co (pembe); BT/Tb (koyu sarı).



Şekil 8. Katkılı ve katkısız BT seramik tozlarının iletkenlik-frekans grafiği; katkısız BT (siyah); BT/Eu (kırmızı); BT/Dy (mavi); BT/Sb (fosforlu yeşil); BT/Co (pembe); BT/Tb (koyu sarı).

Farklı doplama malzemelerinin her biri için oda sıcaklığında uygulanan alana bağlı manyetikleşme (mıknatıslanma) ölçümleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Her bir grafikte katkısız BT tozlarının (siyah) histerezis döngüsü belirtilmiştir. Düşük bir zorlayıcı alan etkisiyle katkısız BT tozlarına ait

domainlerin kolaylıkla yönlendirilerek polarizasyon oluşturabileceği anlaşılmaktadır. Ek olarak farklı katkı malzemeleri ile S şeklinde histeresis çevrimlerinin gözlenmesi katkılanmış BT seramik tozlarında ferromanyetik davranışların tezahürüdür.



Şekil 9. Katkılı ve katkısız BT numunelerinin histeresis çevrimleri; (a) BT (siyah) ile BT/Eu (kırmızı), (b) BT (siyah) ile BT/Dy (mavi), (c) BT (siyah) ile BT/Sb (fosforlu yeşil), (d) BT (siyah) ile BT/Co (pembe), (e) BT (siyah) ile BT/Tb (koyu sarı).

Bu çalışmada tüm katkılandırma işlemleri için kullanılan katkı malzemelerinin oranı ve üretim yöntemi aynı olduğundan, manyetik özelliklerde meydana gelen değişiklikler kullanılan katkı malzemelerinin özellikleri düşünülerek değerlendirilmelidir. Katkısız ve katkılı tüm numuneler için dikkate değer bir ferromanyetik davranış görülse de (Şekil 9), M_s değerleri önemli ölçüde değişiklik göstermiştir. Örneğin, katkısız BT'nin M_s değeri 0.09067 emu/gr'den, Eu katkısından sonra 0.05659 emu/gr değerine düşmüştür. Eu iyonlarının BT perovskit kafesin A bölgelerindeki ikamesi ile M_s 'de net bir azalmaya yol açan spin düzenlemesinin değişmiş olduğu düşünülebilir. BT/Eu numunesine

benzer şekilde BT/Dy ve BT/Tb numunelerinde, nadir toprak iyonlarının manyetik momentlerinin lokalize olmuş 4f elektronlarına bağlı olması [33], katkısız BT'ye kıyasla daha düşük Ms değerlerine neden olmuştur. A ve B bölgelerde ikame edilen Dy (Şekil 9b) ve Tb (Şekil 9e) katkılı BT numunelerinde, 0.07831 emu/gr ve 0.06810 emu/gr Ms değerleri elde edilmiştir. Şekil 9d'de ise Co katkısının önceki çalışmalara benzer şekilde BT'nin (siyah grafik) manyetik momentini düşürdüğü açıkça görülmektedir. Ms değeri BT/Co numunesi için 0.06523 emu/gr olarak kaydedilmiştir. Co atomunun BT yapısında B bölgesinde ikame edilmesi ile (Çizelge 3), komşu Ti ve Co atomları oksijen boşluklarından uzaklaşmakta, tüm mesafeler katkısız BT kristalindeki bağ uzunluklarından daha fazla değerlere ulaşmaktadır. Oksijen boşluğunun meydana gelmesi nedeniyle Co katkılı BT (pembe) katkısız BT'ye (siyah) kıyasla daha düşük manyetik momente sahiptir [52]. En az net mıknatıslık değişiminin elde edildiği BT/Sb örneğinde ise Ms değeri 0.07922 emu/gr olarak elde edilmiştir. Burada, en iyi ferromanyetik davranış, en uygun Sb ikamesi nedeniyle spiral spin modülasyonunun ikame kaynaklı baskılanmasına atfedilebilir.

4. SONUÇ

Sahip olduğu üstün ferromanyetik özellikler ve yüksek dielektrik katsayısı nedeniyle son yıllarda son derece dikkat çekici bir malzeme olan BT'nin nanometrik ve mikron ölçekte üretimi, elektronik aygıtların tasarımında ve minyatürizasyonunda kritik bir rol oynamaktadır. BT'nin manyetik ve elektriksel özelliklerinin modifikasyonunda nadir toprak elementleri ile doplama yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışma kapsamında Eu, Dy, Sb, Co ve Tb katkı malzemeleri kullanılarak oda sıcaklığında ferromanyetik özelliğinin korunarak elektriksel iletkenliğin geliştirildiği katkılı BT seramik tozlarının karıştırılmış oksit yöntemi ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda her bir katkı malzemesinin mol yüzdesi eşit tutularak, katkı malzemesinin BT yapısındaki elektriksel, morfolojik, manyetik etkisi araştırılmıştır. Elde edilen tozların SEM karakterizasyonlarında katkı malzemesinin genel olarak tane boyutunu küçülttüğü ortalama tane boyutu hesaplarından anlaşılmıştır. En yüksek tane boyutu değişimi Sb katkısı ile edilmiştir ve ortalama tane boyutu 3.83 μm 'dan (katkısız BT), $0.307 \pm 0.112 \mu\text{m}$ 'ye kadar düşmüştür. Öte yandan XRD karakterizasyonlarında 22.15° , 31.49° , 38.79° , 45.23° , 50.79° , 56.09° 2θ açısı değerleri (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1) düzlemlerindeki piklere karşılık gelmiş, yapılan araştırmalar sonucu katkılı ve katkısız her bir numune için BT perovskit kübik yapısı elde edildiği ortaya çıkmıştır. Ek olarak XRD deseninde herhangi bir ikincil faz tespit edilmemiştir. Elektriksel ölçümler sonucu yüksek frekans aralığında (10^6 Hz ve 10^7 Hz), dielektrik sabiti her bir katkı malzemesi için katkısız BT'ye kıyasla artmış olup, en yüksek değer 8,387,100 ile BT/Sb örneklerinde görülmüştür. Frekansa bağlı kapasitans ölçümlerinde ise, yüksek frekanslarda stabil bir grafik elde edilmesi, saf BT'nin kapasitif özelliklerinin korunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca frekansa bağlı iletkenlik özelliği incelenmiş, tüm katkı malzemelerinin oda sıcaklığında yalıtkan davranış gösteren BT'nin iletkenlik özelliğini geliştirdiği gözlenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri 46.817 S/cm ile BT/Sb numunesinden elde edilmiştir. Ek olarak oda sıcaklığında uygulanan alan- manyetikleşme ölçümleri gerçekleştirilmiş, her bir katkı ilavesi ile elde edilen histerezis çevrimleri S şeklinde gözlenmiştir. Katkılanmış BT seramik numunelerin ferromanyetik özelliğinin korunduğu bu şekilde ispat edilmiştir. Sonuç olarak beş farklı katkı malzemesi ile katkılanmış BT seramik numunelerde morfolojik, elektriksel ve manyetik performans açısından en etkin katkı malzemesi Sb olarak belirlenmiştir. İleriki çalışmalar, Sb katkısının BT içindeki mol yüzdesini arttırarak optimizasyonunu, Sb katkılı BT seramik numunelerin elektronik aygıtlara entegrasyonunu, kapasitör olarak kullanımının araştırılmasını kapsayabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi BAP ofisi (Proje No: 2017-62) tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Yazarlar, katkılarından ötürü DPU-BAP 2017-62 nolu proje ekibine ve Musa AKMAN'a, bu araştırmanın gerçekleştirildiği Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzeme Üretim ve Uygulama Merkezi'ne (EMUM) ve sağladığı destek için EMUM çalışanları ile Çağlar ÖZER'e minnettardır.

KAYNAKÇA

- [1] Jiang, B., Iocozzia, J., Zhao, L., Zhang, H., Harn, Y.-W., Chen, Y., Lin, Z., (2019), Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties, *Chemical Society Reviews*, 48 (4), 1194–1228.
- [2] Ashwini, L.S., Sridhar, R., Bellad, S.S., (2017), Dielectric and magnetoelectric properties of Li-Mg ferrite: Barium titanate composites, *Materials Chemistry and Physics*, 200, 136–145.
- [3] Petrović, M.M.V., Bobić, J.D., Banys, J., Stojanović, B.D., (2013), Electrical properties of antimony doped barium titanate ceramics, *Materials Research Bulletin*, 48 (10), 3766–3772.
- [4] Morrison, F.D., Sinclair, D.C., West, A.R., (2001), Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (3), 531–538.
- [5] Lu, D., Toda, M., and Sugano, M., (2006), High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (10), 3112–3123.
- [6] Rejab, N.A., Sreekantan, S., Razak, K.A., Ahmad, Z.A., (2011), Structural characteristics and dielectric properties of neodymium doped barium titanate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22 (2), 167–173.
- [7] Sun, Q., Gu, Q., Zhu, K., Jin, R., Liu, J., Wang, J., Qiu, J., (2017), Crystalline structure, defect chemistry and room temperature colossal permittivity of Nd-doped barium titanate, *Scientific Reports*, 7, 42274.
- [8] Petrović, M.M.V., Grigalaitis, R., Ilic, N., Bobić, J.D., Dzunuzovic, A., Banys, J., Stojanović, B.D., (2017), Interdependence between structure and electrical characteristics in Sm-doped barium titanate, *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 959–968.
- [9] Ganguly, M., Rout, S.K., Woo, W.S., Ahn, C.W., Kim, I.W., (2013), Characterization of A-site deficient samarium doped barium titanate, *Physica B: Condensed Matter*, 411, 26–34.
- [10] Cai, W., Fu, C., Gao, J., Deng, X., Chen, G., Lin, Z., (2012), Effect of samarium on the microstructure, dielectric and ferroelectric properties of barium titanate ceramics, *Integrated Ferroelectrics*, 140 (1), 92–103.

- [11] Li, Y.-X., Yao, X., Wang, X.-S., Hao, Y.-B., (2012), Studies of dielectric properties of rare earth (Dy, Tb, Eu) doped barium titanate sintered in pure nitrogen, *Ceramics International*, 38, S29–S32.
- [12] Ben, L. and Sinclair, D.C., (2011), Anomalous Curie temperature behavior of A-site Gd-doped BaTiO₃ ceramics: The influence of strain, *Applied Physics Letters*, 98 (9), 92907.
- [13] Paunović, V. and Živković, L., (2010), Influence of Rare-Earth Additives (La, Sm and Dy) on the Microstructure and Dielectric Properties of Doped BaTiO₃ Ceramics, *Science of Sintering*, 42 (1), 69-79.
- [14] Paunovic, V., Mitic, V. V, Prijic, Z., Zivkovic, L., (2014), Microstructure and dielectric properties of Dy/Mn doped BaTiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 40 (3), 4277–4284.
- [15] Sun, Q., Gu, Q., Zhu, K., Wang, J., Qiu, J., (2016), Stabilized temperature-dependent dielectric properties of Dy-doped BaTiO₃ ceramics derived from sol-hydrothermally synthesized nanopowders, *Ceramics International*, 42 (2), 3170–3176.
- [16] Cernea, M., Galassi, C., Vasile, B.S., Ganea, P., Radu, R., Ghita, G., (2010), Electrical investigations of holmium-doped BaTiO₃ derived from sol-gel combustion, *Journal of Materials Research*, 25 (6), 1057–1063.
- [17] Mitic, V. V, Nikolic, Z.S., Pavlovic, V.B., Paunovic, V., Miljkovic, M., Jordovic, B., Zivkovic, L., (2010), Influence of rare-earth dopants on barium titanate ceramics microstructure and corresponding electrical properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (1), 132–137.
- [18] Jo, S.K., Park, J.S., Han, Y.H., (2010), Effects of multi-doping of rare-earth oxides on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 501 (2), 259–264.
- [19] Hwang, J.H. & Han, Y.H., (2001), Dielectric properties of erbium doped barium titanate, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2R), 676.
- [20] Li, Y., Hao, Y., Wang, X., Yao, X., (2010), Studies of dielectric properties of rare earth (Y, Gd, Yb) doped barium titanate sintered in pure nitrogen, *Ferroelectrics*, 407 (1), 134–139.
- [21] Ismail, F.A., Osman, R.A.M., Idris, M.S., (2016), Review on dielectric properties of rare earth doped barium titanate, in M.F.B.M., Nazeri, L.B., Ying, and M.S.B., Idris (Eds.), *AIP Conference Proceedings*, 1756(1), 090005, AIP Publishing LLC.
- [22] Chen, Y.L., Yang, S.F., (2011), PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties, *Advances in Applied Ceramics*, 110 (5), 257–269.
- [23] Zakrzewska, K., (2001), Mixed oxides as gas sensors, *Thin Solid Films*, 391 (2), 229–238.
- [24] Cousin, P., Ross, R.A., (1990), Preparation of mixed oxides: a review, *Materials Science and Engineering: A*, 130 (1), 119–125.

- [25] Panigrahi, M., Shibata, E., Iizuka, A., Nakamura, T., (2013), Production of Fe–Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride, *Electrochimica Acta*, 93, 143–151.
- [26] Kantorová, M. Veselý, D., (2013), Mixed metal oxides with the structure of perovskite for anticorrosion organic coatings, *Physics Procedia*, 44, 213–223.
- [27] Ferrarelli, M.C., Tan, C.C., Sinclair, D.C., (2011), Ferroelectric, electrical, and structural properties of Dy and Sc co-doped BaTiO₃, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (17), 6292–6299.
- [28] Chiou, B.-S., Wang, I.-H., (1998), Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb-doped BaTiO₃ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9 (2), 145–150.
- [29] Hreniak, D., Strek, W., Chmielowiec, J., Pasciak, G., Pazik, R., Gierlotka, S., Lojkowski, W., (2006), Preparation and conductivity measurement of Eu doped BaTiO₃ nanoceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, 408, 637–640.
- [30] Lu, D.-Y., Cui, S.-Z., Liu, Q.-L., Sun, X.-Y., (2016), Dielectric properties and defect chemistry of barium titanate ceramics co-doped R and Dy ions (R= Eu, Gd, Tb), *Ceramics International*, 42 (13), 14364–14373.
- [31] Yildirim, S., Akalin, S.A., Oguzlar, S., Ongun, M.Z., Ozer, C., Erol, M., (2019), Comparison of structural and optical properties of CeO₂ and CeO₂: Eu³⁺ nanoparticles synthesized via sol–gel and flame spray pyrolysis methods, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (14), 13749–13756.
- [32] Park, K.-J., Kim, C.-H., Yoon, Y.-J., Song, S.-M., Kim, Y.-T., Hur, K.-H., (2009), Doping behaviors of dysprosium, yttrium and holmium in BaTiO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (9), 1735–1741.
- [33] Lu, D.-Y., (2015), Self-adjustable site occupations between Ba-site Tb³⁺ and Ti-site Tb⁴⁺ ions in terbium-doped barium titanate ceramics, *Solid State Ionics*, 276, 98–106.
- [34] Lee, W.-H., Groen, W.A., Schreinemacher, H., Hennings, D., (2000), Dysprosium doped dielectric materials for sintering in reducing atmospheres, *Journal of Electroceramics*, 5 (1), 31–36.
- [35] Buscaglia, M.T., Buscaglia, V., Viviani, M., Nanni, P., Hanuskova, M., (2000), Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (12), 1997–2007.
- [36] Gao, D., Xiao, D., Bi, J., Yu, P., Yu, G., Zhang, W., Zhu, J., (2003), Hydrothermal syntheses of barium strontium titanate thin films, *Materials Transactions*, 44 (7), 1320–1323.
- [37] Chornik, B., Fuenzalida, V.A., Grahmann, C.R., Labbé, R., (1997), Water adsorption properties of amorphous BaTiO₃ thin films, *Vacuum*, 48 (2), 161–164.

- [38] Mukhopadhyay, S.M., Chen, T.C.S., (1995), Surface chemical states of barium titanate: Influence of sample processing, *Journal of Materials Research*, 10 (6), 1502–1507.
- [39] Demri, B., Hage-Ali, M., Moritz, M., Kahn, J.L., Muster, D., (1997), X-ray photoemission study of the calcium/titanium dioxide interface, *Applied Surface Science*, 108 (2), 245–249.
- [40] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., (1992), Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, In J. Chastain (Ed.), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie Minn, 55344, 82.
- [41] Padalia, B.D., Prabhawalkar, V., Prabhawalkar, P.D., Sampathkumaran, E. V, Gupta, L.C., Vijayaraghavan, R., (1981), ESCA studies of some mixed-valence rare-earth intermetallics, *Bulletin of Materials Science*, 3 (2), 163–167.
- [42] Cabello, G., Lillo, L., Caro, C., Buono-Core, G.E., Chornik, B., Soto, M.A., (2008), Structure and optical characterization of photochemically prepared ZrO₂ thin films doped with erbium and europium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (33), 3919–3928.
- [43] Qi, J., Matsumoto, T., Tanaka, M., Masumoto, Y., (2000), Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by a radio frequency sputtering method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33 (16), 2074.
- [44] Kim, J., Kim, D., Kim, J., Kim, Y., Hui, K.N., Lee, H., (2011), Selective substitution and tetragonality by co-doping of dysprosium and thulium on dielectric properties of barium titanate ceramics, *Electronic Materials Letters*, 7 (2), 155–159.
- [45] Lo, F.-Y., Ting, Y.-C., Chou, K.-C., Hsieh, T.-C., Ye, C.-W., Hsu, Y.-Y., Chern, M.-Y., Liu, H.-L., (2015), Paramagnetic dysprosium-doped zinc oxide thin films grown by pulsed-laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 117 (21), 213911.
- [46] Tshabalala, M.A., Dejene, F.B., Pitale, S.S., Swart, H.C., Ntwaeaborwa, O.M., (2014), Generation of white-light from Dy³⁺ doped Sr₂SiO₄ phosphor, *Physica B: Condensed Matter*, 439, 126–129.
- [47] Szczuko, D., Werner, J., Oswald, S., Behr, G., Wetzig, K., (2001), XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂, *Applied Surface Science*, 179 (1–4), 301–306.
- [48] Lu, D.-Y., Peng, Y.-Y., Yu, X.-Y., Sun, X.-Y., (2016), Dielectric properties and defect chemistry of La and Tb co-doped BaTiO₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 128–138.
- [49] Kinoshita, K., Yamaji, A., (1976), Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics*, 47 (1), 371–373.
- [50] Gaytan, S.M., Cadena, M.A., Karim, H., Delfin, D., Lin, Y., Espalin, D., MacDonald, E., Wicker, R.B., (2015), Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology, *Ceramics International*, 41 (5), 6610–6619.

Gergeroğlu vd., Journal of Scientific Reports-B, Sayı 2, 9-28, Aralık 2020.
Gergereođlu et all., Journal of Scientific Reports-B, Number 2, 9-28, December 2020.

- [51] Ghayour, H., Abdellahi, M., (2016), A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO₃-based ceramics, Powder Technology, 292, 84–93.
- [52] Cao, D., Liu, B., Yu, H., Hu, W., Cai, M., (2015), First-principles study of electronic and magnetic properties in Co doped BaTiO₃, The European Physical Journal B., 88 (3), 75.