

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİFERROELEKTRİK $PZSnT$ SERAMİKLERİNİN KÜTLESEL
OLARAK ÜRETİLMESİ

HÜSEYİN ALPTEKİN SARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİFERROELEKTRİK PZSnT
SERAMİKLERİNİN KÜTLESEL OLARAK
ÜRETİLMESİ

HÜSEYİN ALPTEKİN SARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**FABRICATION OF ANTIFERROELECTRIC
PZSnT BULK CERAMICS**

HÜSEYİN ALPTEKİN SARI
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE

2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2019 tarih ve 2019/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hüseyin Alptekin SARI'ın tez çalışması Nükleer Bilim ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

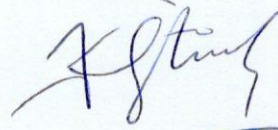
ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sedat ALKOY



ÜYE

: Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK



ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Antiferroelektrik seramikler günümüzde yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler ve elektromekanik sistemler vs. gibi sistemlerde kullanılmaktadır. Antiferroelektrikler yapılarından kaynaklı olarak ferroelektrik seramikler gibi elektrik alan uygulandıktan sonra kalıcı polarizasyona sahip olmayıp elektrik alanla birlikte antiferroelektrik durum ve ferroelektrik durum arasında geçiş yaparlar. Elektrik alan kaldırıldığında ilk durumu olan antiferroelektrik duruma geri dönerler. PZSnT seramikleri günümüzde bilinen önemli antiferroelektrik seramiklerdendir. Genellikle antiferroelektrikler ince film veya Sol – Gel yöntemiyle üretilmektedir. Bu çalışmada antiferroelektrik PZSnT seramikleri geleneksel seramik üretim yöntemlerinden biri olan katı hal kalsinasyon yöntemiyle oksit tozları kullanılarak üretilmiştir. Sentezlenen katkılı ve katkısız PZSnT tozlarının bağlayıcı ekleme işlemleri gerçekleştirildikten sonra tek eksenli presleme yöntemiyle şekillendirilme işlemi gerçekleştirilip, şekillendirilen PZSnT seramiklerinin yoğunlaştırma işlemi 1275 °C sıcakta ve 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antiferroelektrik, PZSnT, Yüksek enerji yoğunluklu kapasitör.

SUMMARY

Antiferroelectric ceramics that are being used in many areas today such as high energy density capacitors, electromechanical systems. Due to their structures, they do not preserve the permanent polarization and keep transitioning between ferroelectric and antiferroelectric states under application of electric field unlike the ferroelectric counterparts. Whenever the electric field is removed, they return back to the original state. PZSnT ceramics are widely well-known antiferroelectric ones. Generally antiferroelectric ceramics are fabricated by thin film or Sol-Gel methods. In this work, antiferroelectric PZSnT ceramics were produced by utilizing the traditional solid state calcination method via using oxide powders. After the application of the binder process to the synthesized intrinsic and extrinsic PzSnT powders, the ceramics were molded by single axis pressing and condensed for 2 hours at 1275°C

Key Words: Antiferroelectric, PZSnT, High energy density capasitor.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgmeden benim ile paylaşan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sedat ALKOY ile Prof. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY’a, teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmasının gerçekleştirilebilmesi için gerekli finansal desteği TÜBİTAK 1001 “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” çerçevesinde 116M216 numaralı proje ile sağlayan TÜBİTAK’a vermiş olduğu finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Piezoelektrik araştırma grubuna katıldığım andan itibaren gerek laboratuvar çalışmaları olsun gerekse laboratuvar dışı çalışmalarda bana çok büyük destek sağlayan Dr. Mustafa Yunus KAYA ve Dr. Ayşe BERKSOY YAVUZ’ a en içten teşekkürlerimi iletmeyi bir borç bilirim. Bana her zaman bir öğrenciden çok kardeş gibi davrandıkları için daima kendilerine minnet borçlu olacağım.

Özel olarak Dr. Mehmet KONYAR ve Dr. Ali Sabri BERKEM’ e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan ofis arkadaşlarım Mustafa Ünsal ÜNVER, Merve AKSOY, Kadir KOÇAK, Tuba YILDIZ, Mehmet Gürkan ÖZYAZICI, Mehmet Yenal YALÇINKAYA, Mehmet AKSOY’a ve Arş. Gör. Murat MURUTOĞLU, Arş. Gör. Can ORAL, Arş. Gör. Gökhan GÜNAY’a en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Arkadaşlarım Vala Can AŞKAN, Erhan ALASAR, Önder TUNA, Merve KALEM, Ahmet Melih BAYIR, Halil Alper MEMİŞ, Onurcan ÖZTÜRK, Seyit Mücahit ÇİÇEK ve değerli kardeşim Oğuzhan ŞEN’e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca XRD analizi ve SEM analizi konusunda benden yardımlarını esirgemeyen uzman Adem ŞEN ve uzman Ahmet NAZIM’a teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın en başından itibaren hangi zor şartlar olursa olsun benden desteğini esirgemeyen maddi ve manevi her zaman yanımda olan canım aileme teşekkür etmeyi çok büyük bir borç bilirim.

Teşekkür edebildiğim ve edemediğim değerli bütün insanlar iyi ki varsınız iyi ki sizleri tanımışım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Elektroseramikler	2
2.1.1. Dielektrik Özellikler	2
2.1.2. Piezoelektrik Özellikler	6
2.1.2.1. Perovskit Yapı	8
2.1.3. Ferroelektrik Özellikler	8
2.1.4. Antiferroelektrik Özellikler	12
2.2. PZT Katı Çözeltisi	21
2.3. Kalay Katkılı PZT Sistemi (PZSnT)	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Toz Hazırlama ve Kütlesel Formda Numune Hazırlama	27
3.2. Kütlesel Şekilde Numune Hazırlama İşlemi	29
3.3. Yapısal Analizler	30
3.4. Elektriksel Ölçümler	30
4. SONUÇLAR ve İRDELEME	32
4.1. XRD Sonuçları	32
4.2. SEM Görüntüleri ve Mikroyapı Analizleri	40
4.3. Elektriksel Ölçümler	48
4.3.1. Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Davranışın İncelenmesi	60
4.4. Cihaz Uygulamaları	67

5. GENEL SONUÇLAR	68
6. ÖNERİLER	69
KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
Å	: Angström
D	: Elektriksel yer değiştirme
d_{ijk}	: Piezoelektrik katsayısının tensör gösterimi
E	: Elektrik alan
F	: Kuvvet
°C	: Santigrat derece
P	: Polarizasyon
T	: Sıcaklık
$\tan \delta$	: Dielektrik kayıp
T_c	: Curie sıcaklığı
X	: Gerilim
X_{ik}	: Gerilimin tensör gösterimi
ϵ	: Elektriksel geçirgenlik
χ	: Gerinim
ABO_3	: Perovskit yapı
AFE_O	: Ortorombik antiferroelektrik
AFE_T	: Terragonal antiferroelektrik
$BaTiO_3$	: Baryum titanat
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetre kare
$E_{AFE - FE}$	: Antiferroelektrik ferroelektrik geçişi
$E_{FE - AFE}$	: Ferroelektrik antiferroelektrik geçişi
FE_R	: Rombohedral ferroelektrik
$FE_R(HT)$	: Yüksek sıcaklık rombohedral ferroelektrik
$FE_R(LT)$	: Düşük sıcaklık rombohedral ferroelektrik
FE_T	: Tetragonal ferroelektrik
kHz	: Kilohertz
kV	: Kilovolt

MFS	: Morfotrofik faz sınırı
MPa	: Mega paskal
Nb ₂ O ₅	: Niobium oksit
O ²⁻	: Oksijen iyonu
Pb ²⁺	: Kurşun iyonu
PbO	: Kurşun oksit
PbTiO ₃	: Kurşun titanat
PbZrO ₃	: Kurşun zirkonat
P _M	: Maksimum polarizasyon
P _r	: Kalıcı polarizasyon
P _s	: Kendiliğinden polarizasyon
PVDF	: Polivinilidin florür
PZSnT	: Kurşun zirkonat stanat titanat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sn ⁴⁺	: Kalay iyonu
SnO ₂	: Kalay oksit
TiO ₂	: Titanyum oksit
XRD	: X – ışını kırınımı
Zr ⁴⁺	: Zirkonyum iyonu
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polarizasyon türleri.	4
2.2: Frekansa bağlı polarizasyon mekanizmaları.	5
2.3: Nokta grubu simetrilerine göre dielektriklerin sınıflandırılması.	6
2.4: a) Düz piezoelektrik etki, b) Ters piezoelektrik etki.	7
2.5: Perovskit kristal yapı a) Atomik model, b) Polihedron.	8
2.6: Dielektrik sabiti – sıcaklık ve polarizasyon – sıcaklık değişimleri.	9
2.7: Ferroelektrik malzemelere ait elektrik alan polarizasyon eğrisi.	11
2.8: Ferroelektrik ve antiferroelektriklere ait dipollerin yönlenmesi.	13
2.9: Kurşun zirkonat kristal yapısı.	16
2.10: Kurşun zirkonat faz diyagramı.	17
2.11: Kurşun zirkonatın antiferroelektrik yapısı.	18
2.12: Lineer dielektrik ve ferroelektrik malzemelerin elektrik alan polarizasyon eğrileri a) Lineer dielektrik (paraelektrik) ve b) Ferroelektrik.	19
2.13: Antiferroelektrik malzemelere ait çift histerisiz eğrisi.	20
2.14: Perovskit yapı.	22
2.15: Kurşun zirkonat – kurşun titanat ikili faz diyagramı.	23
2.16: $PbZrO_3 - PbTiO_3$ karı çözeltilisinde kristal yapının sıcaklık ve kompozisyona bağlı değişimi.	24
2.17: $PZSnT$ sistemine ait üçlü faz diyagramı.	25
3.1: $PZSnT$ seramiklerinin üretimine ait akış diyagramı.	28
4.1: $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	32
4.2: $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait (200)(002) piki XRD deseni.	33
4.3: $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	34
4.4: $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait (200)(002) piki XRD deseni.	35

4.5:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	35
4.6:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}$ kompozisyonunun (200)(002) pikine ait XRD deseni.	36
4.7:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	37
4.8:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200)(002) pikine ait XRD deseni.	37
4.9:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	38
4.10:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200)(002) pikine ait XRD deseni.	39
4.11:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.	39
4.12:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200)(002) pikinin XRD deseni.	40
4.13:	a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x.	42
4.14:	a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x	43
4.15:	a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ 5000x,	44
4.16:	a) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x,	45
4.17:	a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x	46

4.18:	a) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x	47
4.19:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait P – E grafiği.	49
4.20:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait χ - E grafiği.	50
4.21:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait P – E grafiği.	51
4.22:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait χ - E grafiği.	51
4.23:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait P – E grafiği.	52
4.24:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait χ - E grafiği.	53
4.25:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.	54
4.26:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait χ – E grafiği.	54
4.27:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P - E grafiği.	55
4.28:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait E – χ grafiği.	56

4.29:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.	57
4.30:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait χ - E grafiği.	57
4.31:	Üretilen tüm kompozisyonlara ait kıyaslamalı P – E grafiği.	58
4.32:	Üretilen tüm kompozisyonlara ait kıyaslamalı χ - E grafiği.	59
4.33:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	61
4.34:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	62
4.35:	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	63
4.36:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	64
4.37:	$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	65
4.38:	Üretilen tüm kompozisyonların sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.	66
4.39:	Deniz kabuğu formunda seramik ve pirinç kapakçık üretilmesinde kullanılan tek eksenli pres kalıpları ve seramik kapakçıklar.	67

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: PZT katı çözültisi için bilinen en yaygın katkıları.	22
3.1: Toz üretimi için kullanılan hammaddeler.	25
3.2: Üretilen PZSnT kompozisyonları.	26
4.1: Antiferroelektrik gözlenen kompozisyonlara ait elektriksel ölçümler.	44
4.2: Kompozisyonlara bağlı gerilme değerleri.	59
4.3: Üretilen antiferroelektrik kompozisyonların enerji yoğunlukları.	60
4.4: Kompozisyona bağlı K – T ölçüm sonuçları.	66

1. GİRİŞ

Antiferroelektriklerin anlaşılabilmesi için ferroelektriklerin anlaşılabilmesi gerekmektedir. Ferroelektrikler ve antiferroelektrik malzemeler arasında birbirlerine çok yakın ilişkiler bulunmaktadır. Ferroelektrik malzemelerin sahip olduğu dipoller birbirleri ile aynı yönelimi paylaşırlar ve bu yönelimler herhangi bir doğru akım uygulandığında birbirlerine paralel olacak şekilde kolayca yönlenebilmektedir. Bu tarz malzemeler en genel tabiri ile ferroelektrik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Antiferroelektrik malzemeler ise ferroelektrik malzemelerden farklı olarak yapısındaki dipoller ferroelektrikler gibi aynı yönetime sahip olmayıp birbirlerine zıt yönetime sahiptir. Bu yüzden ferroelektriklerdeki gibi dipolleri aynı yönetime getirebilmek için çok yüksek elektrik alan uygulanması gerekmektedir. Bu duruma elektrik alanla indüklenmiş faz geçişi adı verilmektedir. Faz geçiş davranışı antiferroelektrik ve ferroelektrik arasındaki enerji farkının düşük olduğunu göstermektedir. Antiferroelektriklerin uygulama alanlarına bakıldığında zaman yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler, yüksek deplasman özellikli eyleyici, piroelektrik algılayıcılar, soğutucu cihazlar vb. çeşitli uygulama alanları mevcuttur [Hao et al., 2014].

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada antiferroelektrik özellik gösteren PZSnT kompozisyonunun farklı Zr/Sn oranlarında ve farklı Ti miktarı içeren kompozisyonlar kullanılarak niobium katkılanmış ve katkılanmamış olarak kütleli şekilde üretilmesi ve üretilen seramiklerin yapısal analizleri yapılarak elektriksel karakterizasyonunun incelenmesi ve elektriksel karakterizasyonu yapılan seramik numunelerden cihaz üretimi yapılarak üretilen cihazların elektriksel olarak karakterizasyonu yapılması amaçlanmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Elektroseramikler

Seramik malzemeler geleneksel ve ileri seramik malzemeler olmak üzere iki ana grup altında ayırabiliriz [Carter and Norton, 2007]. Elektroseramikler daha özel uygulamalar olan kapasitör dönüştürücü (transducer) ya da termistör gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Keşfedilen yeni elektroseramik malzemeler mikro elektronik mekanik sistemlerin uygulamalarında kullanılmaktadır [Carter and Norton, 2013]. Seramik türleri yüksek ve düşük elektriksel alanlar altında yalıtkan olarak kullanılabilir. Seramik malzemeleri oluşturan iyonik ve kovalent bağlar malzemenin içerisindeki elektron ve iyon hareketlerini kısıtladıkları için bu malzemeler iyi yalıtandır [Smith W.F., 1990]. Elektroseramikler dielektrik özelliklerinden kaynaklı olarak yalıtandır. Bu özelliklerinden kaynaklı olarak elektroseramikler özellikle küçük boyutlara ihtiyaç olunan elektronik devrelerde kapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır.

2.1.1. Dielektrik Özellikler

Dielektrik veya yalıtkan malzemelerde elektrik akımı iletimi olmamasının nedeni bu malzemelerde metallerde olduğu gibi serbest elektronların bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Dielektrik malzemelerin iletken malzemelerden en büyük farkı yüklü parçacıkların malzemenin içerisindeki bağlı hareketliliği ile alakalı olmasıdır. Dielektrik malzemeler yalıtkan olmakla birlikte yüksek dielektrik sabite (K) sahiplerdir. Dielektrik sabit önemli bir parametre olmakla birlikte dielektrik sabiti elektrik alan uygulanmış bir dielektrik malzeme için malzemenin yük depolayabilme özelliğini ifade etmektedir. Bahsedildiği üzere dielektrikler elektrik iletmezler fakat elektrik alandan etkilenirler. Bununla birlikte dielektrik malzemeler sadece yalıtkanlıkları ile değil yüksek dielektrik sabitleri ile de ilgi çekmektedir [Carter and Norton, 2007].

Bahsedildiği üzere dielektrik sabiti(K) malzemenin yük depolayabilme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Skaler olarak aşağıdaki Eşitlikten

$$D= \epsilon E \quad (2.1)$$

Eşitlikteki, D: elektriksel yer değiştirme (C/m²), ϵ : Elektriksel geçirgenlik (F/m) ve E: Elektrik Alan (V/m). Dielektrik sabiti ya da göreceli geçirgenlik aşağıda belirtilen Eşitlik ile ifade edilmektedir;

$$K= \epsilon / \epsilon_0 \quad (2.2)$$

ϵ_0 : Vakumun dielektrik geçirgenliği (8.85x10⁻¹² F/m). Dielektrik yer değiştirme D, depolanmış bütün yükler ile polarizasyonun (P, C/m²) toplamına eşittir;

$$D= \epsilon_0 E + P \quad (2.3)$$

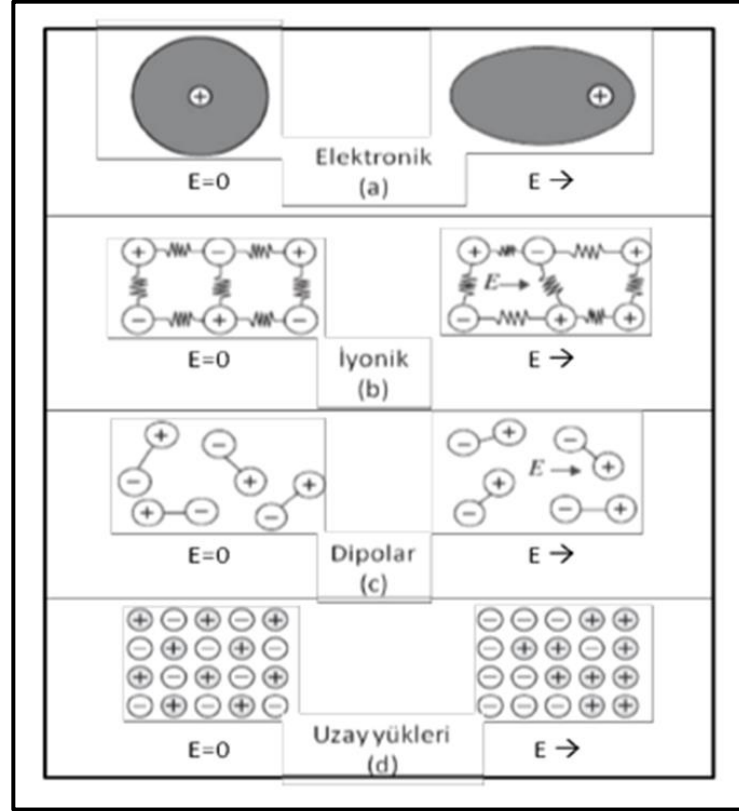
Eşitlik (2.1) ve (2.3) ün toplamından aşağıdaki Eşitlik elde edilmektedir;

$$P=(K-1)\epsilon_0 E= \chi \epsilon_0 E \quad (2.4)$$

Formülde bulunan χ sembolü malzemenin dielektrik duygunluğunu temsil etmektedir. Dielektrik duygunluk dielektrik malzemelerin polarize olabilme kapasiteleri şeklinde tanımlanmaktadır [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005].

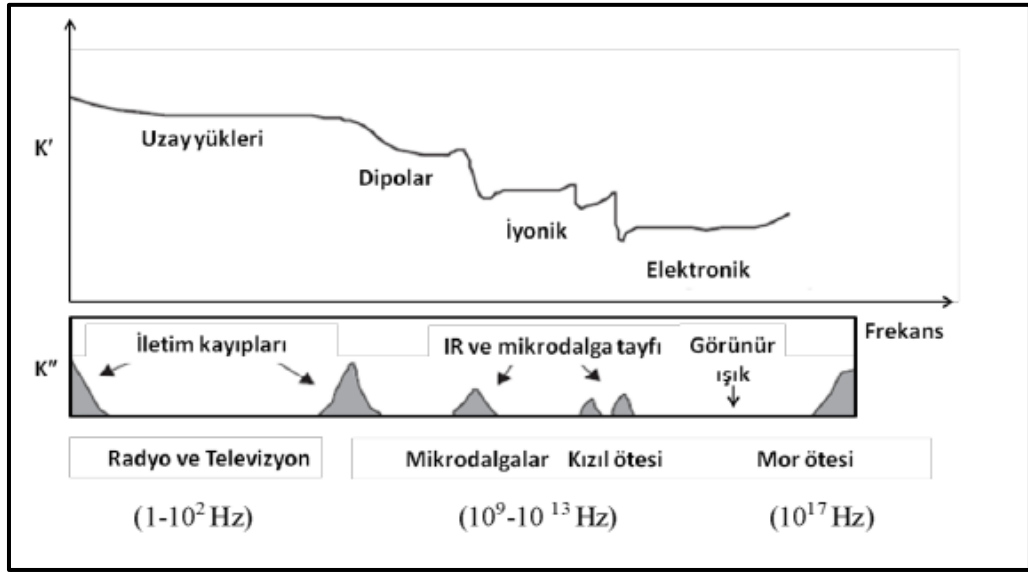
İyonik kristallere elektrik alan uygulandığında, anyonlar ve katyonlar elektrik alana bağlı olarak meydana gelen elektrostatik etikleşim ile çekim kuvvetine maruz kalmaktadır ve bu tür elektriksel etkileşimin sonucunda dipoller meydana gelmektedir. Bu olaya dielektrik malzemelerin elektriksel polarizasyonu denir. İyonik kristaller için polarizasyon mekanizmaları elektronik, iyonik ve dipollerin yeniden yönelmesi olarak sıralanmaktadır. Dielektrik malzemeye uygulanan elektrik alanının frekansına

bağlı olarak hangi tip polarizasyonun malzemede oluşacağı belirlenmektedir [Uchino, 2000]. Şekil 2.1 de polarizasyon türleri görülmektedir [Newnham, 2005].



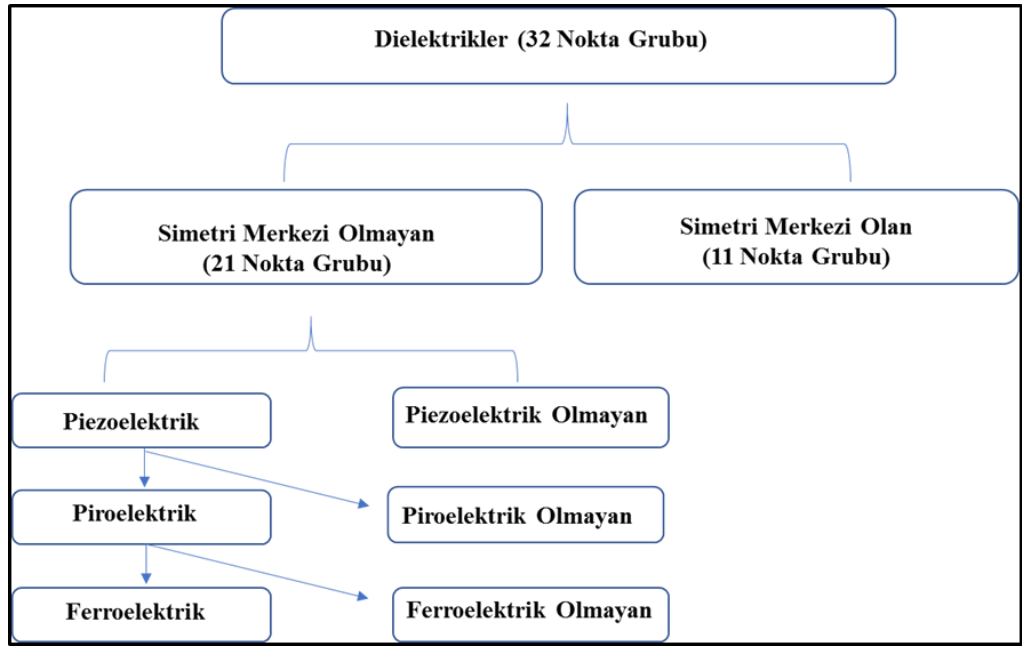
Şekil 2.1: Polarizasyon türleri.

Dipoller malzemeye uygulanan elektrik alanının yönüyle hareket etmeye çalışmaktadır. Eğer başka bir elektrik alan daha uygulanırsa alternatif akımların ortaya çıkardıkları etkiden kaynaklanarak dipoller yeniden yönlenmeye başlamaktadır. Bütün polarizasyon mekanizmaları belirli bir frekans aralığında etkilerini göstermektedir. Elektronlar iyonlar ve dipollerin yönlenmesinden daha kolay hareket edebildikleri için frekans değeri belli bir seviyenin üzerine çıktığında iyonik ve dipolar polarizasyon mekanizması devreden çıkacak ve malzemede sadece elektronik polarizasyon bulunacaktır (Şekil 2.2) [Newnham, 2005]. Yüksek frekanslara çıkıldığında ise elektrik enerjisinin bir bölümünün ısı enerjisine dönüşmesinden kaynaklı olarak malzemenin dielektrik özelliklerinde kayıplar meydana gelmektedir [Newnham, 2005].



Şekil 2.2: Frekansa bağlı polarizasyon mekanizmaları.

Şekil 2.2’de polarizasyon mekanizmalarının frekansa bağlı değişimi görülmektedir [Newnham, 2005]. Simetri merkezi özelliği göstermeyen dielektrik malzemelerin bazılarında piezoelektrik özellik bulunmaktadır. Piezoelektrik özellik gösteren bir malzemeye elektrik alan uygulandığında veya herhangi bir mekanik gerilme uygulanması sonucunda malzemenin polarize olmasına neden olmaktadır. Piezoelektrik özellik gösteren malzemelerin belirli bir kısmı kendiliğinden polarizasyona ve malzemede gerçekleşen sıcaklık değişimlerinin sonucunda piroelektrik özellik sergileyebilmektedir. Bazı piroelektrik malzemeler ise kendiliğinden polarizasyona ve yeniden yönlendirilebilen polarizasyona sahip ferroelektrik özellik sergilemektedir (Şekil 2.3) [Kao, 2004].



Şekil 2.3: Nokta grubu simetrilerine göre dielektriklerin sınıflandırılması.

- Tüm ferroelektrikler piroelektrik ve piezoelektriktir
- Tüm piroelektrikler piezoelektriktir
- Tüm piezoelektrikler piroelektrik değildir.
- Tüm piroelektrikler ferroelektrik değildir [Carter and Norton, 2013].

2.1.2. Piezoelektrik Özellikler

Piezoelektrik malzemeler üzerlerine uygulanan mekanik etkinin sonucunda elektrik üretebilir veya bunun tam tersi şekilde elektrik alan uygulandığında mekanik şekil değişimi gerçekleştirebilir [Kao,2004]. Piezoelektrik etki ilk önce Pierre ve Jack Curie kardeşler tarafından kuartz, turmalin, rochelle tuzu (rochelle salt) gibi kristallerde keşfedilmiştir [Kao, 2004], [Richardson, 1992]. Piezoelektrik özellik gösteren kristallerin ortak özelliği simetri merkezine sahip olmamalarıdır [Richardson, 1992]. 32 nokta grubundan yalnızca 11 tanesi simetri merkezine sahiptir. Geriye kalan 21 nokta grubu simetri merkezine sahip değildir ve bu 21 nokta grubundan 20 tanesi piezoelektrik etki göstermektedir [Moulsen et al., 2003]. Piezoelektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında şekil değişimi gerçekleşmektedir. Piezoelektrik bir malzemeye mekanik etki uygulanarak malzemenin polarize olması düz piezoelektrik etki olarak bilinmektedir. Tensör olarak piezoelektrik malzemeler 3. dereceden

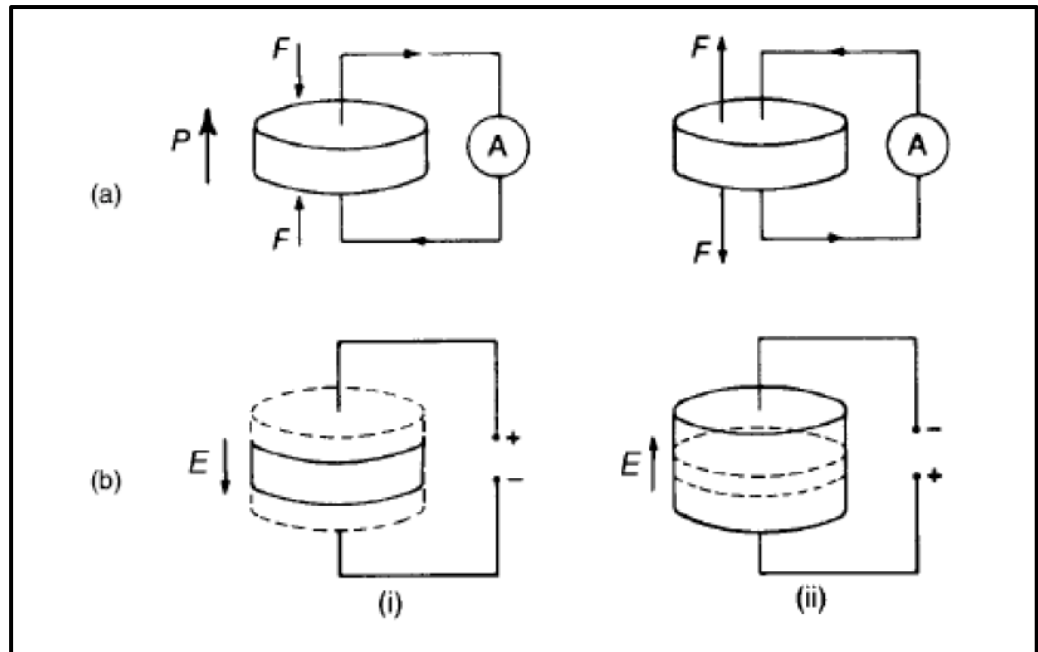
tensörlerdir ve d_{ijk} ile gösterilmektedirler. Düz piezoelektrik etki aşağıdaki Eşitlikle ifade edilmektedir.

$$P_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (2.5)$$

Ters piezoelektrik etki ise piezoelektrik özellik gösteren bir malzemeye elektrik alan uygulandığı zaman malzemede oluşan şekil değişimi olarak ifade edilmektedir. Ters piezoelektrik etkide tensör şeklinde ifade edilebilmektedir. Ters piezoelektrik etkinin tensör notasyonu Eşitlik 2.6' da gösterilmiştir.

$$\chi_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.6)$$

Gerinim ikinci dereceden, elektrik alan ise birinci dereceden bir tensördür. Bu yüzden ters piezoelektrik etkide aynı düz piezoelektrik etki gibi üçüncü dereceden bir tensördür. Ters piezoelektrik katsayısının birimi m/V' dir [Damjanovic, 1998]. Şekil 2.4'te piezoelektrik etki gösterilmiştir [Moulsen et al., 2003].

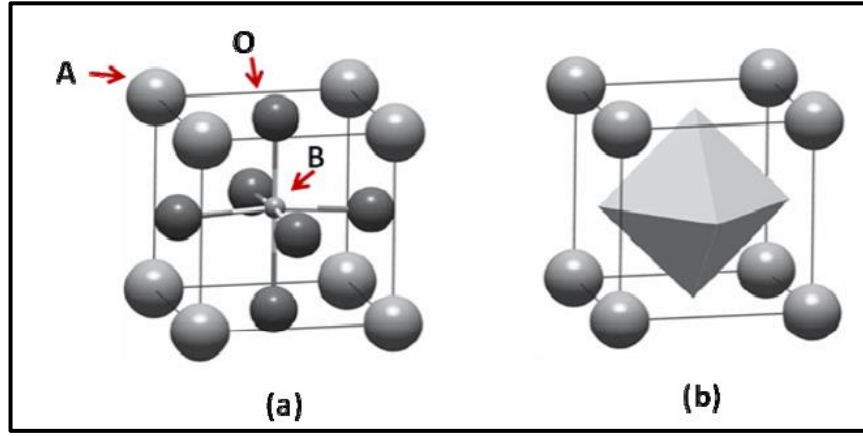


Şekil 2.4: a) Düz piezoelektrik etki, b) Ters piezoelektrik etki.

2.1.2.1. Perovskit Yapı

Birçok ferroelektrik malzeme ABO_3 kristal yapısına sahiptir. $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ gibi kurşunlu bileşikler perovskit yapıya ait en bilinen örneklerdir [Akdoğan and Safari, 2008].

ABO_3 kristal yapısındaki A ve B atomları metal iyonlarıdır. Bu iyonların toplam yükü +6'dır. A ve B metal iyonlarının çapları birbirlerinden farklıdır. Ferroelektrik davranış gösterebilmesi için çapı küçük olan iyonun daha büyük yüke sahip olması gerekmektedir [Kao, 2004], [Izumskaya et al., 2004]. Şekil 2.5 'te perovskit kristal yapısı görülmektedir [Carter and Norton, 2013].



Şekil 2.5: Perovskite kristal yapısı. (a) Atomik model, (b) Polihedron.

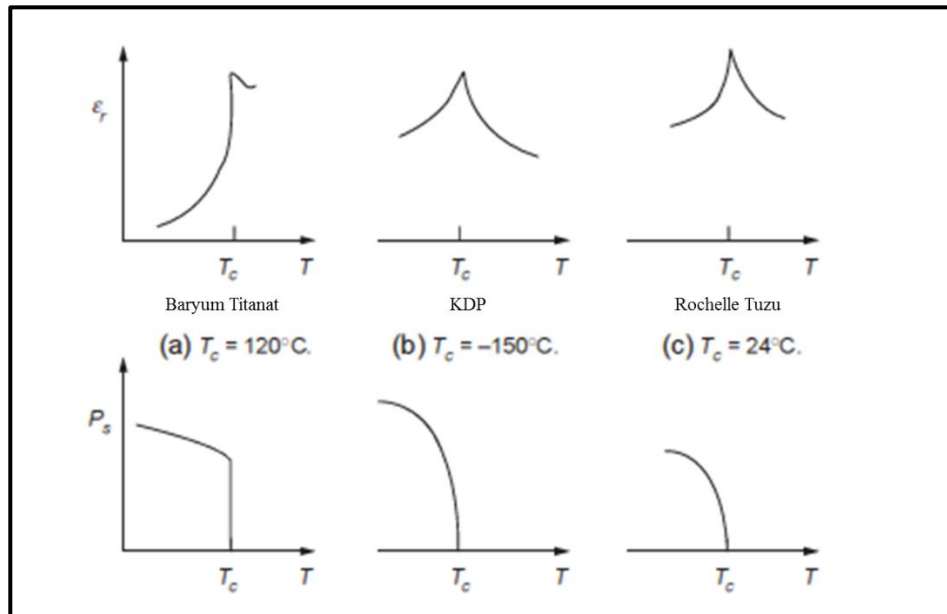
$BaTiO_3$ prototip ferroelektrik malzemesi incelendiğinde kübik hücrenin merkezinde +4 değerlikli titanyum iyonu ile oksijen oktahedrasından oluşmaktadır. Kristal kafesin yük dengesinin ve kararlılığının sağlanması ise yapının köşelerinde bulunan +2 değerlikli baryum iyonu tarafından sağlanmaktadır [Wersing et al., 2008].

2.1.3. Ferroelektrik Özellikler

Ferroelektriklik kavramını inceleyecek olursak ferroelektrik malzemelerden piroelektrik özellik gösteren kristallerin özel bir grubu olarak bahsedilmektedir. Piroelektrik özellik gösteren malzemeler kendiliğinden polarizasyona sahiptirler ve bu sahip oldukları polarizasyon sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermetedir. Öte yandan ferroelektrik malzemeler ise üzerlerine herhangi bir etki edilmeksizin yapısal olarak dipol momentlere sahiptirler ve bu dipol momentler ferroelektrik malzemenin üzerine

herhangi bir elektrik alan uygulanırsa elektrik alanın yönüne bağı olarak hareket ettirilebilmektedir [Barsoum M.W.,2003]. Ferroelektrik özellik seramik malzemelerin yanında polimer (PVDF) ya da Rochelle tuzu gibi inorganik malzemelerde de görülebilmektedir. [Carter C. B. and Norton M.G.,2007].

Ferroelektrik kristaller belirli bir sıcaklık aralığında yeniden yönlendirilebilir kendiliğinden polarizasyona ve histerisiz eğrilerine sahiptir. Belirli bir sıcaklık aralığından kasıt faz geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığıdır (T_c). Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ferroelektrik malzemelerin ferroelektrik özellikleri ortadan kalkar ve normal bir dielektrik malzeme gibi davranış sergilemektedir. Ferroelektrik özellik gösteren malzemeler Curie sıcaklığının üzerinde polar durumda olmayacak şekilde bulunmaktadır ve bu durumda anormal bir şekilde yüksek değerlerde dielektrik sabitine sahip olmaktadır. Bu anormal şekilde gözlemlenen dielektrik sabiti özellikle Curie sıcaklığına yakın olacak şekilde Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gözlemlenmektedirler. Dielektrik sabiti – sıcaklık ve polarizasyon – sıcaklık değişimleri şekilde gösterilmiştir. Şekil 2.6’da görüldüğü üzere dielektrik sabiti çok hızlı bir şekilde en yüksek değerine Curie sıcaklığında ulaşmaktadır ve Curie sıcaklığına yakın sıcaklıklarda anormal şekilde yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmaktadır. $T > T_c$ durumdaki bu anormal derecede yüksek dielektrik özellikler Curie-Weiss ilişkisi ile açıklanabilmektedir [Kao, 2004].



Şekil 2. 6: Dielektrik sabiti – sıcaklık ve polarizasyon – sıcaklık değişimleri.

$$\epsilon_r = C / T - T_c \quad (2.7)$$

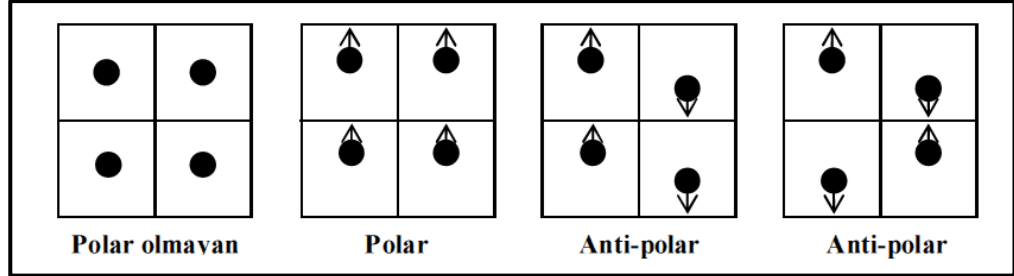
Burada bahsedilmekte olan C Curie sabitidir ve bu anormal davranış genellikle farklı iki fazın geçiş noktalarına yakın noktalarda hatta T nin T_c den küçük olduğu sıcaklıklarda gözlemlenmektedir. Geçiş noktalarındaki bu anormallikler sadece dielektrik sabiti ve polarizasyon için geçerli olmayıp aynı zamanda piezoelektrik, elastik sabit ve özgül ısı içinde geçerli olmaktadır. Çünkü bir kristal yapı değişimi açığa çıkmaktadır. Ferroelektrikler kendiliğinden polarizasyona sahiptir burada bahsedilen kendiliğinden polarizasyon ise ferroelektrik malzemenin üzerine herhangi bir elektrik alan şiddeti uygulanmadığında ferroelektrik malzemenin polar durumda olduğunu ifade etmektedir. Geri döndürülebilir ifadesi ise ferroelektrik malzemenin sahip olduğu polarizasyonun yönüne ters şekilde ve malzemenin sahip olduğu polarizasyonu giderecek değerde elektrik alan şiddeti uygulanması ile kendiliğinden polarizasyonun ortadan kalkacağı ya da yön değiştireceği anlamına gelmektedir. Kalıcı polarizasyon dönüşüm noktasına yakın ya da dönüşüm noktasının çevresinde hızlıca artış göstermekte ve aynı zamanda daha düşük sıcaklıkta polarizasyon doyma noktasına doğru kademeli olarak ulaşmaktadır. Ferroelektrik malzemelerde gözlemlenen en belirgin özellikler Polarizasyon ve elektrik alan arasındaki histerisiz ve lineer olmayan ilişkidir. Ferroelektrik malzemelerin sahip olduğu kalıcı polarizasyonu ölçmenin en basit yöntemi sawyer-tower metodudur.

gerçekleşen lineer artış ise normal lineer indüklenmiş alan dielektrik polarizasyon olacaktır. Kalıcı polarizasyonun kendiliğinden polarizasyondan büyük olması gerekmektedir. Çünkü elektrik alan şiddeti sıfıra indirildiğinde bazı domainler orijinal konumlarına dönebilirler ve bu yüzden domainlerin polarizasyona katkıları azalabilmektedir [Kao, 2004].

2.1.4. Anti Ferroelektrik Özellikler

Antiferroelektrik özellik gösteren malzemelerin doğru bir şekilde anlaşılabilmesi için bir sınıflandırma sistemi genelden başlayarak özele gidecek şekilde oluşturulmalıdır. Antiferroelektrikler genel olarak bakıldığında dielektrik malzemelerin özel bir çalışma alanı olduğu bilinmektedir. Yüzeysel olarak dielektrik malzemeler şu şekilde tanımlanabilmektedir. Dielektrik malzemeler elektriksel direnci bir hayli yüksek olup bant yapısı incelendiğinde değerlik bandı ve iletim bandı arasında 3 eV dan daha geniş bir bant aralığına sahip olan katılardır. Dielektrik malzemelerden yapılan sınıflandırmada dielektrik malzemelerin alt gruplarından biri içerisinde yer alan bazı katı grupları piezoelektriklik olarak bilinen özelliği göstermektedirler. Aynı dielektrikler de olduğu gibi piezoelektrik malzemeler içinde genel bir tanımlama yapılacak olursa piezoelektrik özellik gösteren bir malzemenin üzerine herhangi bir mekanik gerilme uygulandığında malzeme içerisinde uygulanan mekanik gerilme ile orantılı olacak şekilde bir elektriksel yük açığa çıkmaktadır ya da piezoelektrik özellik gösteren malzemeye elektrik alan uygulandığında elektrik alanın şiddetine bağlı olarak malzemede bir şekil değişimi gözlemlenebilmektedir. Piezoelektrik özellik gösteren malzemelerin de bazıları yapılarında kendiliğinden polarizasyona sahiptirler ve bu polarizasyon piezoelektrik malzemenin kutuplanma sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Kutuplanma sıcaklığına bağlı olarak polarizasyonunda değişim gözlenen malzemelere de piroelektrikler adı verilmektedir. Piroelektrik olarak adlandırılan malzemeler içerisinde bulunan alt gruplardan iki tanesi ise ferroelektrik malzemeler ve antiferroelektrik malzemeler şeklinde adlandırılmaktadırlar. Yapısında kendiliğinden kutuplanma bulunan malzemeler olan ferroelektrik malzemelerde kendiliğinden kutuplanma malzemeye uygulanacak olan bir elektrik alan altında yeniden yönlendirilebilmektedir. Antiferroelektrik malzemelerde ise ferroelektrik malzemelerden farklı olarak yapı içerisinde bulunan dipol çiftleri birbirlerine zıt yönde ve paralel olacak şekilde dizilim gerçekleştirmesi

sonucunda net bir kendiliğinden polarizasyon ya da kalıcı polarizasyon söz konusu değildir. Kalıcı polarizasyona sahip olmayan antiferroelektrik malzemeler elektrik alana maruz kaldıklarında ise dipol çiftlerinin yeniden yönlenmesinin bir sonucu olarak ferroelektrik fazı gözlemlenebilmektedir [Kao, 2004], [Haertling, 1991].



Şekil 2.8: Ferroelektrik ve antiferroelektriklere ait dipollerin yönlenmesi.

Şekil 2.8’de Ferroelektrik ve antiferroelektriklere ait dipollerin yönlenmesi göstermiştir [Menşur Alkoy, 2007]. Ferroelektrik malzemelerin bilinen en basit özelliği malzemenin üzerine uygulanan elektrik alan sonucunda malzemenin yapısında oluşan kutuplanmanın ölçülebilmesinin sonuçlarından biri olarak gözlemleyebildiğimiz elektrik alana bağlı olarak ortaya çıkan histerisiz eğrisidir. Ferroelektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında ferroelektrik malzemenin içerisinde bulunan dipollerin birbirlerine paralel olacak şekilde hareket ettikleri bilinmektedir ve malzemenin üzerine uygulanan elektrik alan kaldırıldığında malzemenin yapısında kalıcı bir kutuplanma gözlemlenmektedir. Antiferroelektrik malzemeler göz önüne alındığında ise yapıdaki dipollerin hareketleri ferroelektriklerden farklı olarak aynı sıra üzerinde hizalanmış dipoller aynı yönde yönlenirken komşu sıralar üzerinde hizalanmış olan dipoller birbirlerine zıt yönlerde hareket ederek yönlenmektedir. Bu bilgilerin ışığı altında antiferroelektrik malzemenin üzerine uygulanan elektrik alan kaldırıldığında ferroelektrik malzemelerden farklı olarak yapıda net bir kalıcı kutuplanma ya da polarizasyon ölçülemez ve kusursuz bir antiferroelektrik malzeme için kalıcı polarizasyon sıfır olmak zorundadır.

Antiferroelektrik malzemeler oda sıcaklığında düşük elektrik alanlara maruz bırakıldıklarında polarizasyon elektrik alan arasında lineer dielektrik davranış göstermektedirler ve yeterli gelen değerlerde uygulanan pozitif veya negatif elektrik alan değerlerinde antiferroelektrik ferroelektrik faz geçişi gözlemlenmektedir.

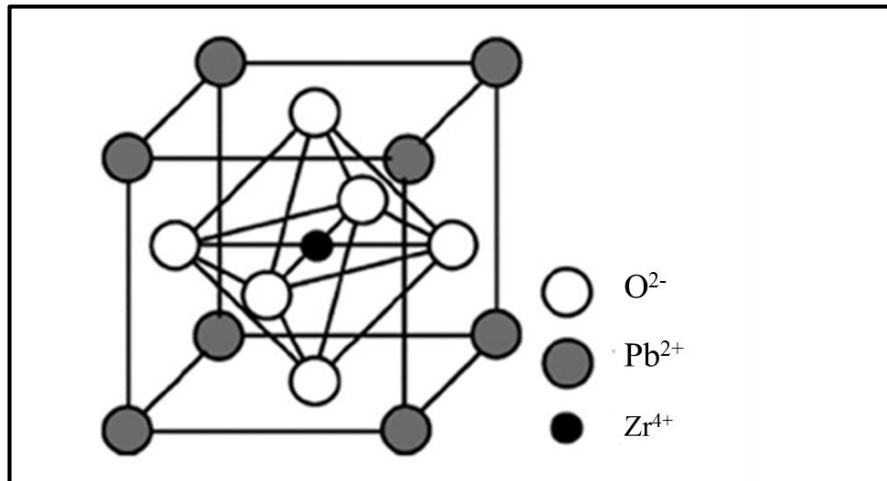
Uygulanan pozitif veya negatif değerlerdeki yüksek elektrik alandan kaynaklı olarak ortaya çıkan ferroelektrik faz elektrik alan değerleri düşürüldüğünde kararlılığını kaybedip malzeme tekrardan antiferroelektrik faza dönüş yapmaktadır. [Zhai and Chen., 2003]. Elektrik alan kaynaklı olarak gerçekleşen bu dönüşümün sağlanamamasının en büyük nedeni yapıdaki hacimsel olarak gerçekleşen değişimdir. Bilindiği üzere ferroelektrik faza ait olan birim hücrenin parametresi antiferroelektrik özellik gösteren fazın birim hceresinden daha büyüktür. Gerçekleşen bu dönüşümün sonucunda yaklaşık olarak %0.8 gibi bir şekil değişimi olmaktadır [Xu et al., 2000b]. Bahsi geçen şekil değişiminin büyüklüğü ferroelekterik malzemeler göz önüne alındığında (genel olarak <0.1) fazlaca yüksektir ve bu şekil değişiminin ferroelektriklere göre daha fazla olması antiferroelektrik malzemelerin mikroeyleyici uygulamaları için alternatif olarak gösterilen diğer malzemelere göre sahip olduğu büyük bir avantaj sağlamaktadır [Xu et al., 2000a]. Öte yandan, antiferroelektrik malzemenin üzerine uygulanan elektrik alan etkisinden kaynaklı olarak oluşan ferroelektrik faz elektrik alanın ortadan kaldırılmasıyla birlikte tekrardan antiferroelektrik faza dönüşürken yapısında bulunan polarizasyonun yükünü ani bir şekilde boşaltmaktadır yani sabit bir gerilim kaynağı olarak davranmaktadır.[Bharadwaja and Krupanidhi, 1999]. Antiferroelektrik malzemelerin sahip oldukları bu özellikten kaynaklı olarak bir diğer uygulama alanı olan yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için kullanılması büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Bu alışmalar ışığında Kittel teorik olarak antiferroelektrik malzemelerin var olabilme ihtimalini ancak dielektrik sabitindeki ve ısı kapasitesinde gözlenen anormalliğin ferroelektrik malzemelerden ayırt edilmesinin çok g olacağını ortaya atmıştır [Kittel, 1951]. Kittel çalışmalarının başka bir sonucu olarak birbirlerine komşu olan iki kristal örgünün sahip oldukları dipollerin zıt yönlerde oluşacağını tahmin etmiştir. Shirane et al. (1951) yaptıkları çalışmalar sonucunda bilinen ilk antiferroelektrik malzeme olan kurşun zirkonatin sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen dielektrik özelliklerinin ölçülmesi sırasında baryum titanat seramiğine bezir bir davranış gösterdiğini gözlemlemiştir. Kurşun zirkonatin göstermiş olduğu bu davranışı açıklamak için iki öneri ortaya atılmıştır. Bu önerilerden ilki kurşun zirkonatin çok büyük koersif alana sahip olan bir ferroelektrik malzeme olduğu ya da kurşun zirkonat yapısının süper latise sahip bir antiferroelektrik malzeme olduğu

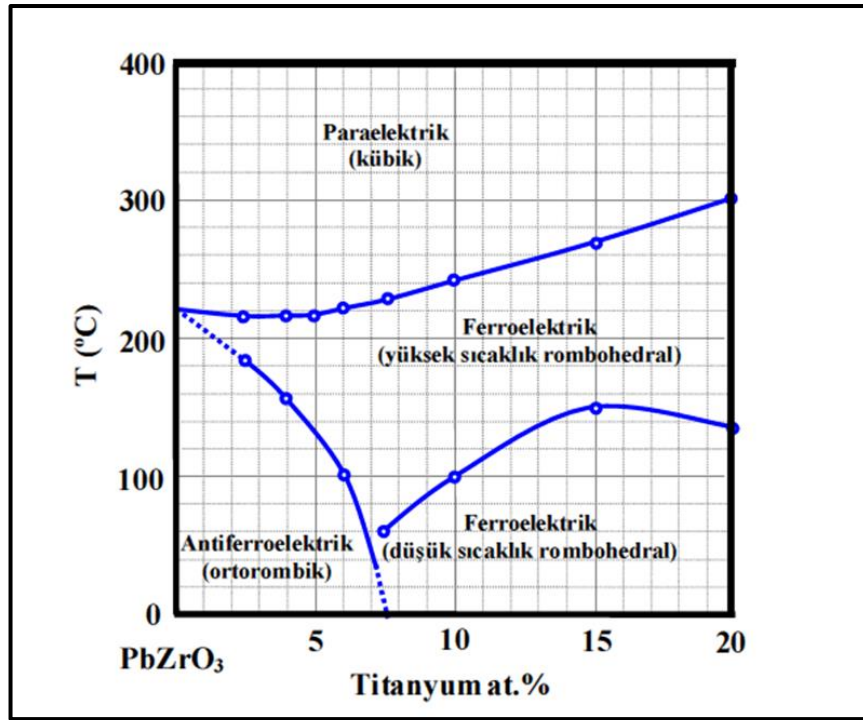
ortaya atılmıştır. Bunun nedeni alt latislerdeki dipollerin birbirlerine zıt olacak şekildeki yönlenmeleri ve net bir kalıcı polarizasyonun ölçülmesinin mümkün olmamasından kaynaklıdır. Elektrik alan polarizasyon ölçümleri sıcaklığa bağlı olacak şekilde gerçekleştirildiğinde ise kurşun zirkonatin sahip olduğu Curie sıcaklığının altındaki Curie sıcaklığına çok yakın olan değerlerde çift histerisiz eğrinin gözlemlendiği belirtilmiştir. Shirane et al. Sıcaklığa bağlı yapılan çalışmaların sonucunda 1951 yılı içerisinde ortaya attıkları ikinci önerilerini kanıtlamış olmakla birlikte antiferroelektrik özelliğin varlığını ilk defa bir deneysel çalışma sonucunda ortaya çıkarmışlardır. Bir diğer araştırmacı grup tarafından yapılan X ışını kırınımı çalışmalarının sonucunda antiferroelektrik özellik gösteren kurşun zirkonat yapısının Kittel in önerdiği gibi iki alt örgüden oluşmadığını sekiz alt örgüden oluşan ve sekiz adet birim molekül içeren süper latis örgüsüne sahip olduğunu kanıtlanmıştır [Sawaguchi et al., 1951]. Bu çalışmaların yanı sıra yine 1951 yılında kurşun zirkonatin da piezoelektrik özellik gösterdiği ancak bu piezoelektrik etkinin çok düşük olduğu kanıtlanmıştır [Roberts, 1951]. 1950 yılından günümüze kadar gelen süreç içerisinde kurşun zirkonat üzerinde en çok çalışmaların gerçekleştirildiği antiferroelektrik malzeme olmuştur. Tek kristal olarak kütsel şekle sahip olan kurşun zirkonatin oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza dönüşümünün sonucunda çift histerisiz eğrisi gözlemlenmektedir. Ancak çok kristalli yapıda üretilen kurşun zirkonat seramiklerinin üretiminden kaynaklı olarak gözenekler içermesi antiferroelektrik ferroelektrik faz geçişinin gözlemlendiği elektrik alan değerlerine ulaşılmasını mümkün kılmadığından oda sıcaklığında çok kristalli yapıda üretilen kurşun zirkonat elektriksel olarak bozunmaktadır. Kurşun zirkonat seramiğinde antiferroelektrik ferroelektrik faz geçişi ve çift histerisiz eğrisinin yalnızca Curie sıcaklığının altında ve Curie sıcaklığına çok yakın değerlerde gözlemlenmesinin temel nedeni sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen ölçümlerde antiferroelektrik ferroelektrik faz geçişinin gözlemlendiği elektrik alan değerlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ya da oda sıcaklıklarında kütsel olarak üretilen çok kristalli seramiklerde bahsi geçen faz geçişinin gözlemlenmesi ve antiferroelektrik malzemelerin kolay bir şekilde kullanılabilmesinin mümkün olabilmesi için 1960'lı yıllarda kurşun zirkonatin bileşimde çeşitli değişiklikler yapılmıştır ve yeni olarak antiferroelektrik malzemelerin geliştirilmesi gerçekleşmiştir [Berlincourt et al., 1963]. Kurşun zirkonat seramiğinden

geliştirilen antiferroelektrik malzemeler temelinde kurşun zirkonatin içerisinde lantanum katkısı yapılmış olan kurşun zirkonat stanat titanat veya niobium katkısı gerçekleştirilerek üretilmiş olan kurşun zirkonat stanat titanat seramikleridir. Günümüzde hala kurşun zirkonatin modifikasyonu ile kütleli formda üretilmiş olan antiferroelektrik malzemelerin yüksek enerji yoğunluklu kapasitör veya yüksek şekil değişimine sahip eyleyici uygulamaları üzerinde yapılan çalışmalar artarak devam etmiştir [Pan et al.,1989].

Kurşun zirkonat (PbZrO_3) Curie sıcaklığının üzerine çıkarıldığında kristal yapısı değişerek kübik perovskit yapıya dönüşür ve elektriksel olarak paraelektrik yapıda bulunur. Paraelektrik kübik kristal yapısında kübün köşelerine $+2$ değerliğine sahip olan bir katyon (Pb gibi), kübün yüzeylerinin merkezinde -2 değerlik bir anyon (genellikle O) ve kübün merkezine gelecek şekilde $+4$ değerliğine sahip diğer katyondan küçük $+4$ değerli bir katyon yerleşmektedir. Birim kafeste bulunan altı tane oksijen iyonunun bir oktahedra oluşturduğu bilinmektedir. Kurşun zirkonat titanat katı çözeltilisinin Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklara doğru gidildiğinde kurşun zirkonat titanatın bir faz geçişine uğradığını ve kurşun zirkonat titanat katı çözeltilisinin içerisinde bulunan zirkonyum ve titanyumun miktarına bağlı olarak farklı kristal yapıda oluştuğu gözlemlenmiştir. Oda sıcaklıklarında kurşun zirkonatin içerisinde düşük miktarlarda titanyum katkısı yapıldığında kurşun zirkonatin ortorombik yapıda olduğu bilinmektedir.

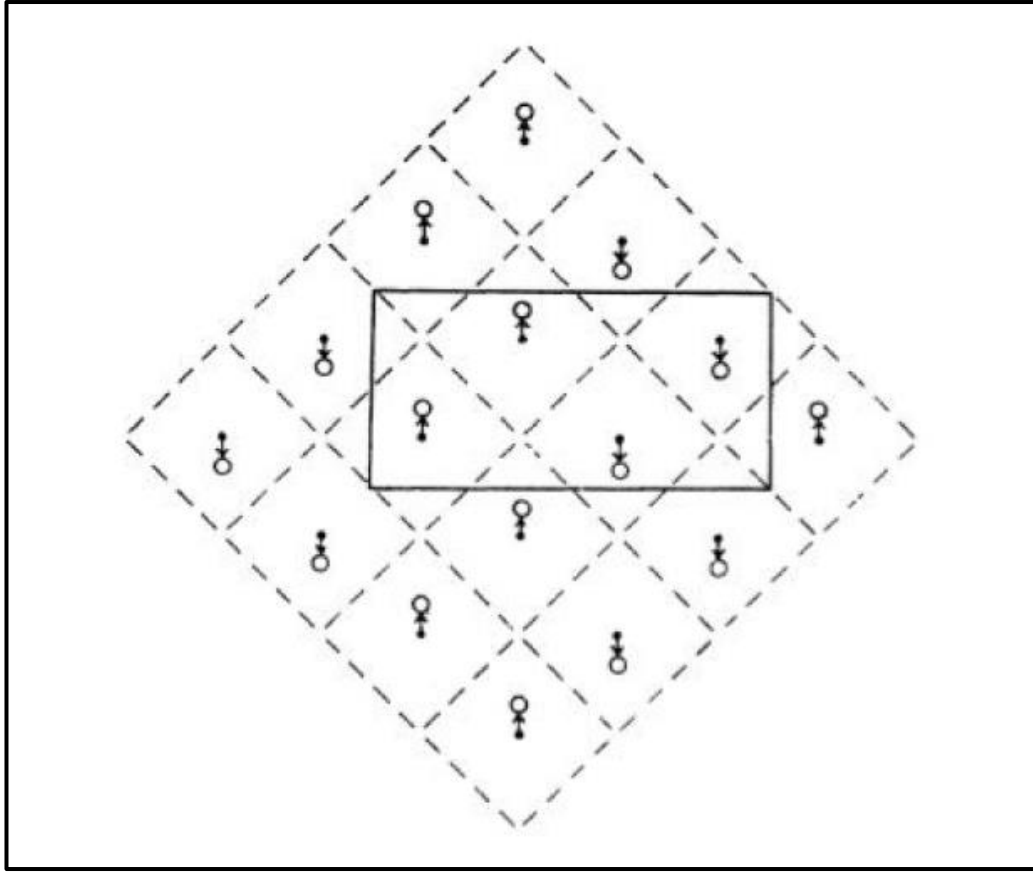


Şekil 2.9: Kurşun zirkonatin kristal yapısı.



Şekil 2.10: Kurşun Zirkonat faz diyagramı.

Şekil 2.10’da kurşun zirkonata ait faz diyagramı görülmektedir [Menşur Alkoy, 2007]. Ortorombik yapının kafes parametreleri ise $a=0.5884$ nm, $b=1.1768$ nm ve $c=0.822$ nm olarak verilmektedir (Jona ve diğ., 1957). Ancak bahsi geçen kristal yapı, $BaTiO_3$ veya içerisinde yüksek miktarda titanyum bulunan kurşun zirkonat titanat katı çözeltisi ferroelektrik özellik gösterdiğinden kaynaklı olarak gözlemlenmiş olan kübik yapının deformasyonunun titanyumca zengin PZT katı çözeltisindeki ferroelektrik özellik gösteren malzemelere ait olan, kübik yapının deformasyonu sonucu ortaya çıkan yapı basit bir kristal yapı değildir. Kurşun zirkonat prototip antiferroelektrik seramiğinin ortorombik kristal yapısı aslında bir süperlatis şeklinde olup sekiz tane $PbZrO_3$ birim formülünde ve tetragonal kristal yapısında da ortorombik yapıda olduğu gibi sekiz adet basit perovskit hücresi içermektedir. [Sawaguchi et al., 1951].

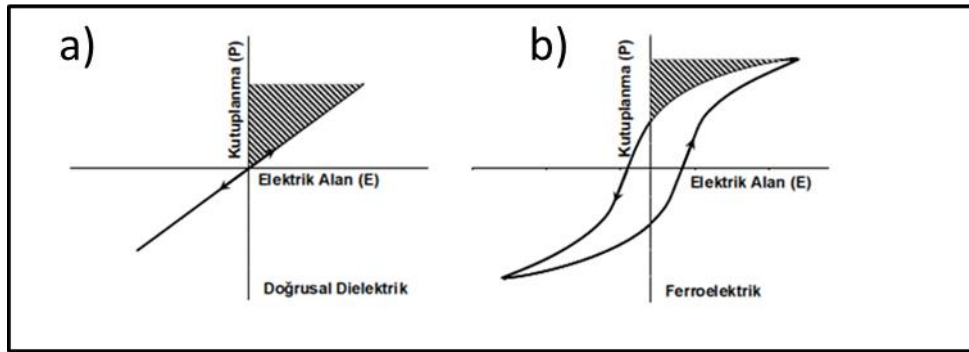


Şekil 2.11: Kurşun zirkonatin antiferroelektrik yapısı.

Şekil 2.11’de gösterildiği üzere kesikli olarak gösterilen çizgiler tetragonal perovskit yapının (100) düzlemine ait izdüşümüdür. Dikdörtgen içerisine alınmış çizgiler ise (100) düzlemine ait izdüşümün üzerindeki ortorombik yapının konumunu göstermektedir. Şekil üzerinde gösterilmiş olan oklar ise Pb iyonlarının kayma yönlerini göstermektedir [Sawaguchi et al., 1951].

Kurşun zirkonatta böyle bir süper latis yapısının oluşmasının nedeni Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda iyon halinde bulunan atomların denge durumundan çıkması ya da kaymasından kaynaklı olarak ortaya çıkan yeni kristal simetrisi ile alakalıdır. Kurşun zirkonatta kurşun atomu $\langle 110 \rangle$ doğrultusunda denge konumundan çıkarak uzaklaşmaktadır. Kurşun atomlarının kayması aynı hizada bulunan kurşun atomları için aynı yönde olurken komşu hizada bulunan kurşun atomları için zıt yönde olmaktadır. Kurşun zirkonattaki perovskit yapıda aynı hizada bulunan atomlar kendi içerisinde polarize olurken komşu hizadaki atomlarda kendi içerisinde zıt yönlerde polarize olmaktadır. Bu durum makro boyutta incelendiğinde aynı hizadaki atomların ve komşu hizadaki atomların polarizasyonlarından kaynaklı olarak net polarizasyon

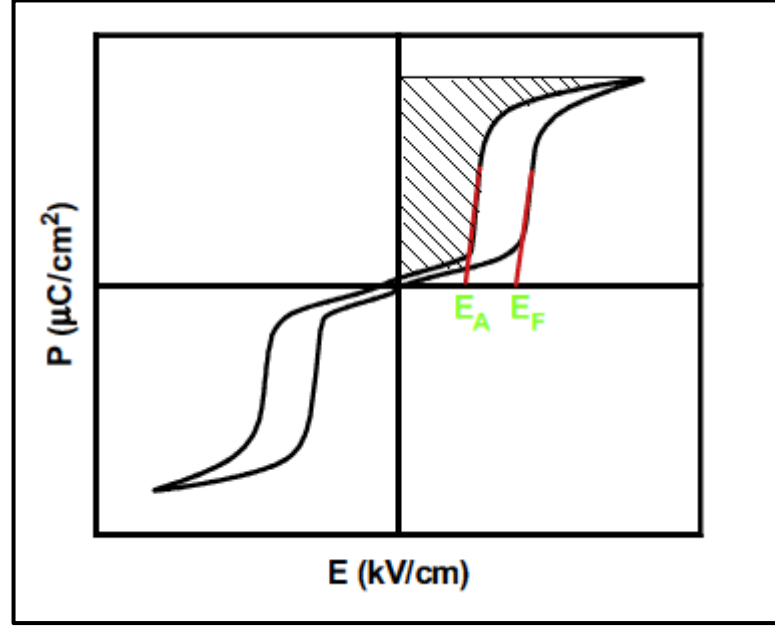
sıfırdır. Nitekim kurşun zirkonat (PZ) düşük şiddetteki elektrik alanlara maruz bırakıldıklarında aynı dielektriklerde olduğu gibi lineer bir polarizasyon elektrik alan ilişkisine sahiptir. Elektrik alan şiddeti arttırılmaya başlandığında ise zıt şekilde yönelmiş olan dipoller elektrik alanın şiddetinden kaynaklı olarak elektrik alana paralel olacak şekilde hareket edebilmektedirler. Uygulanan elektrik alanın oluşturduğu etkiden kaynaklı olarak pozitif ve negatif olarak uygulanan bu yüksek elektrik alanın polarizasyon elektrik alan eğrileri incelendiğinde çift histerisiz gözlenmektedir. Uygulanan elektrik alanın bir sonucu olarak ferroelektrik fazın rombohedral yapıya sahip olduğu ve bu rombohedral yapının sahip olduğu dipoller [111] doğrultusunda hareket etmektedir. Curie sıcaklığına yakın sıcaklıklarda rombohedral yapıdaki çok kristalli kurşun zirkonatın denge halinde olduğu gözlemlenmiştir. [Shirane et al., 1954].



Şekil 2.12: Lineer dielektrik ve ferroelektrik malzemelerin elektrik alan polarizasyon eğrileri a) lineer dielektrik(paraelektrik) ve b) ferroelektrik.

Şekil 2.12’de Görülmekte olan lineer dielektrik ve bir ferroelektrik malzemelere uygulanan elektrik alan (E) ve elektrik alana bağlı olarak ortaya çıkan polarizasyon arasındaki ilişki gözlenmektedir [Menşur Alkoy, 2007]. Şekil 12 a’da paraelektrik faza ait olan polarizasyon elektrik alan arasındaki ilişkinin lineer bir ilişki olduğu gözlemlenmektedir ve şekil 12’b de ise ferroelektrik karakterde olan malzemeye ait polarizasyon elektrik alan eğrisinin histeritik bir şekilde davrandığı net bir şekilde görülmektedir. Şekil 12 a ve b de taralı olarak gösterilen alanlar ferroelektrik ve lineer dielektrik yapıdaki malzemelerin depolayabileceği kapasitif özelliğini göstermektedir [Berlincourt, 1968]. Antiferroelektrik malzemelerde polarizasyon elektrik alan ilişkisi incelendiğinde ise şekil 2.13’ de görüldüğü gibi antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişin görüldüğü çift histerisiz eğrisine sahip bir ilişki ortaya çıkmaktadır.

Şekilde görülmekte olan antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi karakteristik özelliği temsil etmiş olup Sawyer – Tower devresi ile veya günümüzde geliştirilmiş olup ferroelektrik karakterizasyonu gerçekleştiren devreler ile (Radiant Tech User Manual) alternatif gerilimler uygulanarak elde edilmektedir.



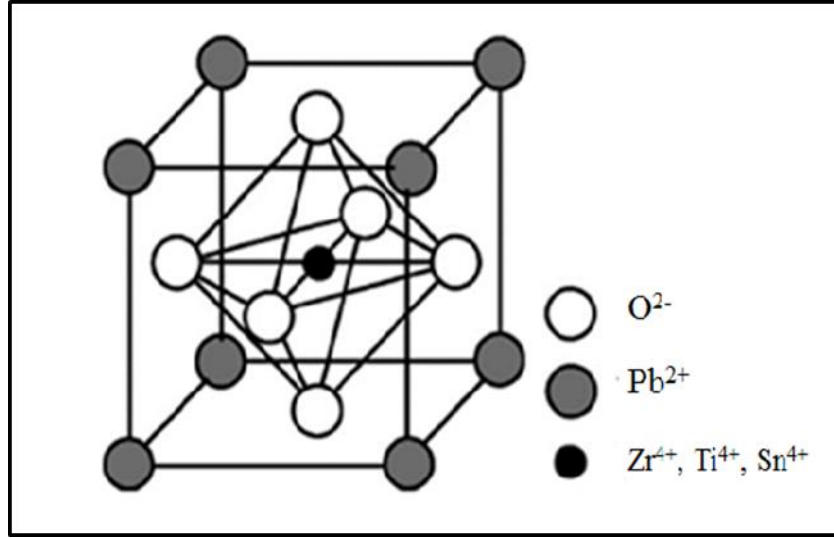
Şekil 2.13: Antiferroelektrik malzemelere ait çift histerisiz eğrisi.

Antiferroelektrik histerisiz eğrisi incelendiğinde antiferroelektriklerin komşu dipol çiftlerinin birbirlerine zıt şekilde yönelmesinden kaynaklı olarak malzemeye uygulanan düşük elektrik alanlarda antiferroelektrik malzemeler lineer dielektrik malzeme gibi davranmakta ve bu durum antiferroelektrik malzemelere ait olan polarizasyon elektrik alan grafiklerinde gözüken lineer ilişkiyi açıklamaktadır (Şekil 2.13) [Hao et al., 2014]. Uygulanan elektrik alanın şiddeti kritik bir değere ulaştığı zaman birbirlerine zıt şekilde yönelmiş olan dipol çiftleri elektrik alana paralel olacak şekilde yönelmeye başlamakta ve antiferroelektrik malzeme ferroelektrik davranış sergilemeye başlamaktadır. Bu duruma bağlı olarak malzemedeki polarizasyon hızla artmakla beraber polarizasyon doyum noktasına ulaştığı zaman elektrik alan şiddeti arttırılsa bile herhangi bir polarizasyon artışı gözlemlenmemektedir. Elektrik alanın büyüklüğü azaltılmaya başlandığında kritik bir değer altında elektrik alana paralel olarak yönelmiş olan dipol çiftleri tekrardan birbirlerine zıt yönlü hale geri döneceklerdir ve açığa çıkmış olan polarizasyon hızlı bir şekilde ortadan kalkacaktır.

Polarizasyon elektrik alan eğrisinin pozitif yönünde gözlemlenen antiferroelektrik – ferroelektrik faz geçişi ve elektrik alan şiddeti azaltıldığında gerçekleşen ferroelektrik – antiferroelektrik faz geçişleri negatif şiddette elektrik alan uygulandığında da benzer bir şekilde gerçekleşecektir. Negatif şiddette elektrik alan uygulandığında malzemede gerçekleşecek olan tek fark faz geçişleri sırasında dipol çiftlerinin ters şekilde yönlenmesinden kaynaklı olacaktır. Bu farklılıktan kaynaklı olarak pozitif bölgede olduğu gibi faz geçişleri ve dipol çiftlerinin yeniden yönlenmesi sonucunda antiferroelektrik malzemelere ait olan karakteristik çift histerisiz eğrisi oluşacaktır. Şekil 2.13’ te görünen antiferroelektrik polarizasyon elektrik alan grafiğinde taralı alan antiferroelektrik malzemelerin kapasitör uygulamaları için kullanıldıklarında ne kadar yük depolayabileceğini göstermektedir [Berlincourt, 1968]. Şekillerden de anlaşılabileceği üzere antiferroelektrik malzemeler lineer dielektrik malzemelerden daha yüksek dielektrik sabitine sahip oldukları ve ferroelektrik malzemelere göre ise kalıntı ya da kalıcı polarizasyona sahip olmadıkları için kapasitör uygulamalarında daha üstün özelliklere sahiptirler.

2.2. PZT Katı Çözeltisi

Jaffe ve arkadaşların geliştirmiş olduğu $(\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3)$ -PZT katı çözeltisi perovskit yapıda kristalleşmektedir. Perovskit yapının köşelerine kurşun atomları yerleşirken kristal yapının yüzeylerinin merkezine ise oksijen atomları yerleşmektedir. Perovskit yapının köşesine yerleşen kurşun atomu ile yüzeye yerleşen oksijen atomunun çapları yaklaşık olarak $1.4 \text{ \AA}$ (angström) gibi bir büyüklüğe denk gelmektedir. Kurşun ve oksijen atomları $4 \text{ \AA}$ kafes parametresine sahip yüzey merkezli kristal kübik yapıyı oluştururlarken oktahedral koordinasyona sahip olan zirkonyum ve titanyum atomları ise birim hücrenin merkezine yerleşmektedirler.

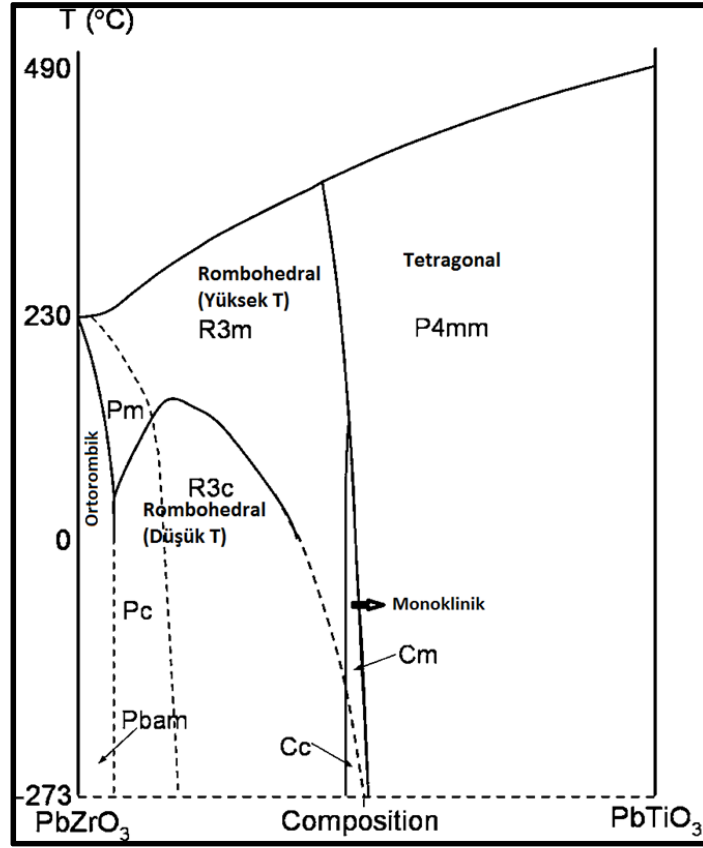


Şekil 2.14: Perovskit Yapı.

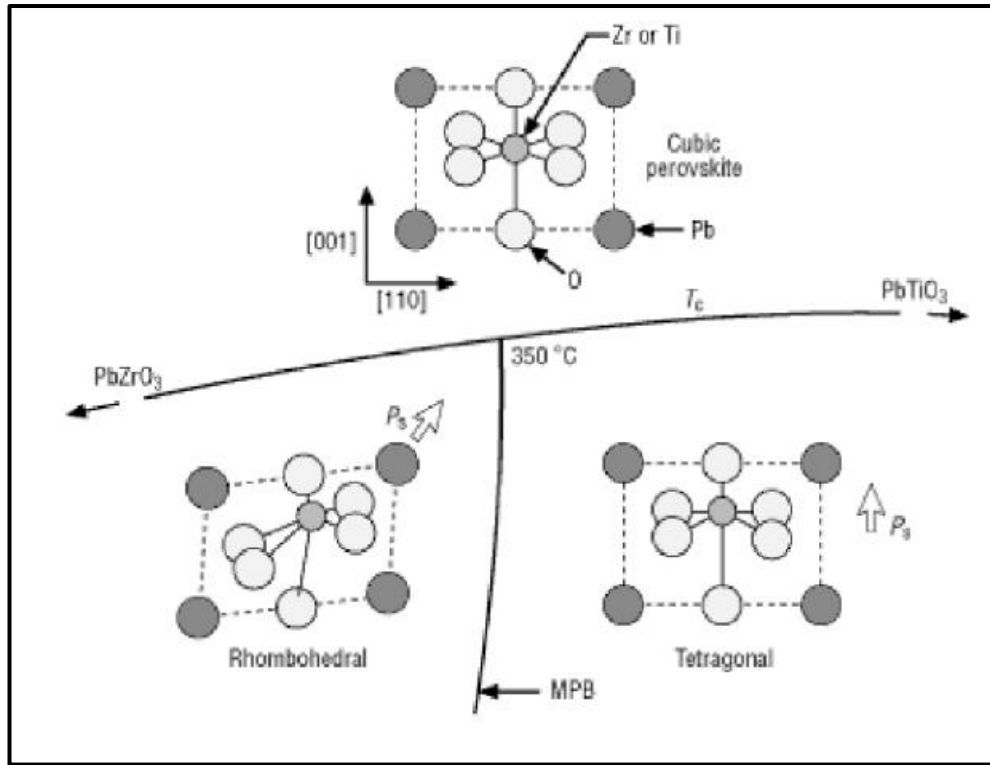
Şekil 2.14 'te perovskit kristal yapı gözlemlenmektedir [Hao et al., 2014]. Yüksek sıcaklıklardan soğutulmaya başlanan PZT katı eriyiğinde atomların yer değiştirmesi sonucunda faz değişimi gözlenmektedir. Morfotropik faz sınırında gerçekleşen dönüşümlerin sıcaklık ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Şekil 2.15'te gösterilmiş olan PZT faz diyagramı incelendiğinde morfotropik faz sınırının (MFS) önemli bir bölge olduğu anlaşılmaktadır [Izyumskaya N et al., 2007]. MFS ye yakın bölgelerde ise malzemedeki piezoelektrik özelliğin maksimum olduğu seviyelere çıktığı gözlemlenebilir ve bu bölgede yüksek polarizasyon kabiliyeti vardır [Tressler et al., 1998]. MFS'de PZT'nin kristal yapısı perovskit yapının rombohedral ve tetragonal olarak eğriltilmiş halinden oluşmaktadır (Şekil 2.16) [Tressler et al., 1998]. PZT den yapılmış olan birçok malzeme endüstri, iletişim, bilgi teknolojileri, askeri ve sağlık gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. PZT bileşikleri günümüzde en yaygın olarak kullanılan ferroelektrik malzemelerden biridir. Kurşun zirkonat titanat katı çözeltisine yapılan katkılar Tablo 2.1'de verilmiştir [Tressler et al., 1998].

Tablo 2.1: PZT katı çözeltisi için bilinen en yaygın katkıları

Pb için donörler	:	$\text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Th}^{4+}$
Ti – Zr için donörler	:	$\text{Ni}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{W}^{6+}$
Pb için akseptörler	:	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+$
Ti – Zr için akseptörler	:	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ga}^{3+},$ $\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
İzovalent arayer Katkıları :		$[\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+} (\text{Pb için})];$ $[\text{Sn}^{4+} (\text{Ti}^{4+} \text{ ve } \text{Zr}^{4+} \text{ için})]$



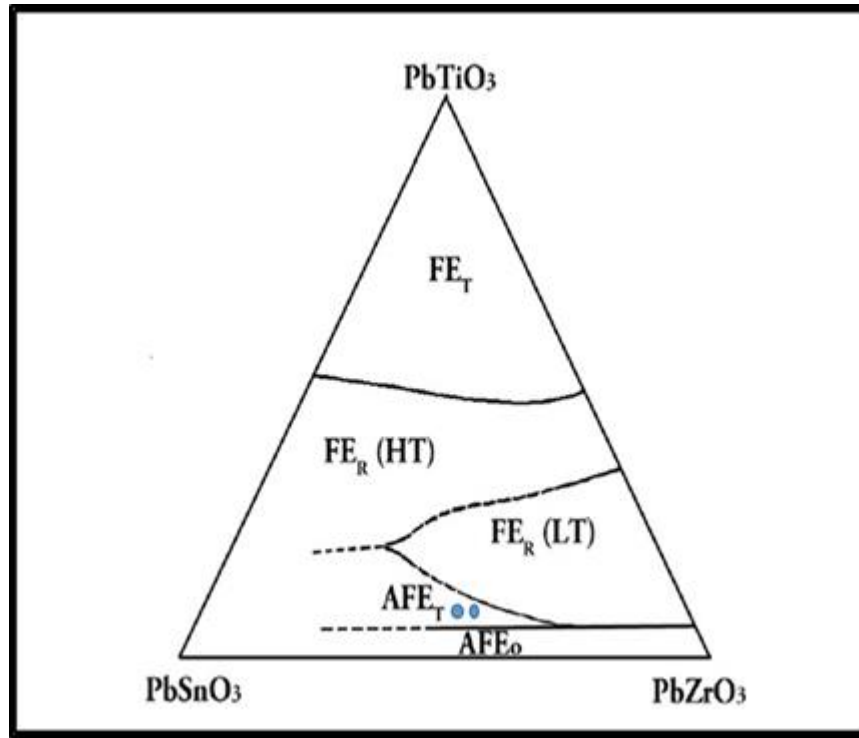
Şekil 2.15: Kurşun zirkonat – Kurşun titanat ikili faz diyagramı.



Şekil 2.16: $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ katı çözeltisinde kristal yapının sıcaklık ve kompozisyona bağlı değişimi.

2.3. Kalay Katkılı PZT Sistemi (PZSnT)

Bilindiği üzere antiferroelektrik özellik; kurşun zirkonat titanat (PZT) katı çözeltisi için kurşun zirkonata çok yakın kompozisyonlarda gözlemlenmektedir. Bir çok antiferroelektrik özellik gösteren seramik malzemelerin özelliklerini kararlı hale getirmek amacıyla kurşun zirkonat titanat katı çözeltisine kalay ve düşük miktarlarda (genellikle %2 at.) niobium ve lantanum eklenerek üretilmektedir [Viehland et al., 1998],[Viehland et al., 1995][Chang et al., 1985],[Speck et al., 1993]. Titanyum miktarının artması ile antiferroelektrik özellik gösteren kristal yapı normal bir ferroelektrik malzeme gibi davranış sergilmektedir. Kalay eklenmesi ile üretilmiş olan $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ sistemi ilk önce ferroelektrik malzemeler için Jaffe tarafından rapor edilmiştir [Jaffe et al., 1954] [Berlincourt et al., 1964]. Şekilde $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbSnO}_3$ (kısaltılmış hali ile PZST) nin üçlü faz diyagramı görülmektedir (Şekil 2.17) [Jaffe, 1971].



Şekil 2.17: PZSnT sistemine ait üçlü faz diyagramı.

Molce %70 lik kalay oksit ayrışma sınırı olarak bilinmektedir. Bu ayrışma sınırının ötesindeki kompozisyonlarda PZST sisteminin tamamıyla katı çözelti oluşturduğu bilinmektedir. Tetragonal simetriye sahip antiferroelektrik malzemeler, aslında, az sayıda olmalarına rağmen birbirlerine çok benzer fazlar içerir bu fazlar $x - y - z$ ışını kırınımı deseni incelendiğinde ise çok küçük farklarla gözlemlenebilmektedir [Jaffe, 1971]. PZST sisteminin genel formülü $Pb_{1-0.5z}Nb_z[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{1-z}O_3$ şeklindedir. $100x/100y/100z$ şeklindeki gösterimde PZST nin farkı bir notasyonu olarak bilinmektedir. PZST sisteminde yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiş olan yapılar tetragonal antiferroelektrik (AFE_T), ortorombik antiferroelektrik (AFE_O), tetragonal ferroelektrik (FE_T), yüksek sıcaklık rombohedral ferroelektrik ($FE_R(HT)$), ve düşük sıcaklık rombohedral ferroelektrik ($FE_R(LT)$) yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Titanyum miktarının artmasından kaynaklı olarak ferroelektrik faz geniş bir kompozisyon aralığında daha stabil hale gelmektedir. Aynı şekilde titanyum miktarı yerine PZST sisteminde kalay miktarı arttırıldığında ise titanyumun aksine antiferroelektrik fazın daha kararlı hale geldiği bilinmektedir. Yapılan araştırmaların ışığında Niobium atomları perovskit kristal yapının B bölgesine yerleşmesiyle A bölgesinde boşluk yarattığı belirlenmiştir [Berlincourt et al. 1961]. Niobium un yapıya

katılmasının başka bir etkisi ise koersif alanın azalmasıyla birlikte antiferroelektrik histerisiz eğrisinin daha fazla karesel şekilde olduğu ilişkilendirilmiştir [Taylor, 1967].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

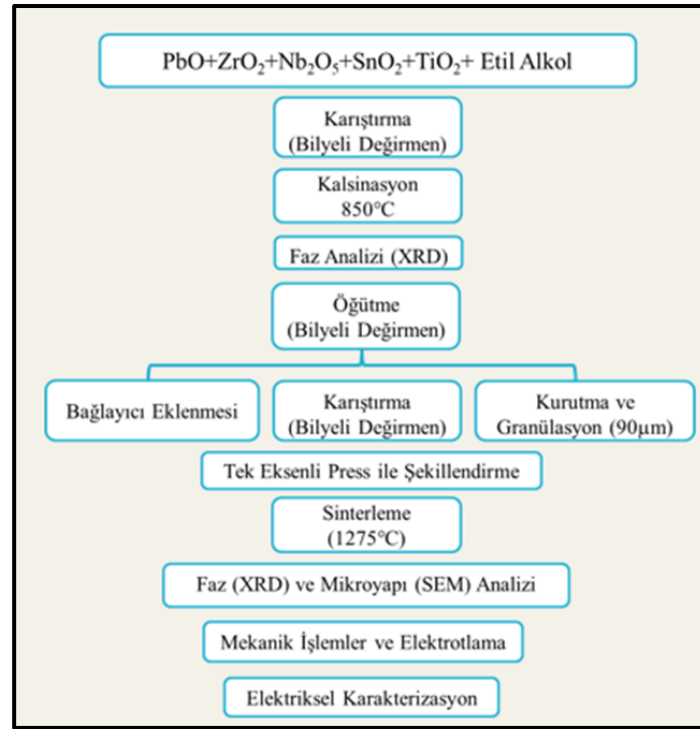
3.1. Toz Hazırlama ve Kütlesel Formda Numune Hazırlama

Bu çalışmada toz hazırlama işlemini gerçekleştirmek için oksitlerin karıştırılması metodu uygulanmıştır. Kullanılan hammaddeler ve hammaddelere ait toz boyutları ve saflık değerleri Tablo 3.1'deki gibidir.

Table 3.1: Toz üretimi için kullanılan hammaddeler.

Hammadde	Saflık	Markası	Toz Boyutu
PbO	99+%	Alfa Aesar	<10 μm
ZrO ₂	99+%	Alfa Aesar	<10 μm
TiO ₂	99+%	Alfa Aesar	<10 μm
SnO ₂	99+%	Alfa Aesar	<10 μm
Nb ₂ O ₅	99+%	Alfa Aesar	<10 μm

Kurşun zirkonat stanat titanat sistemine ait Zr:Sn oranı ve Ti oranı dikkate alınarak yapılan stokiyometrik reaksiyonların hesabı sonucunda tozların tartılması yapılmıştır. Deneysel çalışmanın akış diyagramı şekildeki gibidir.



Şekil 3.1: PZSnT seramiklerinin üretimine ait akış diyagramı.

Toz üretime ait verilen akış diyagramı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Şekil 3.1’deki akış diyagramı kullanılarak Tablo 3.2’de gösterilmiş olan kompozisyonlar üretilmiştir.

Tablo 3.2: Üretilen PZSnT Kompozisyonları

Kompozisyon	Nb Katkısı (% Mol)	Zirkonyum/Kalay (% Mol)	Ti Miktarı (% Mol)
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	2	57/43	6
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	0	57/43	6
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	2	60/40	6
$Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	0	60/40	6
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.92}Ti_{0.08}]_{0.98}O_3$	2	57/43	8
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.92}Ti_{0.08}]O_3$	0	57/43	8

Stokiyometrik olarak hazırlanan tozların kalsinasyonu sırasında gerçekleşmesi muhtemel olan PbO (kurşun oksit) kaybını telafi edebilmek için % molce PbO fazlası % 5 oranında eklenmiştir. Hazırlanan toz karışımları 3 ila 5 mm arasında çapa sahip olan zirkonya bilyeler etanol ile plastik şişe içerisine eklenerek 24 saat boyunca bilyeli değirmende tozların karıştırılmıştır.

24 saatlik tozların karıştırılması işleminden sonra tozlar kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi gerçekleştirilen tozlar silindirik şekle sahip seramik potaya konularak ağzı kapalı bir şekilde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi 850°C de 4 saat boyunca devam etmiştir. Kalsinasyon işlemi gerçekleştirilen tozlardan alınan örnekler tozların yapısal analizinin gerçekleştirilmesi amacıyla X – ışınları kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Kalsinasyon işlemi uygulanmış tozlar porselen havana alınıp kırma işlemi gerçekleştirildikten sonra tekrar zirkonya bilyeler ve etanol eklenerek 6 saat boyunca bilyeli değirmende kırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kırma işlemi sonrasında tozlara tekrardan kurutma işlemi uygulanmış ve bağlayıcı ekleme işlemine hazır hale getirilmişlerdir. İkinci kurutma işleminden sonra geriye kalan toz ağırlığına bağlı olarak %17 polimerik içerikli bağlayıcı gerekli hesaplamalar yapılmak koşuluyla zirkonya bilyeler ile etil metil keton eklenmek koşuluyla pilastik şişenin içerisine eklenerek 24 saat boyunca bağlayıcının tozları saracak şekilde dağılması sağlanmıştır. 24 saatlik bağlayıcı ekleme işleminin sonrasında tozlar tekrardan kurutmaya alınarak numune hazırlama işlemine hazır hale getirilmişlerdir.

3.2. Kütlesel Şekilde Numune Hazırlama İşlemleri

Bağlayıcı eklenip kurutma işlemi gerçekleştirilen tozlar tek eksenli pres yardımıyla kütlesel şekilde üretilmek üzere 1.1 gram PZSnT tozu 12 mm çapa sahip pres kalıpları kullanılarak 100 MPa basınç altında 2 dakika süreyle preslenmiştir. Presleme işlemi gerçekleştirilen numuneler sinterleme işlemine tabi tutulmak için hazırlanmışlardır. Sinterleme işlemi için üretilen silindirik numuneler seramik pota içerisine, kalsine alümina tozları, numuneleri üretmek için kullanılan tozdan eklenerek ve numunelerin toplam ağırlıklarının %25'i oranında PbO – ZrO₂ atmosfer tozu eklendikten sonra yerleştirilmiştir. Seramik potalar kapatılarak, kalsine alümina tozu ve su karışımı ile sıvanmıştır. Sinterleme işlemi ve tozlara eklenen bağlayıcının yakılması işlemi aynı anda gerçekleştirilmiş olup 600°C de yaklaşık olarak 1 saat boyunca bağlayıcı yakma işlemi gerçekleştirildikten sonra 1275°C ye çıkılarak 2 saat boyunca sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin gerekli yüzey işlemleri yapılarak homojen bir şekilde elektrotlama işleminin gerçekleştirilmesi için hazırlanmaya başlanmıştır. Elektrotlama işleminde numunelerin yüzeyine homojen şekilde gümüş sürülmüş ve kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi sırasında silindirik numunelerin yan yüzeylerine temas eden gümüş aseton yardımıyla temizlenerek gümüşün pişirilmesi işlemi sonrasında iletkenlik sağlaması engellenmek amacıyla temizlenmiştir. Gümüş kurutma işlemi yapılan numuneler seramik bir pota içerisine dikey olacak şekilde yerleştirilip gümüşün pişirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Gümüş pişirilmesi işlemi 600 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca ısıtılmasına tabi tutularak gerçekleştirilmiştir. Gümüş pişirme işleminden sonra numunelerin kalınlığı ve yüzey alanları hesaplanarak polarizasyon - elektrik alan, elektrik alan – deplasman ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik özelliklerinin ölçümüne hazırlanmışlardır.

3.3. Yapısal Analizler

Yapısal analizler için X ışını kırınımı difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yapısal analizler ilk olarak kalsinasyon işlemine tabi tutulan tozlara uygulanmış ve XRD ile faz analizi gerçekleştirilmiştir. Bu ilk analiz üretilmek istenen kompozisyonun saf olarak oluşup oluşmadığına ve yapının içerisinde piroklor adı verilen istenmeyen fazın bulunup bulunmadığı hakkında bilgi vermektedir. Sinterleme sonrasında da XRD analizi tekrarlanmıştır. Sinterlenmiş numuneler kırıldıktan sonra etanol içerisinde temizlenip SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi için numune hazırlanmıştır. Kırılma yüzeyinden alınan SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri sayesinde numunelerin sinterlenmesi ve kırılma davranışları hakkında bilgiler elde edildi.

3.4. Elektriksel Ölçümler

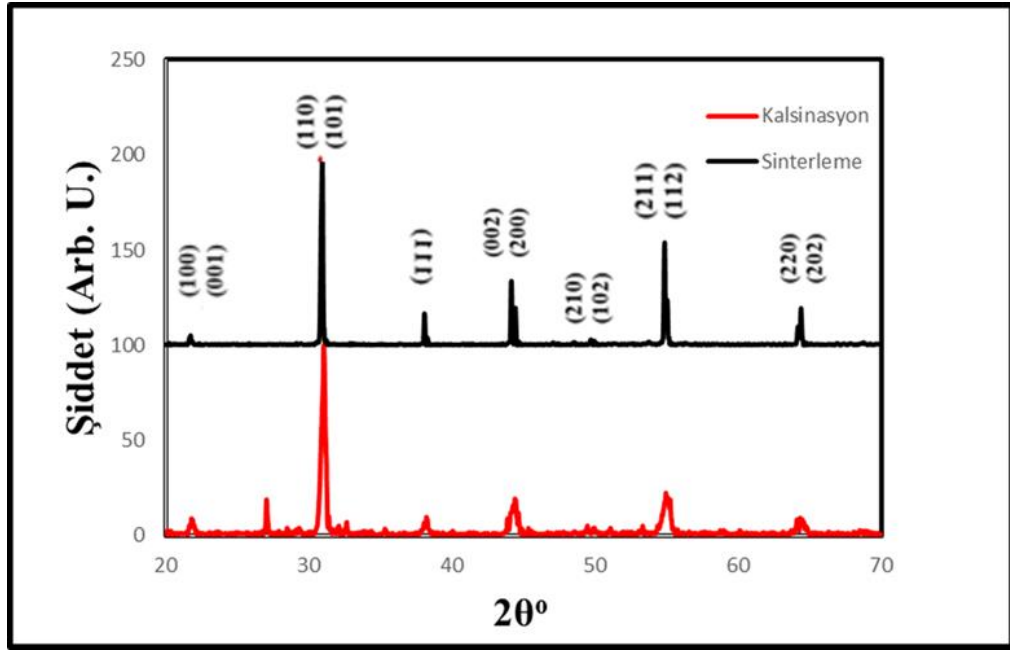
Numunelerin polarizasyon – elektrik alan ($P - E$) ve deplasman – elektrik alan ($\chi - E$) ölçümleri için ferroelektrik ölçüm (Radiant-Precision, USA) cihazı kullanılmıştır. Numunelerin frekansa ve sıcaklığa bağlı dielektrik sabitlerinin ölçülmesinde ise LCR metre (indüktans-kapasitans-reaktans) (Hioki 5220-Japan) kullanılmıştır. Curie sıcaklığı, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp sıcaklığa bağlı

olarak 1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz değerlerinde ölçümleri yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümü dakikada 3° sıcaklık artışı olacak şekilde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR ve İRDELEME

4.1. XRD Sonuçları

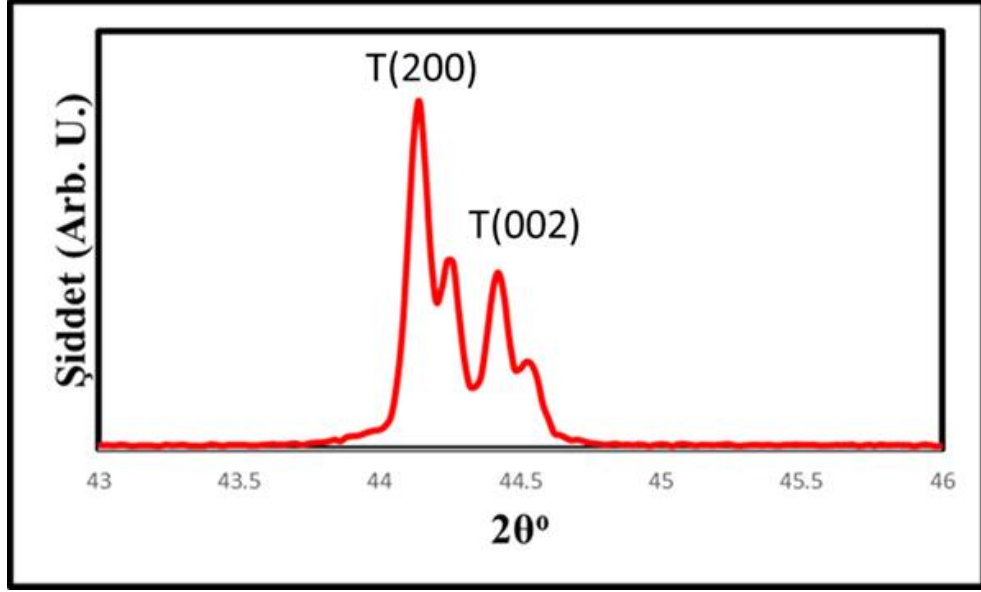
Sinterleme işlemi uygulanmış olan niobium katkılı ve niobium katkısı içermeyen farklı zirkonyum kalay oranına sahip ve farklı titanyum oranına sahip numunelerin yapısal analizlerinde öncelikle X ışını kırınımı yöntemi kullanılmıştır. X ışını kırınımı (XRD) analizleri sonucunda numunelerin hepsinin perovskit yapıda kristalleştiği gözlemlenmektedir. Perovskit yapıda kristalleşen numunelerin literatürde yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak hangi simetriye sahip olduklarını anlamak için (002) (200) pikinin gözlemlendiği aralıklarda detaylı x ışını taramaları yapılmıştır.



Şekil 4.1: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

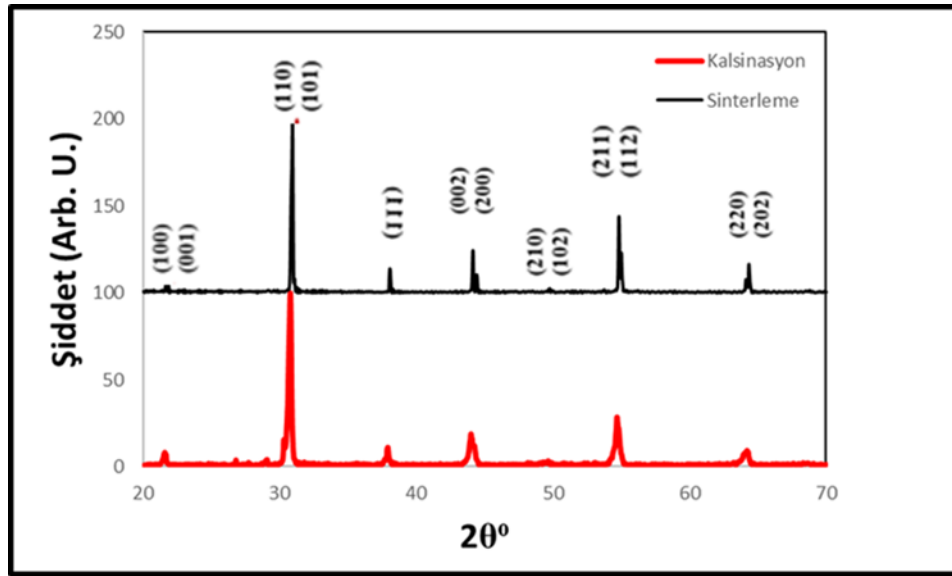
Şekil 4.1’de $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonunun kalsinasyon ve sinterleme sonrasına ait XRD deseni görülmektedir. Kalsinasyon sonrasında yaklaşık olarak 27° civarında gözlenen pikin kalay oksit (SnO_2)’e ait olduğu belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında üretilmiş pelet şeklindeki numunelerden hiçbir yüzey işlemi uygulanmadan alınmış XRD sonucu incelendiğinde kalsinasyon sonrasında gözlemlenmiş olan kalay oksit (SnO_2) pikinin

gözlemlenmediği ve tam anlamıyla perovskit yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrasındaki XRD deseninden kristal yapının tetragonal simetriye sahip olduğu gözlemlenmektedir. Fakat çalışılan kompozisyon $\text{AFE}_\text{O} - \text{AFE}_\text{T}$ faz sınırına yakın olduğu için tam anlamıyla tetragonal simetriye sahip olduğu söylenememektedir. Bu yüzden kristal yapının simetrisinin belirlenebilmesi için literatürden de bilindiği üzere (200) (002) piklerine bakılmıştır.



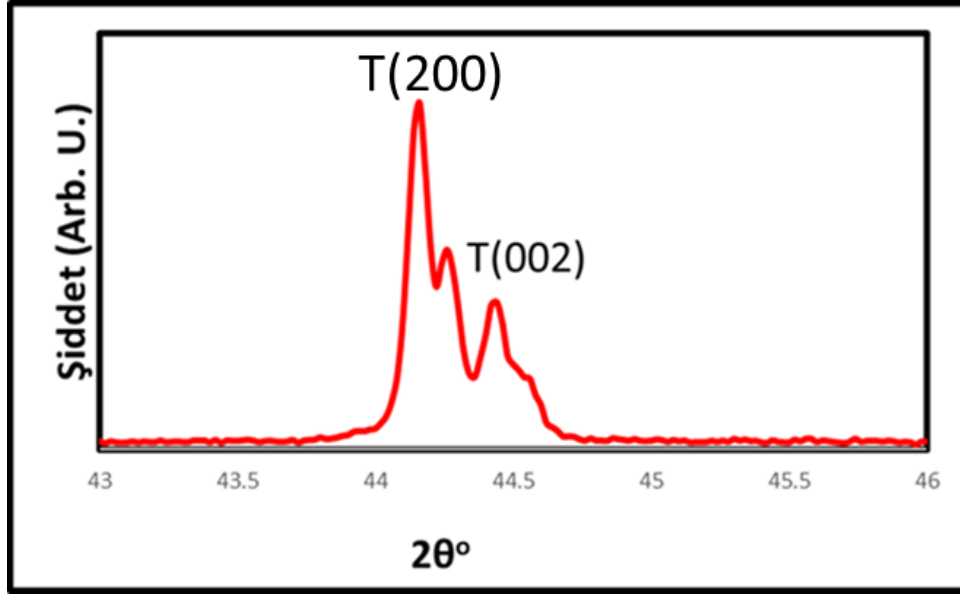
Şekil 4.2: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piki XRD deseni.

$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piklerine ait XRD deseni şekilde görülmektedir (Şekil 4.2). XRD desenine göre $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonundan üretilen numunede $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ ışınları yaptığı gözlemlenmiştir. (200) (002) piklerinin XRD analizinden sonra üretilen numunenin tetragonal olduğu sonucuna varılmıştır.



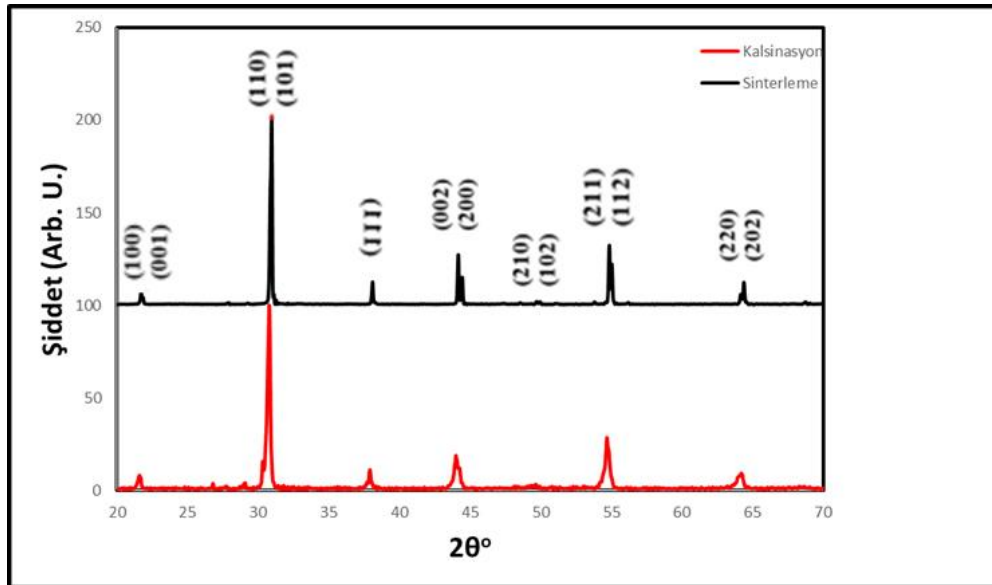
Şekil 4.3: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

Şekil 4.3'te Niobium katkılı $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni incelendiğinde kalsinasyon sonrasında 30° civarında düşük şiddete sahip olan ikincil faz olan piroklor piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sonrasında genel olarak perovskit yapı gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrasında yüzey işlemi uygulanmamış olan numunlerin XRD sonuçları incelendiğinde kalsinasyon sonrasında gözüken ikincil faz olarak oluşan piroklorun yok olduğu ve sadece perovskit piklerinin kaldığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde sinterleme sonrası oluşan perovskit yapı tetragonal simetriye benzediği sonucu çıkarılmaktadır.



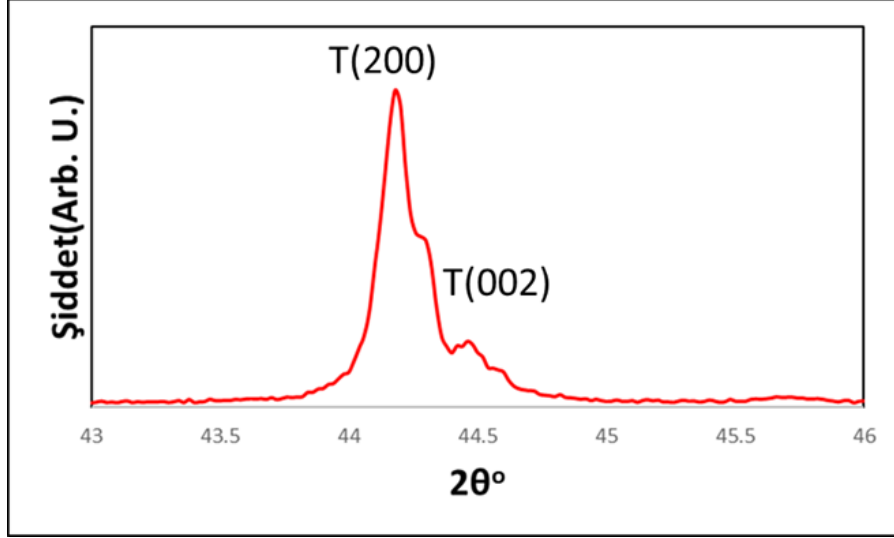
Şekil 4.4: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonunun (200) (002) pikine ait XRD deseni.

$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piki şekilde verilmiştir (Şekil 4.4). Şekilde (200) (002) pikine ait X – ışını kırınım deseni incelendiğinde $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ ışınları yapmış olduğu görülmektedir. (200) (002) piklerinin incelenmesi sonucunda yapının tetragonal olduğu belirlenmiştir.



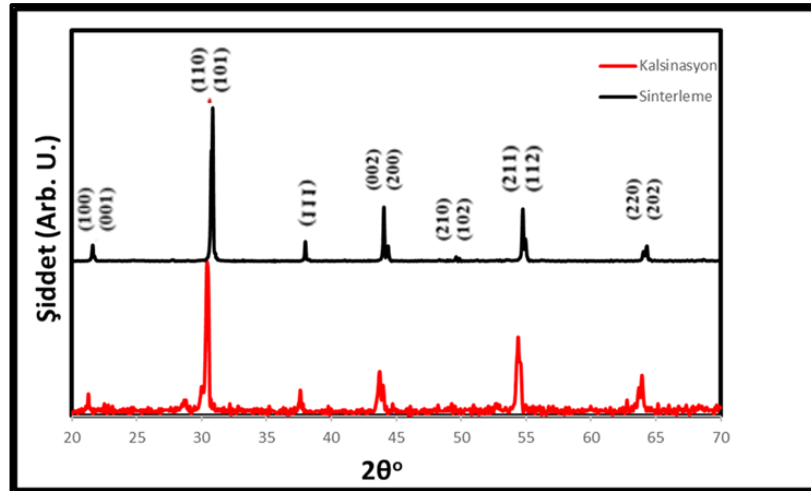
Şekil 4.5: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

Şekil 4.5'te $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni verilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında yapıda ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiş olup bu oluşan ikincil fazların sinterleme işlemi sonrasında gözükmediği gözlemlenmiştir.



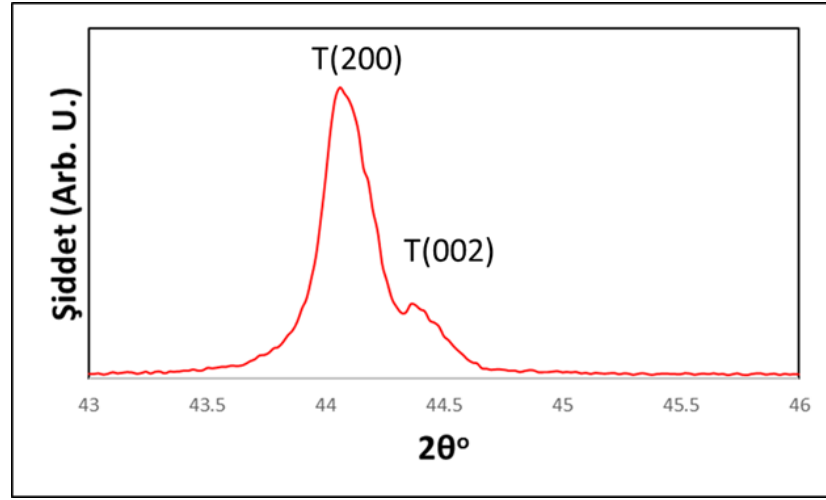
Şekil 4.6: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonunun (200) (002) pikine ait XRD deseni.

Şekil 4.6'da $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonunun 200 pikine ait XRD deseni görülmektedir. (200) (002) pikleri incelendiğinde seramik numunenin tetragonal simetriye sahip olduğu söylenebilmektedir.



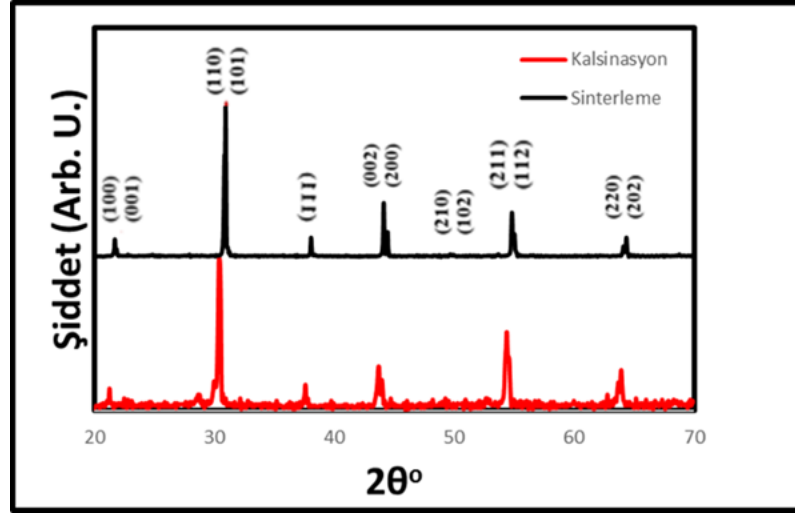
Şekil 4.7: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

Niobium katkısı bulunmayan Pb [(Zr_{0.57} Sn_{0.43})_{0.94} Ti_{0.06}]O₃ kompozisyonun kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD deseni incelendiğinde 30° civarında düşük şiddette oluşan pik gözlemlenmiştir. Bu oluşan pikin ikincil faz olarak toz üretimi sırasında eklenen fazlalık kurşun oksit (PbO)’ e ait olduğu gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sonuncunda perovskit yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra ise yapıda herhangi bir ikincil faza ait pik oluşumu gözlemlenmemiş olup tek fazlı perovskit yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.



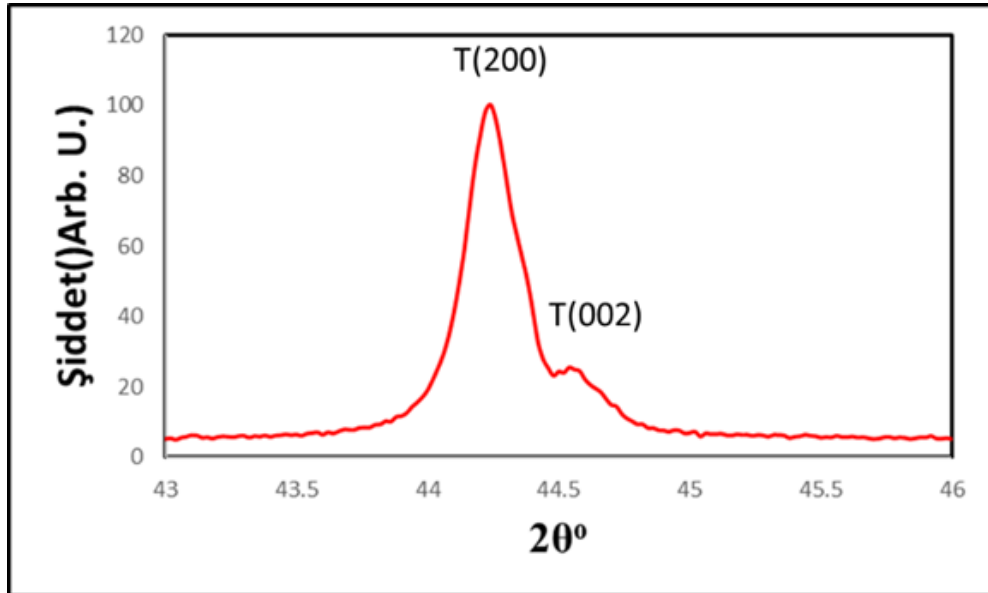
Şekil 4.8: Pb [(Zr_{0.57} Sn_{0.43})_{0.94} Ti_{0.06}]O₃ kompozisyonunun (200) (002) piklerine ait XRD deseni.

Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O₃ kompozisyonunun (200)(002) piklerine ait XRD deseni şekilde verilmiştir (Şekil 4.8). Yapılan incelemenin sonucunda seramik numunenin tetragonal simetriye sahip olduğu gözlemlenmektedir.



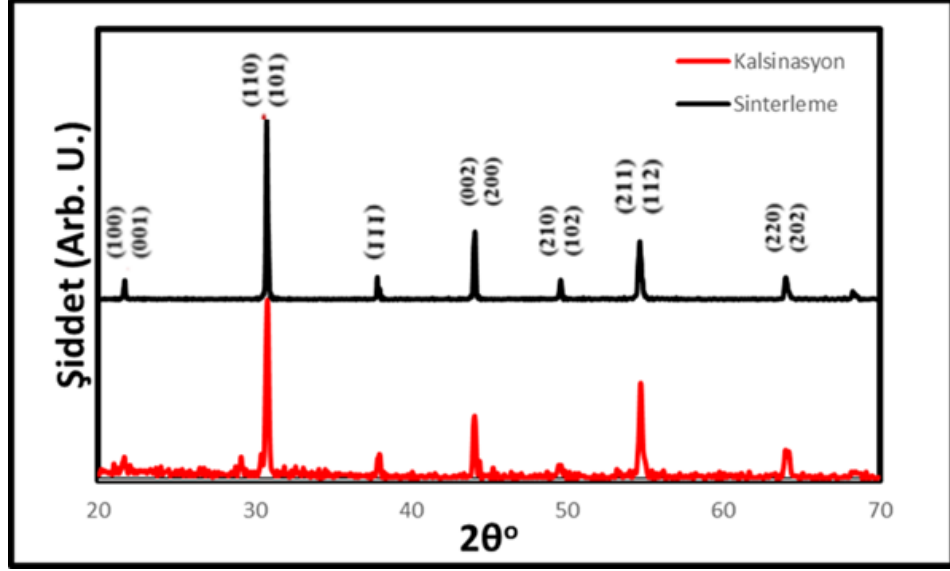
Şekil 4.9: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57} \text{Sn}_{0.43})_{0.92} \text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

Şekil 4.9’da $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57} \text{Sn}_{0.43})_{0.92} \text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sonrasına ait X – ışını kırınım deseni verilmiştir. Niobium katkısı içermeyen bu kompozisyonda da kalsinasyon sonrasında düşük şiddette ikincil faz piki görülmektedir. Oluşan bu ikincil fazın fazlalık kurşun oksitten kaynaklandığı X ışını çalışması sonucunda anlaşılmıştır. Sinterleme sonrasında kompozisyonda herhangi bir ikincil fazın gözlemlenmediği ve tek fazlı perovskit yapının oluştuğu görülmüştür.



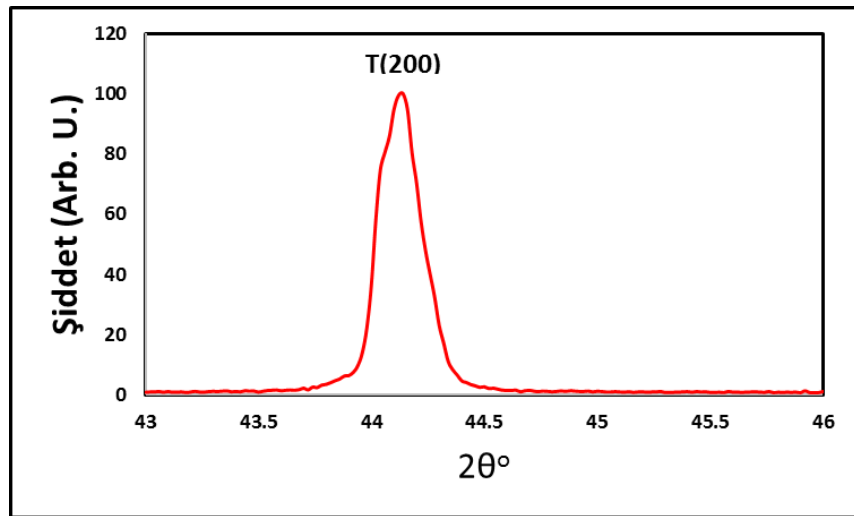
Şekil 4.10: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57} \text{Sn}_{0.43})_{0.92} \text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piklerinin XRD deseni.

$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57} \text{Sn}_{0.43})_{0.92} \text{Ti}_{0.08}] \text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piklerine bakıldığında sadece tetragonal simetriye ait olan piklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60} \text{Sn}_{0.40})_{0.94} \text{Ti}_{0.06}] \text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni.

$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60} \text{Sn}_{0.40})_{0.94} \text{Ti}_{0.06}] \text{O}_3$ kompozisyonuna ait XRD deseni şekilde verilmiştir (Şekil 4.11). Kalsinasyon sonrasında ikincil faz oluşumu gözlemlenmiştir. Oluşan ikincil fazın sinterleme işlemi sonrasında yapılan XRD analizinde gözükmediği ve tek fazlı perovskit yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.



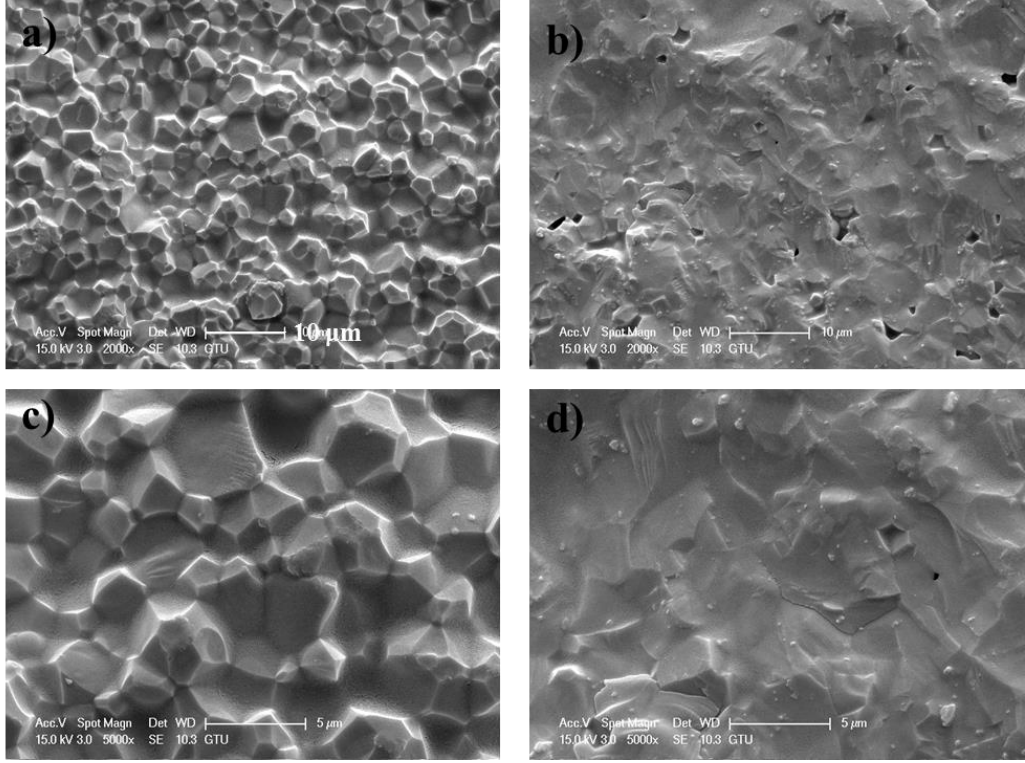
Şekil 4.12: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60} \text{Sn}_{0.40})_{0.94} \text{Ti}_{0.06}] \text{O}_3$ kompozisyonuna ait (200) (002) piklerinin XRD deseni.

Şekil 4.12’de $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonun (200) (002) piklerinin XRD deseni verilmiştir. Şekilden kompozisyonun tetragonal simetriye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bütün kompozisyonların XRD analizlerinin incelenmesi sonucunda oluşan yapıların tek bir fazdan oluşan perovskit yapıda oldukları sinterleme sonrasında yapılan XRD analizlerinin sonucunda gözlemlenmiştir. Üretilen kompozisyonların hepsinin tetragonal simetri gösterdiği detaylı olarak yapılan XRD analizinin sonucunda gözlemlenmiştir.

4.2 SEM Görüntüleri ve Mikroyapı Analizleri

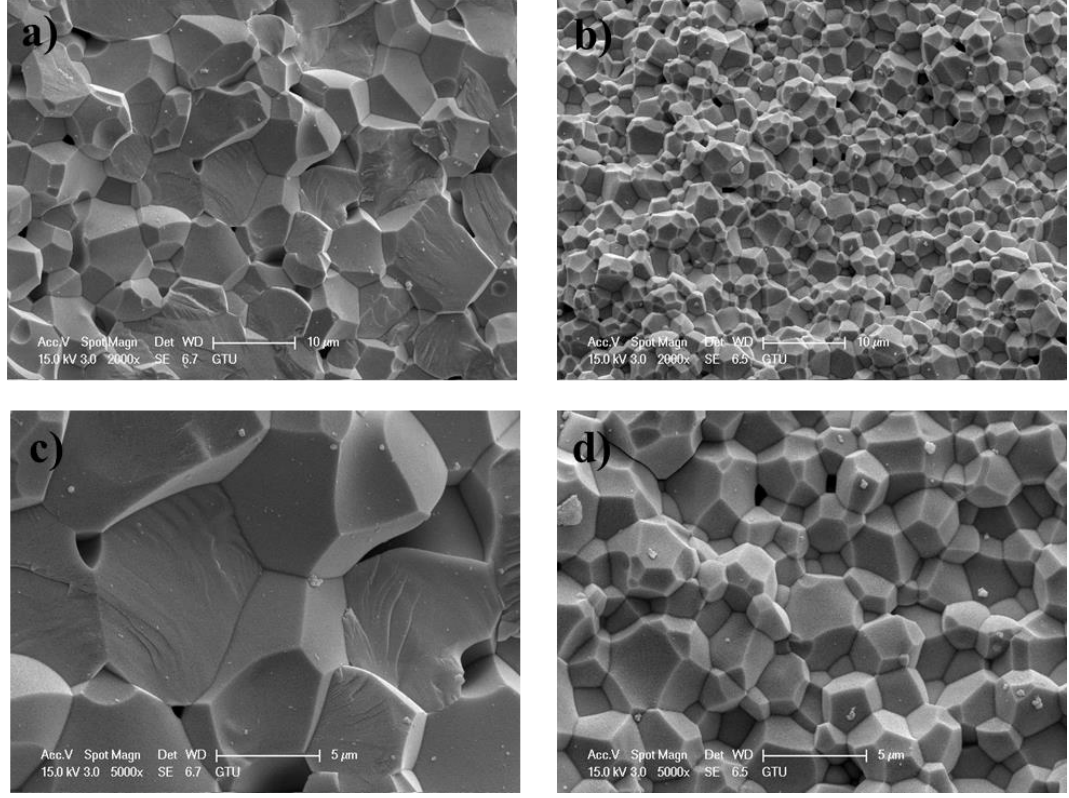
Çeşitli kompozisyonlarda üretilmiş olan zirkonyum kalay oranı sabit tutulup titanyum oranı değiştirilen ve titanyum oranı sabit tutulup zirkonyum kalay oranı değiştirilen niobium katkısı içeren ve niobium katkısı bulunmayan PZSnT seramiklerine ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri farklı büyütmelerde incelenmiştir. SEM analizinin yapılmasının başlıca nedenleri arasında numunelerin yoğunlaşmaları hakkında bilgi vermesi, kırılma yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerine bakılarak kırılma türü hakkında bilgi vermesi bu analizin yapılmasının başlıca nedenleri arasında gösterilebilir. Taramalı elektron mikroskobu analizinin bir diğer yapıma amacı ise üretilen numunelerin tane yapısının incelenmesidir. Numunelerin nasıl bir tane yapısına sahip olduğu sinterleme işleminin yeterli olup olmadığını ya da sinterleme sırasında herhangi bir sıvı fazın ortamda kalıp kalmadığı hakkında da çeşitli bilgiler vermektedir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü alınan numunelere sinterleme sonrasında yapılan yüzey iyileştirme işlemleri haricinde herhangi bir termal dağlama ya da türevi bir işlem uygulanmamıştır. Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü alınan numunelerin tümü kırılma yüzeylerinden alınmıştır. Şekil 4.13’te niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonu ile içerisinde niobium katkısı bulunmakta olan $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Üretilmiş olan kompozisyonlardan niobium katkısı bulunmayan PZSnT seramiğinin tane içi kırılma gerçekleştirdiği, niobium katkılı olarak üretilen seramiğin ise tane sınırlarından kırıldığı gözlemlenmiştir. Üretilen katkılı ve katkisiz kompozisyonların yoğunlaşmalarının yeterli olduğu

görülmektedir. Niobium katkısız kompozisyonun ince taneli yapıya sahip olduğu gözükmemektedir.



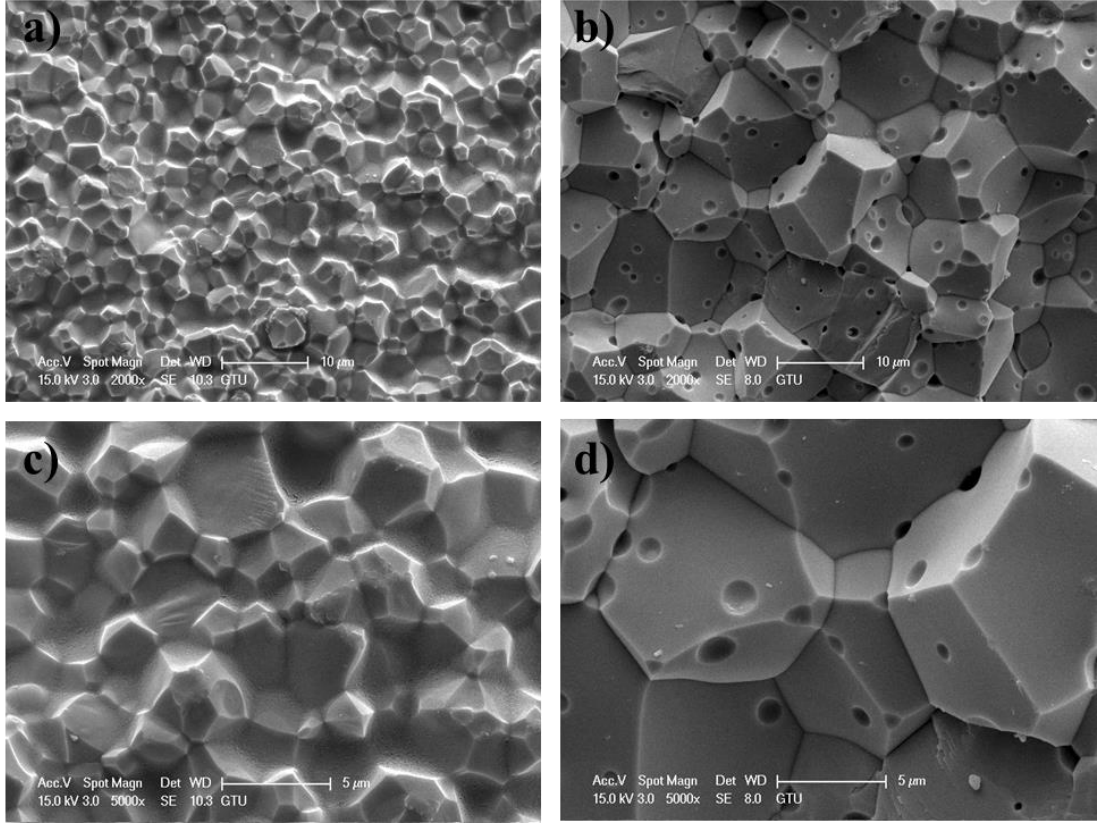
Şekil 4.13: a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x,
b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x,
c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x,
d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x.

Şekil 4.14'te niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlara ait SEM görüntüleri görülmektedir. Niobium katkılı ve katkısız kompozisyonların tane içi kırılmalar gerçekleştirdikleri görülmektedir. Niobium katkısı içermeyen kompozisyonda aşırı tane büyümesi gerçekleştiği, niobium katkılı kompozisyonda ise ince taneli bir yapı olduğu gözükmemektedir. Niobium katkılı ve katkısız kompozisyonların yoğunlaşmalarının yüksek olduğu taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden anlaşılmaktadır.



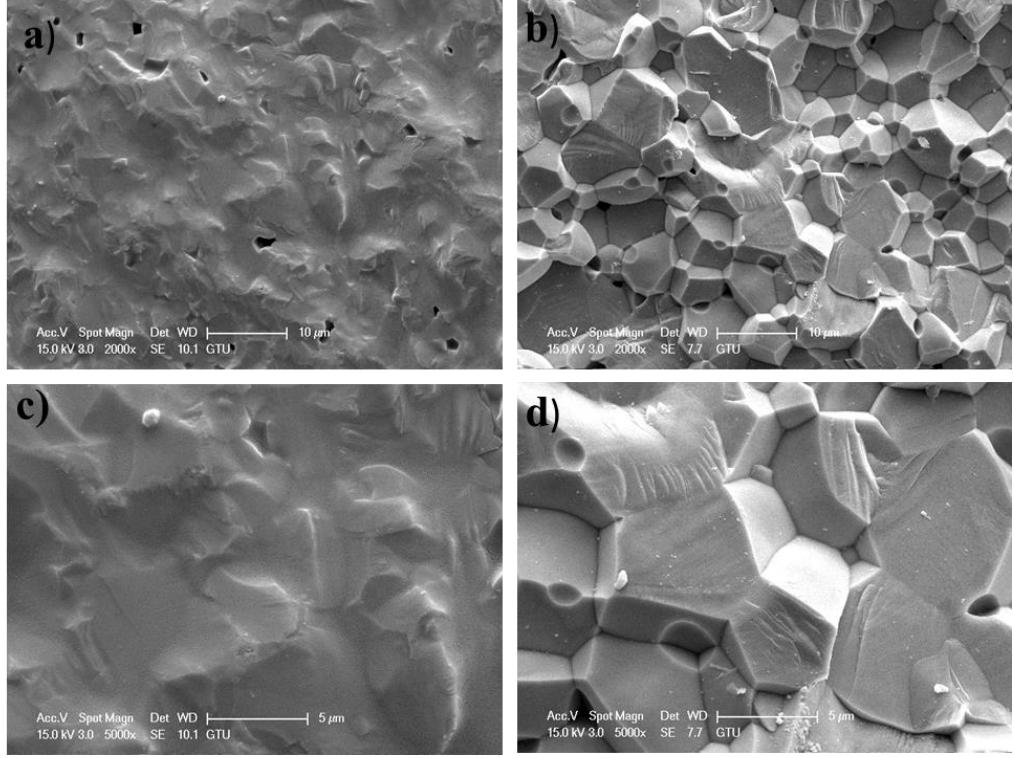
Şekil 4.14: a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x,
b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x,
c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x,
d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x.

Şekil 4.15'te $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarından üretilen seramiklere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Üretilen seramiklerden %8 titanyum içerikli seramik numune yüksek yoğunluğa sahip olmasının yanında tanelerin içerisinde boşlukların olduğu da gözlemlenmektedir. Her iki kompozisyonunda tane içi kırılma gerçekleştirdiği ve titanyum miktarı arttıkça tane boyutunun artmış olduğu taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden anlaşılmaktadır.



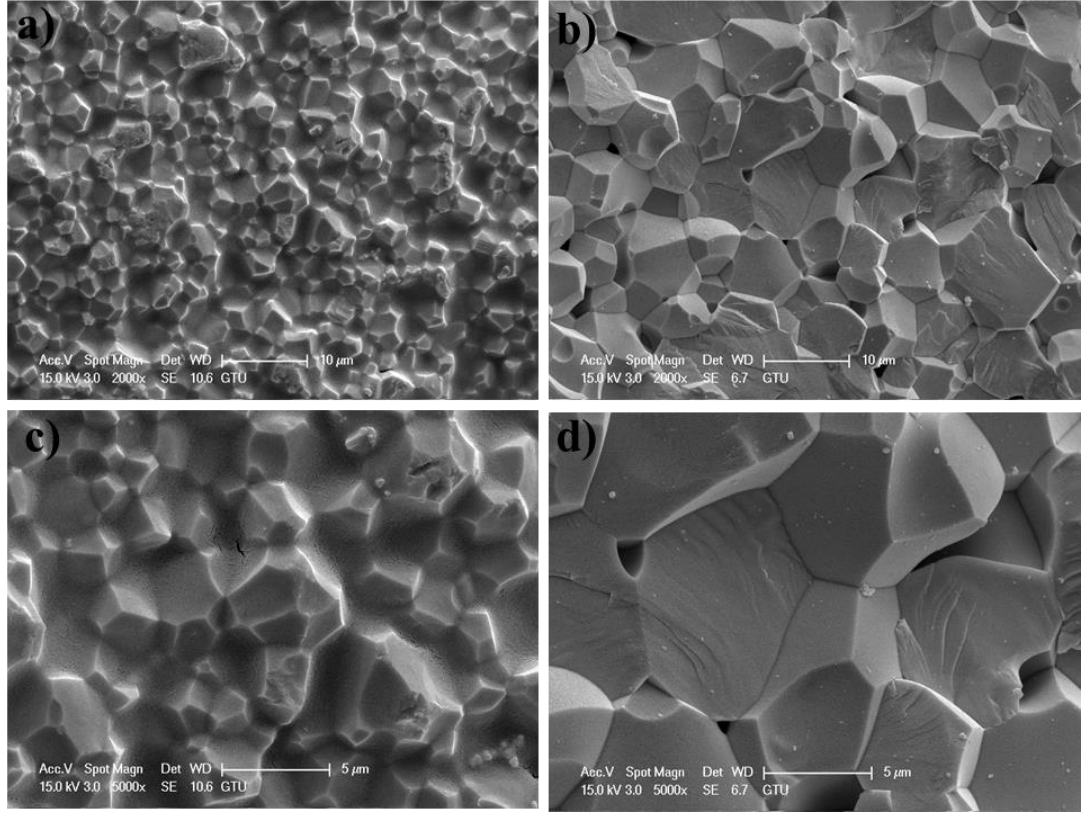
Şekil 4.15: a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ 5000x.

Şekil 4.16’da niobium katkısı içeren zirkonyum kalay oranı sabit ve değişen titanyum miktarına sahip olan $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonu ile $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}$ kompozisyonuna ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Titanyum miktarı %8 olan seramik tane içi kırılma gerçekleştirmiştir. Seramik kompozisyonlar yüksek yoğunluğa sahiptirler. Titanyum miktarı fazla olan niobium katkılı kompozisyondan üretilen seramik numune iri taneli bir yapıya sahip olduğu taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden anlaşılmaktadır.



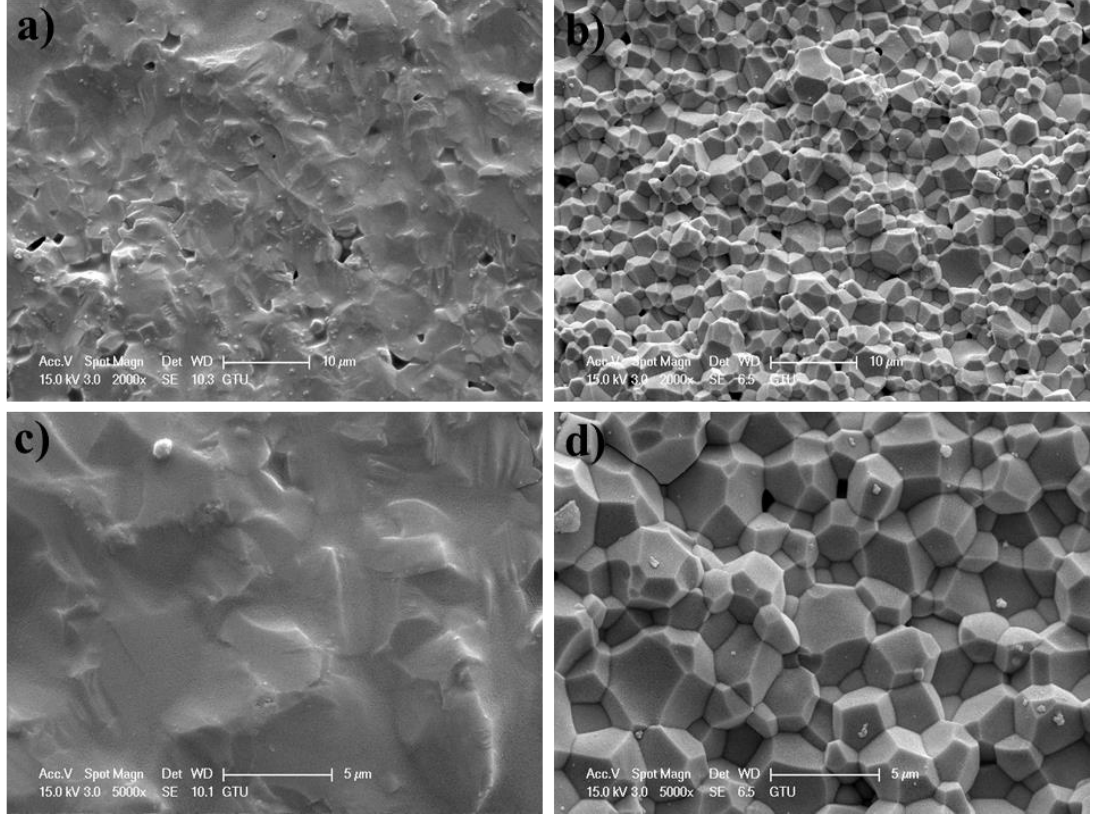
Şekil 4.16: a) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x,
 b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$,
 c) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x,
 d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x.

Şekil 4.17’de farklı zirkonyum kalay oranına sahip olan niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonlarından üretilen PZSnT seramiklere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden de anlaşılacağı üzere zirkonyum kalay oranı 57/43 olan kompozisyonun daha ince taneli yapıya sahip olduğu gözükmemektedir. Zirkonyum kalay oranı arttırıldığında niobium katkısız seramikler için tane boyutunun artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Her iki kompozisyonundan üretilen seramik numunelerin yoğunlaşmalarının yüksek olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.17: a) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, b) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 2000x, c) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x, d) $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ 5000x.

Şekil 4.18’de farklı zirkonyum kalay oranına sahip niobium katkısı içeren $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarından üretilmiş olan seramik numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir. Zirkonyum kalay oranı 60/40 olan niobium katkılı kompozisyondan üretilmiş seramik numunenin tane içerisinde kırıldığı gözlemlenmiştir. Zirkonyum kalay oranı daha fazla olan kompozisyondan üretilmiş olan numunenin ince taneli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: a) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x,
b) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 2000x,
c) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x,
d) $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ 5000x.

Tüm kompozisyonların taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden yola çıkılarak niobium miktarının mikroyapı ve elektriksel özellikleri etkilediği görülmüştür. Tang et al. göre niobium miktarının %1.8 molden fazla eklenmesinin tane boyutunu küçülteceği yönünde ve en ideal niobium miktarının %1.8 olduğunu söylemektedir. Molce %2 ve üzerinde niobium eklenmesinin tane boyunu azalttığını gözlemlemiştir. Bu durumu şu şekilde açıklamaktadır. Niobium bilindiği üzere soft katkıdır Niobium katkısı perovskit yapıya girdiğinde B bölgesine yerleşir çünkü zirkonyum ve titanyumdan daha yüksek valans değerine sahiptir. Niobium un yapıya girmesiyle fazladan pozitif yük açığa çıktığı için elektronötralityi sağlayabilmek için kurşun boşluğu yapıda yaratılır. Bu kurşun boşlukları atomların mükemmel kristal yapıya geçmelerini kolaylaştırır sinterleme süresince kütle transferi kolayca gerçekleşeceği için tane büyümesi ve yoğunlaşmanın artacağı yönünde yaptığı çalışmalar sonucunda ortaya çıkarmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkarılabilecek bir diğer başka sonuç ise şudur. Niobiumun yapıya eklenmesiyle

oluşturduğu kurşun boşluğu madde taşınımının daha kolay bir hale gelmesini sağladığı için niobiumlu kompozisyonların niobiumsuz kompozisyonlara göre çok daha kolay sinterlendiği söylenebilmektedir [Tang et al.,2009].

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda molce %2 niobium katkısı içeren kompozisyonların niobium katkısı içermeyen kompozisyonlara göre daha ince tane yapısına sahip oldukları gözlemlenmiştir.

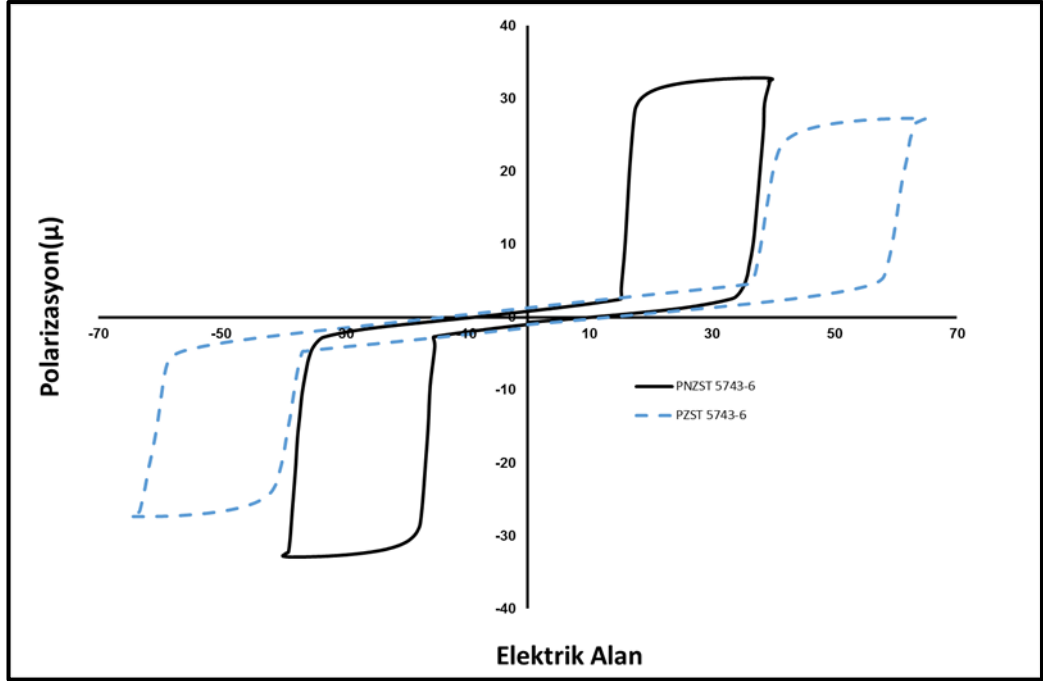
4.3 Elektriksel Ölçümler

Farklı kompozisyonlarda üretilen molce %2 niobium katkılı ve katkısız PZSnT seramiklerine ait elektriksel ölçümler incelendiğinde molce %2 niobium katkılı zirkonyum kalay oranı 57/43 olan %8 titanyum içerikli PZSnT seramiğinin haricinde üretilmiş olan bütün kompozisyonlarda çift histerisiz eğrisine sahip olan antiferroelektrik özellik gösterdikleri gözlemlenmiştir. Üretilen bütün kompozisyonlar zirkonyum kalay oranı, niobium katkısı ve titanyum miktarına göre incelenmiştir. Elde edilen elektriksel ölçümler Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1: Antiferroelektrik gözlenen kompozisyonlara ait elektriksel ölçümler

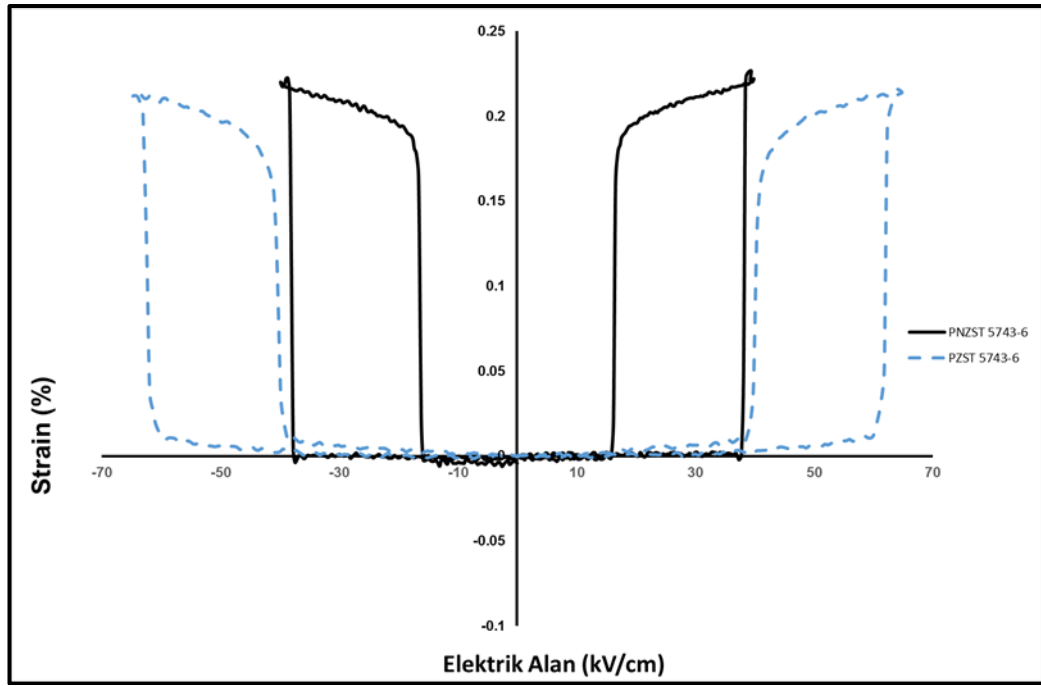
KOMPOZİSYON	E _{FE-AFE} (kV/cm)	E _{AFE-FE} (kV/cm)	P _M (μC/cm ²)	P _R (μC/cm ²)
Pb _{0.99} Nb _{0.02} [(Zr _{0.57} Sn _{0.43}) _{0.94} Ti _{0.06}] _{0.98} O ₃	15	35	33	0
Pb _{0.99} Nb _{0.02} [(Zr _{0.60} Sn _{0.40}) _{0.94} Ti _{0.06}] _{0.98} O ₃	3	29	33	5
Pb[(Zr _{0.60} Sn _{0.40}) _{0.94} Ti _{0.06}]O ₃	30	55	35	0
Pb[(Zr _{0.57} Sn _{0.43}) _{0.92} Ti _{0.08}]O ₃	23	-5	32	30
Pb[(Zr _{0.57} Sn _{0.43}) _{0.94} Ti _{0.06}]O ₃	35	55	27	0

Şekil 4.19’ da %6 titanyum içerikli niobum katkısı içeren ve niobium katkısı içermeyen sabit zirkonyum kalay oranına sahip kompozisyonlara ait P – E grafiği verilmiştir. Şekilden de anlaşılaçağı üzere niobium katkılı kompozisyon için daha düşük kilovolt değerlerinde çift histerisiz eğrisinin doygunluğa ulaştığı gözlemlenmektedir. Niobium katkılı kompozisyonun katkısız sisteme göre daha yüksek P_{max} değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Niobium katkısı içeren kompozisyonun daha düşük E_{AFE – FE} ve E_{FE – AFE} değerine sahip olduğu görülmektedir.



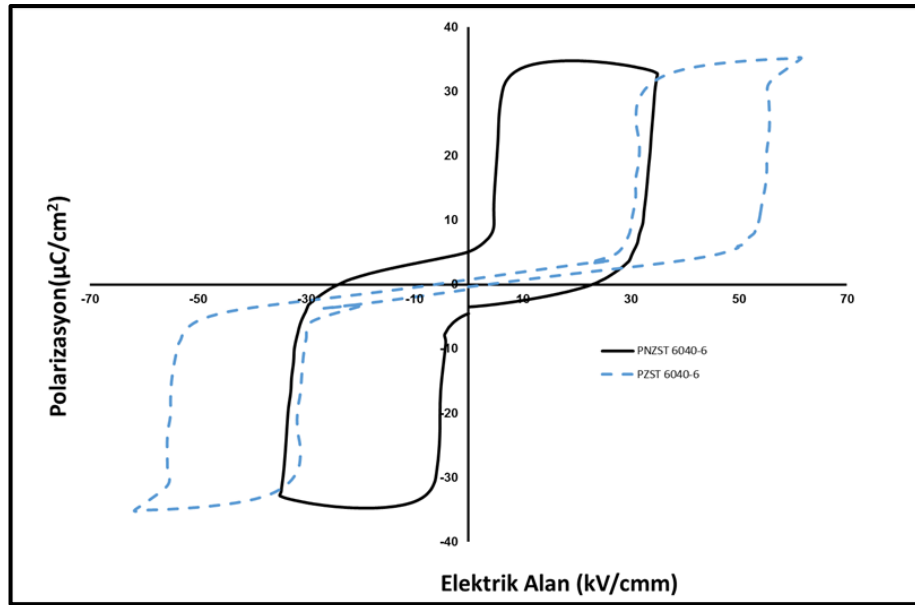
Şekil 4.19: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait P – E grafiği.

Şekil 4.20’de $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait strain (χ) – elektrik alan (E) grafiği verilmiştir. Niobium katkılı kompozisyonun niobium katkısız kompozisyona göre daha yüksek deplasman değerlerine sahip olduğu şekilden anlaşılmaktadır.



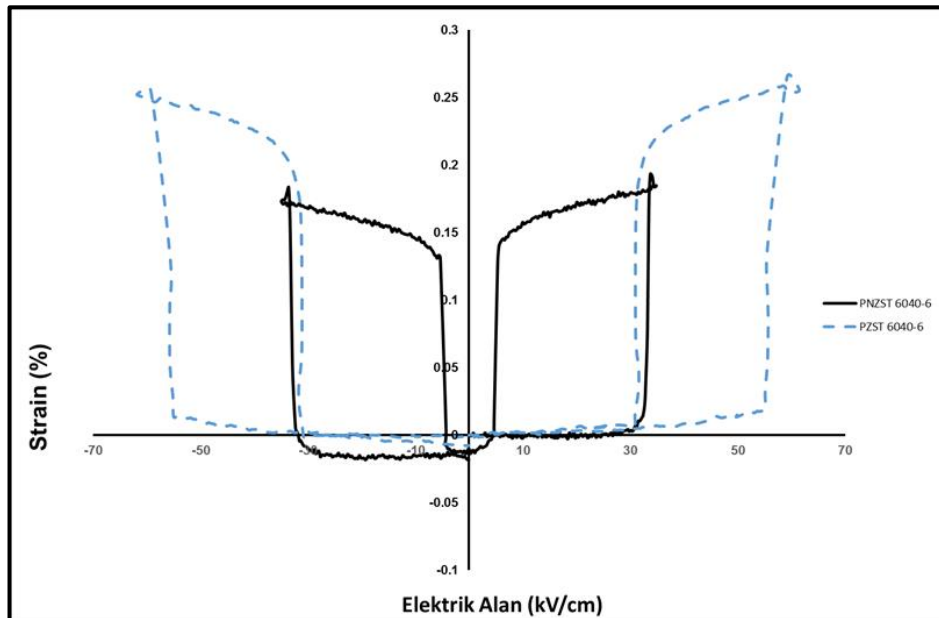
Şekil 4.20: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait χ - E grafiği.

Şekil 4.21' de $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği verilmiştir. Niobium katkılı sistemin daha düşük elektrik alan değerlerinde çift histerisiz eğrisine sahip olduğu gözükmemektedir. Niobium katkılı kompozisyonda iyonik iletkenlikten kaynaklı olduğu düşünülen düşük değerde kalıcı polarizasyon sahip olduğu görülmektedir.



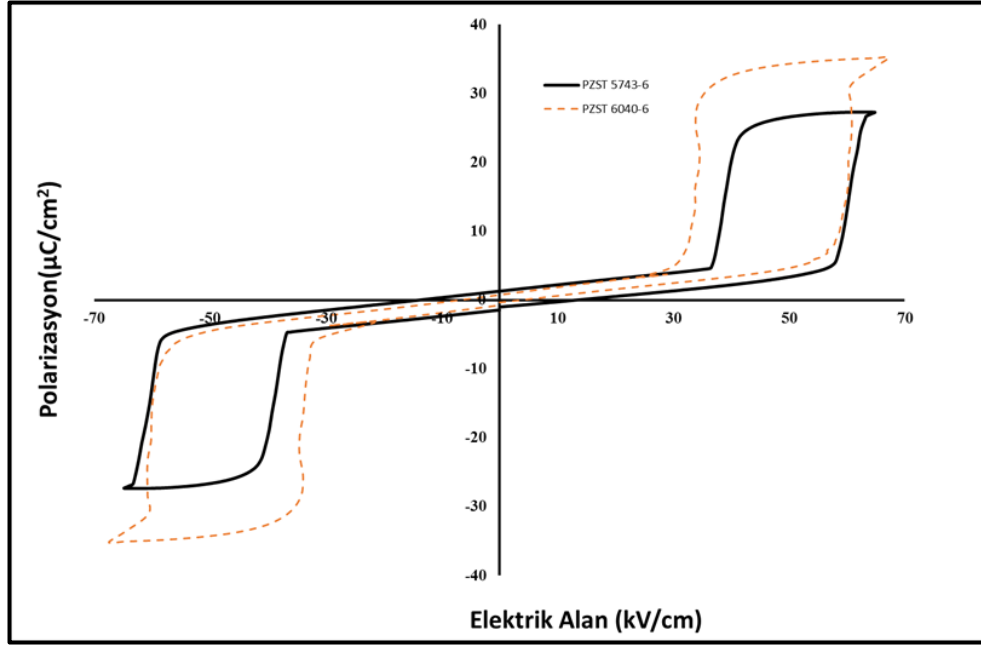
Şekil 4.21: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait P – E grafiği.

$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ niobium katkılı kompozisyonu ile niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait $\chi - E$ grafiği şekildeki gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere niobium katkısı bulunmayan kompozisyon katkılı kompozisyona göre daha yüksek deplasman değerine sahiptir (Şekil 4.22).



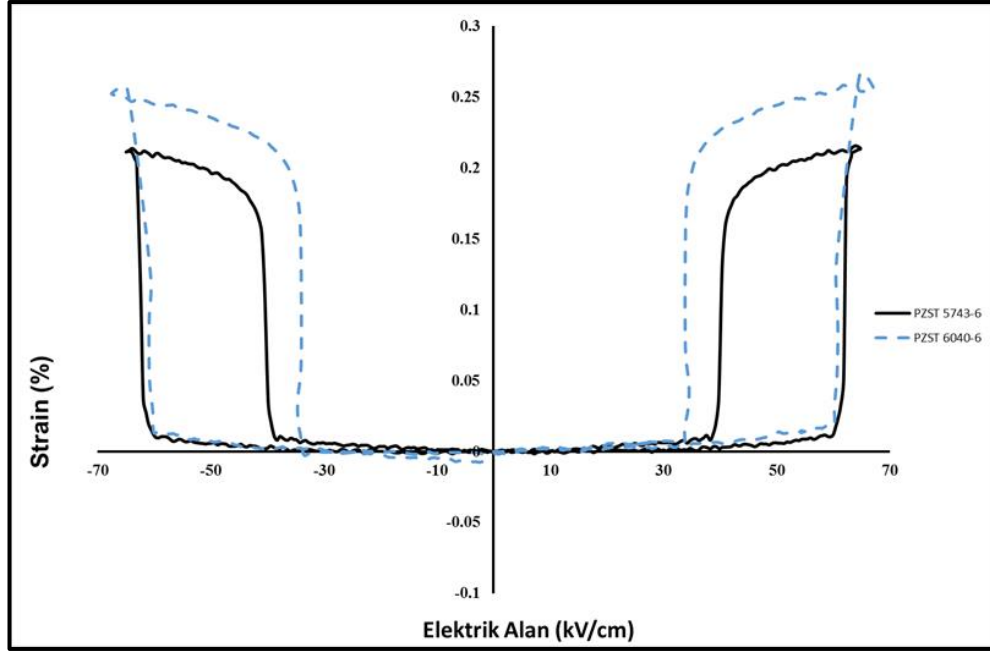
Şekil 4.22: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait $\chi - E$ grafiği.

Niobium katkısı içermeyen sabit titanyum miktarı içeren ve farklı zirkonyum kalay oranına sahip PZSnT kompozisyonlarına ait P – E grafiği şekilde verilmiştir (Şekil 4.23). Şekilden de anlaşılacağı üzere zirkonyum kalay oranı arttıkça antiferroelektrik çift histerisiz eğrisinin $P_{\max}$ değeri artış göstermektedir. $E_{FE} - A_{FE}$ değeri azalmaktadır.



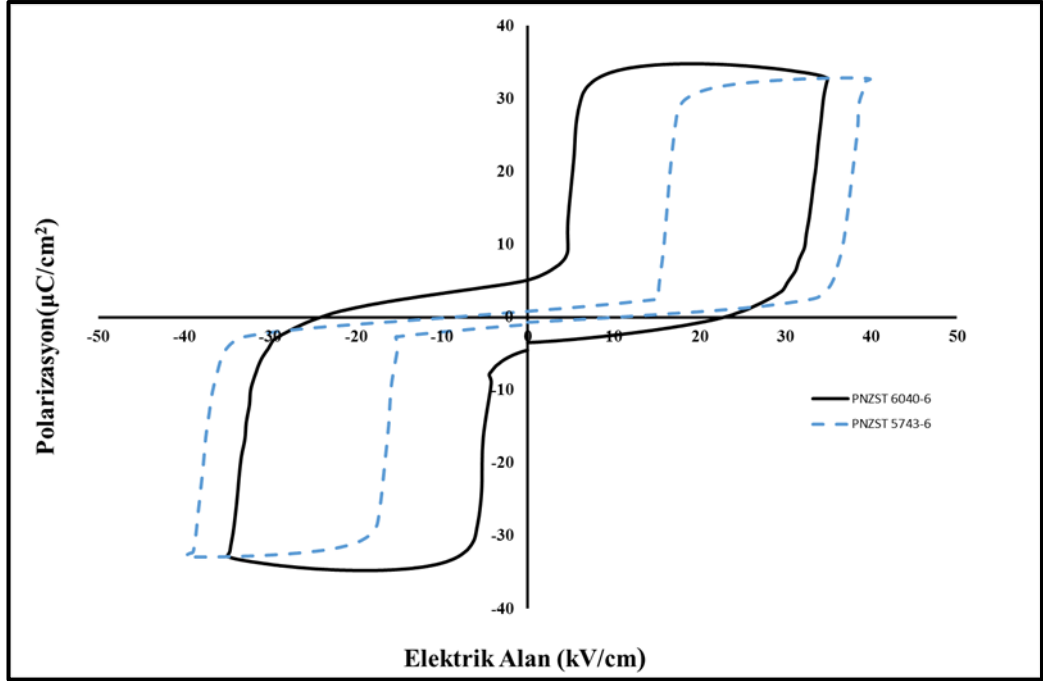
Şekil 4.23: $Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ ve $Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.

Şekil 4.24’te Titanyum miktarı sabit olup farklı zirkonyum kalay oranına sahip kompozisyonların $\chi - E$ grafiği verilmiştir. Sabit titanyum miktarı içeren katkısız kompozisyonlarda zirkonyum kalay oranı arttıkça deplasman değerlerinin de arttığı görülmüştür.

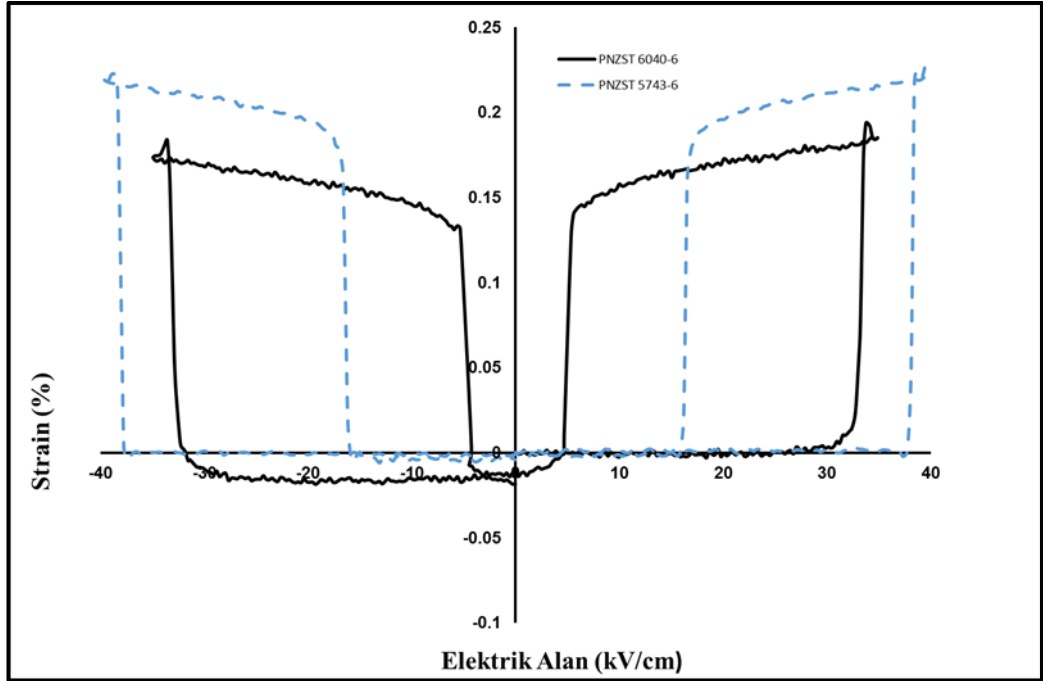


Şekil 4.24: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait $E - \chi$ grafiği.

Şekil 4.25'te sabit titanyum miktarına sahip ve farklı zirkonyum kalay miktarı içeren molce %2 niobium katkısı içeren kompozisyonlara ait $P - E$ grafiği verilmiştir. Zirkonyum kalay oranı 60/40 olan kompozisyonun daha düşük elektrik alan değerlerinde çift histerisiz eğrisinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Zirkonyum kalay oranı arttıkça $E_{\text{AFE}} - E_{\text{FE}}$ değeride azalmaktadır. $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait $\chi - E$ eğrisi şekilde verilmiştir (Şekil 4.26). Sabit titanyum miktarında zirkonyum kalay oranı arttırıldığında deplasman değerlerinde azalma gerçekleştiği görülmektedir.



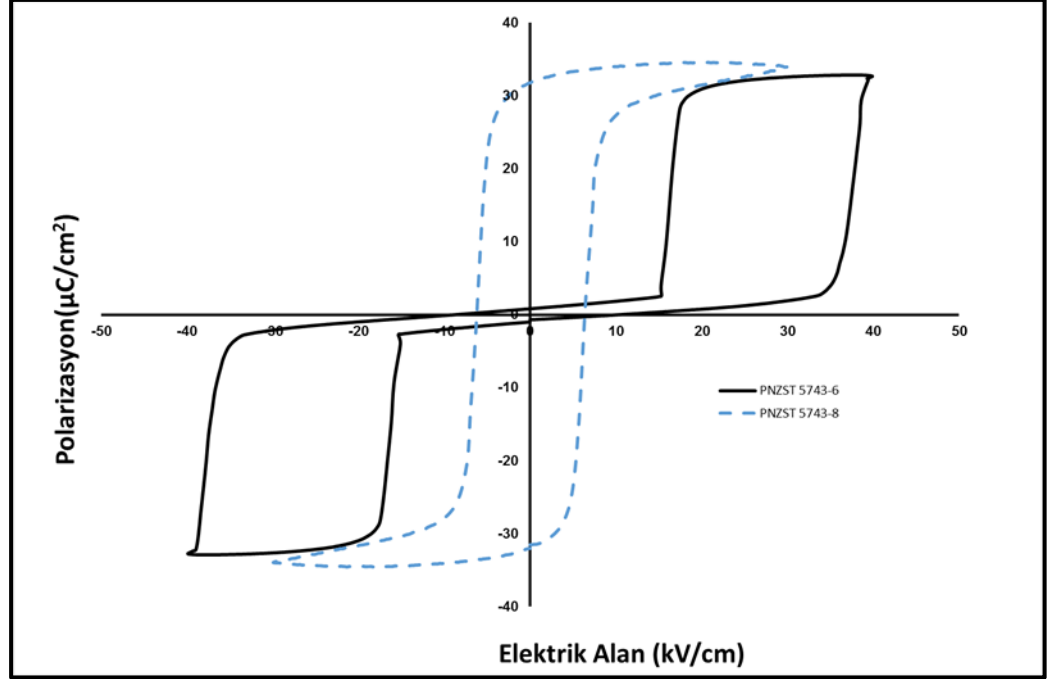
Şekil 4.25: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.



Şekil 4.26: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait χ – E grafiği.

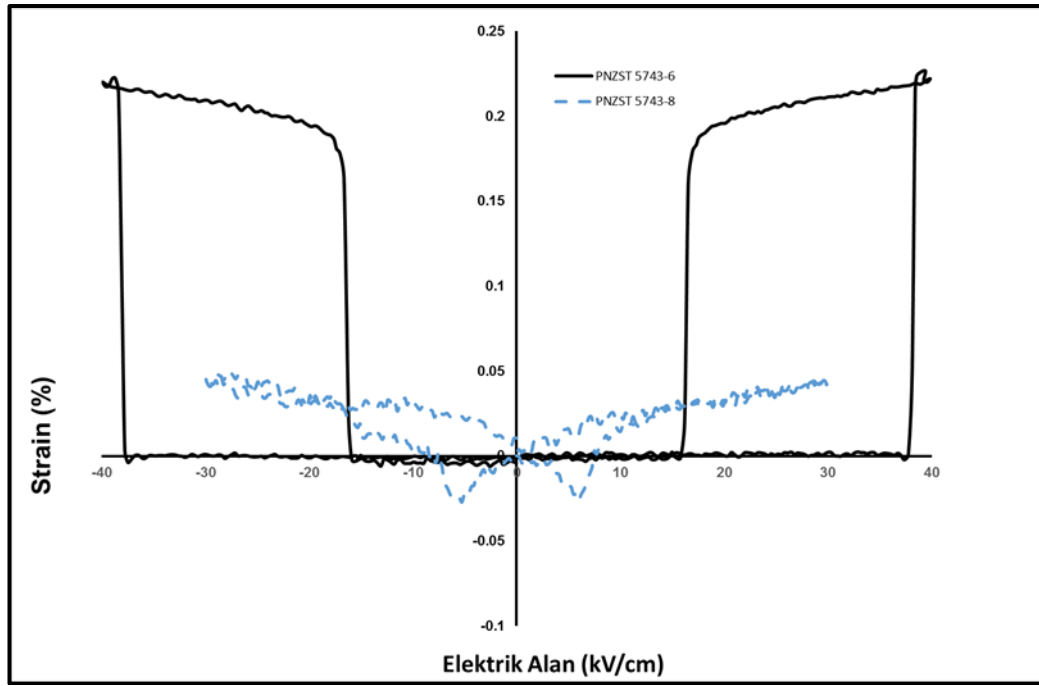
$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği verilmiştir (Şekil 4.27). Zirkonyum kalay miktarı sabit tutulup titanyum miktarı artırıldığında artan titanyum miktarı ile kompozisyonun

antiferroelektrik özellik göstermeyip ferroelektrik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Titanyum miktarının artması ile ferroelektrik özelliğin daha kararlı hale gelmeye başladığı sonucu çıkarılmaktadır.



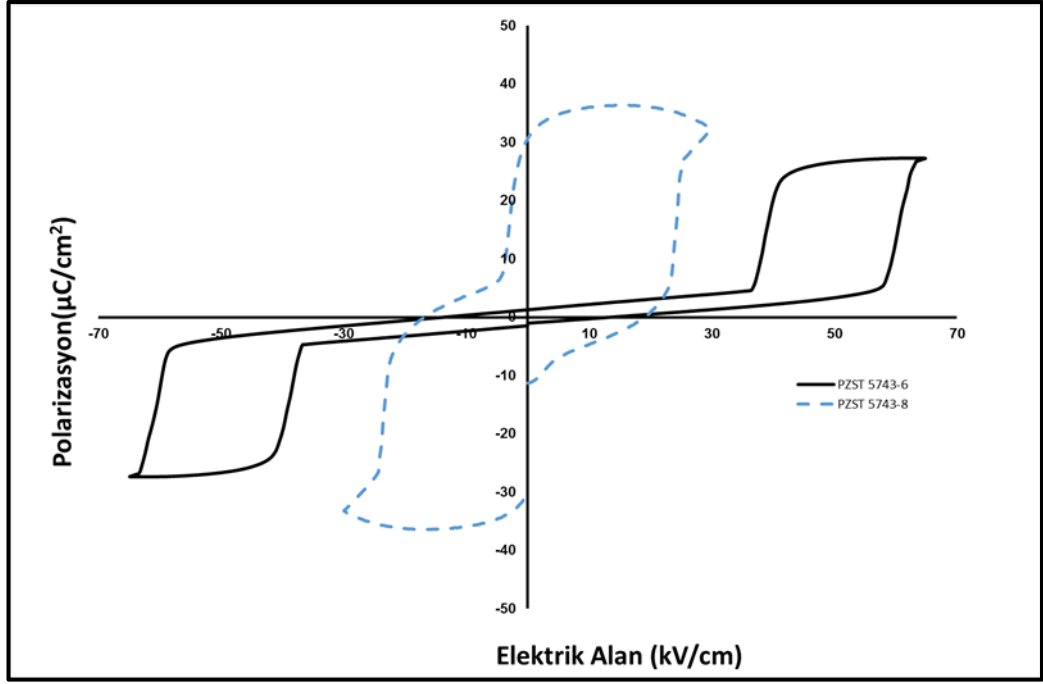
Şekil 4.27: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.

$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarının $\chi - E$ grafiği şekilde gibidir (Şekil 4.28). Titanyum miktarının artması ile kompozisyonun ferroelektrik davranış sergilediği şekil 4.26’ dan anlaşılmaktadır. Ferroelektrik özellik gösteren kompozisyonun deplasman değerleri antiferroelektrik özellik gösteren kompozisyona göre çok daha düşük değerlere sahip olmaktadır. Titanyum miktarının artması ile ferroelektrik özellik ve daha düşük deplasman değerlerinin gözlemlendiği en genel sonuç olarak gözlenmektedir.

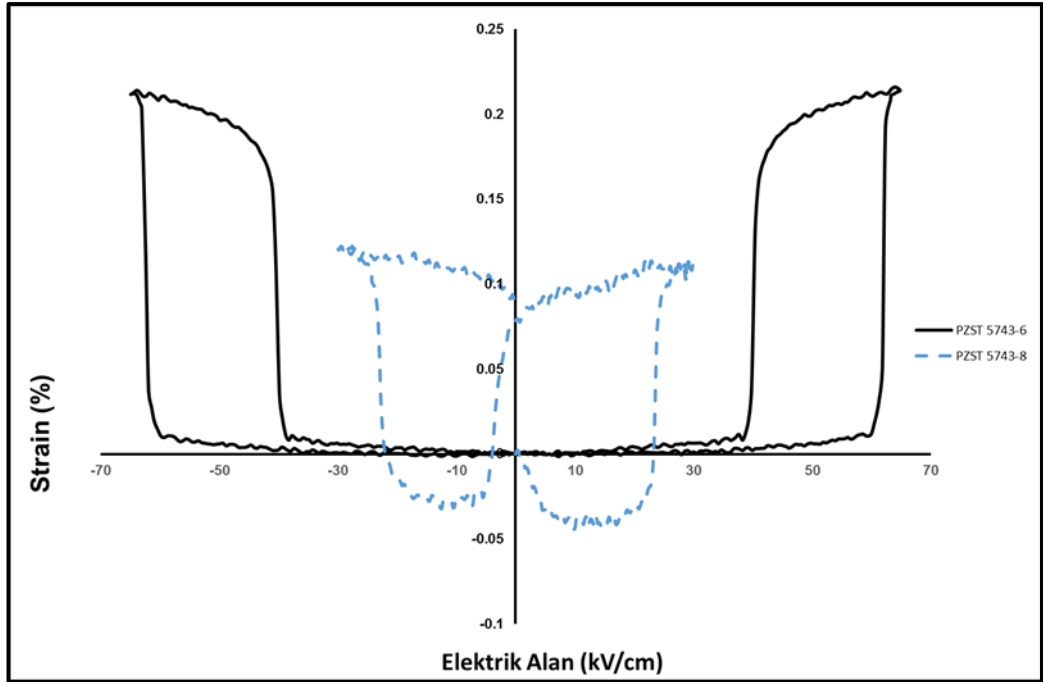


Şekil 4.28: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait $\chi - E$ grafiği.

$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarının $P - E$ grafiği şekildeki gibidir (Şekil 4.29). Şekil 4.29’ da görülmekte olan kompozisyonlar niobium katkısı içermemektedir. Niobium katkısı içermeyen %8 titanyum miktarına sahip olan kompozisyonun antiferroelektrik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Antiferroelektrik özellik gösteren %8 titanyum miktarına sahip kompozisyonda yüksek miktarda iyonik iletkenlikten kaynaklı olduğu düşünülen kalıcı polarizasyon gözlemlenmektedir. Titanyum miktarının artış göstermesi ile $P_{\max}$ değerinde artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.30’da zirkonyum kalay oranı sabit tutularak titanyum miktarının arttırılması ile üretilen niobium katkısız PZSnT kompozisyonlarına ait $\chi - E$ grafiği görülmektedir. Niobium katkısı içermeyen %8 titanyum miktarına sahip olan kompozisyon antiferroelektrik özellik göstermesine rağmen depolama eğrisinin ferroelektrik malzemelere benzediği gözlemlenmiştir.



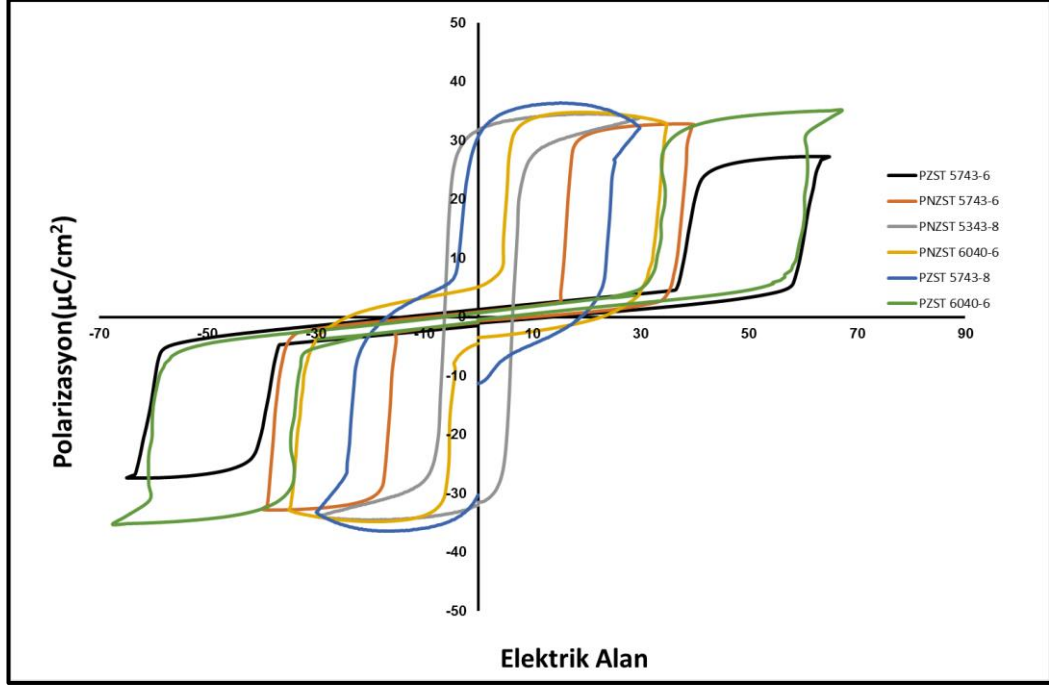
Şekil 4.29: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait P – E grafiği.



Şekil 4.30: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait χ – E grafiği.

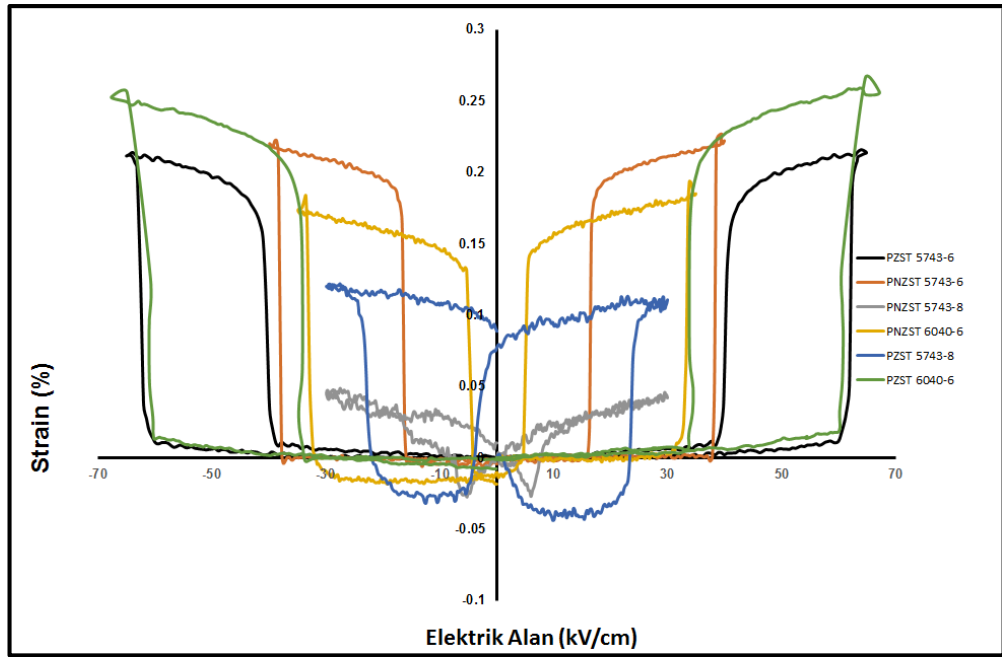
Şekil 4.31’ de üretilen tüm kompozisyonlara ait P – E grafikleri görülmektedir. Grafiğe göre en yüksek P_{max} değeri $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna

aittir. Şekil 4.32’de ise bütün kompozisyonların $\chi - E$ grafikleri görülmektedir. Bu grafikten yola çıkılarak en yüksek deplasman değerinin de $Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ kompozisyonuna ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.31: Üretilen bütün kompozisyonlara ait kıyaslamalı P – E histerisiz eğrileri.

Sonuç olarak niobium katkısı içeren kompozisyonların daha düşük $E_{FE} - A_{FE}$ ve $E_{AFE} - F_E$ değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Niobium katkısı içermeyen kompozisyonların daha yüksek elektrik alan değerlerinde çift histerisiz eğrisinin gözlemlendiği görülmüştür. En yüksek deplasman değerinin 60/40 zirkonyum kalay oranına sahip değerde olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.32: Üretilen bütün kompozisyonlara ait kıyaslamalı $\chi - E$ grafiği.

Tablo 4.2: Kompozisyonlara bağlı gerinme değerleri.

KOMPOZİSYON	E_{FE-AFE} (kV/cm)	E_{AFE-FE} (kV/cm)	χ
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	15	35	0.23
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	3	29	0.18
$Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	30	55	0.28
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.92}Ti_{0.08}]O_3$	23	-5	0.13
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	35	55	0.21

Tablo 4.2’de elektrik alana bağlı olarak üretilen antiferroelektrik davranış gösteren kompozisyonların gerinme değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3: Üretilen antiferroelektrik kompozisyonların enerji yoğunlukları.

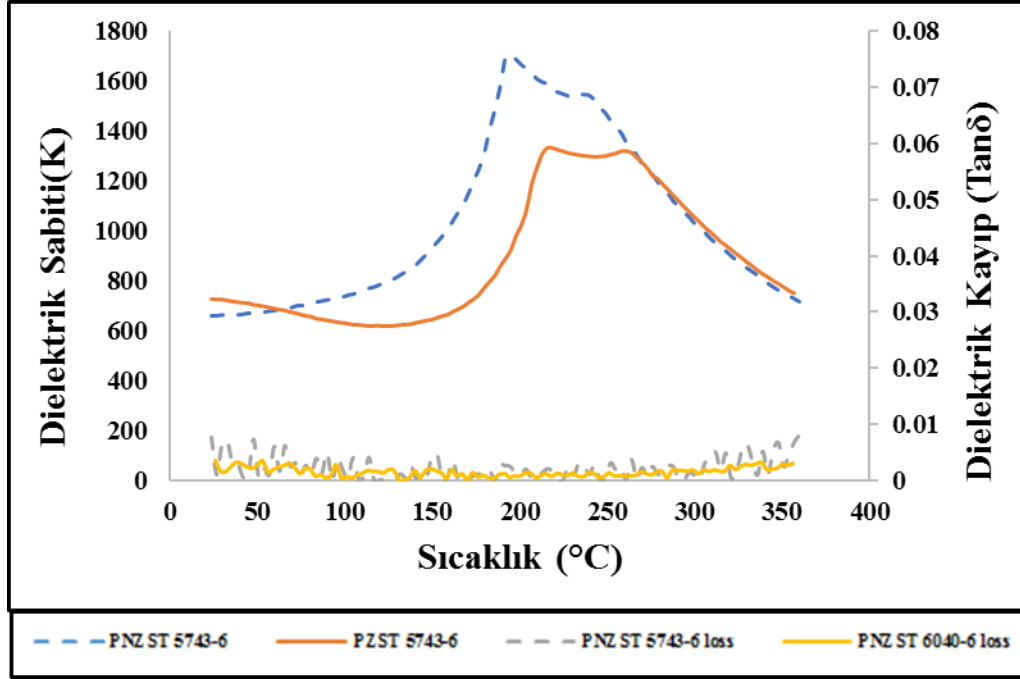
KOMPOZİSYON	Net Enerji Yoğunluğu (J/cm ³)	Enerji Kaybı	Verimlilik %
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	0.477	0.677	44
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	0.063	1.234	4
$Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	1.053	0.760	58
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	0.942	0.607	60

Tablo 4.3'te antiferroelektrik özellik gösteren kompozisyonların enerji yoğunlukları, enerji kayıpları ve verimlilikleri verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda net enerji yoğunluğunun en yüksek olduğu kompozisyon Zr/Sn: 60/40 olan niobium katkısı içermeyen kompozisyon olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek verimliliğe sahip kompozisyonun ise Zr/Sn: 57/43 niobium katkısı içermeyen kompozisyon olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.1 Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Davranışın İncelenmesi

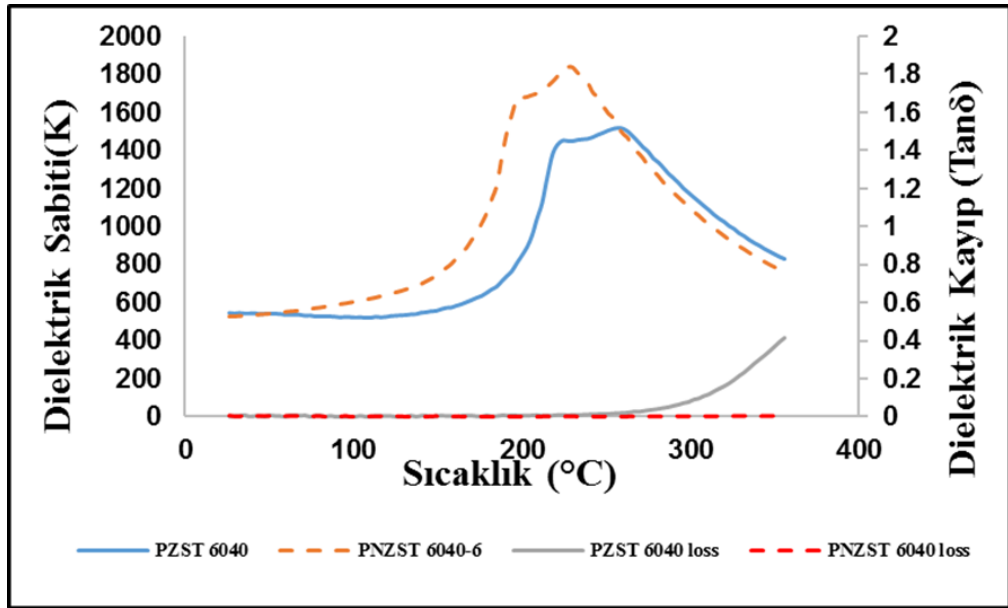
Üretilen farklı zirkonyum kalay oranına ve farklı titanyum oranına sahip olan niobium katkılı ve niobium katkısız PZSnT (kurşun zirkonat stanat titanat) seramiklerinin dielektrik özelliklerini incelemek için en bilinen ölçüm yöntemlerinden olan dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak ölçülmesi sonucunda dielektrik özellikler belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan bu ölçümler sonucunda belirlenmiş olan özellikler K (dielektrik sabiti), $\tan\delta$ (dielektrik kayıp), T_c gibi özellikler olup bu özelliklerin farklı frekanslara ait ölçümlerinin (1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz) sıcaklığa bağlı olarak grafiği çizilmiştir. Grafikler çizilirken farklı frekanslarda gerçekleştirilen ölçüm sonrasında sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti hesaplandıktan sonra dielektrik sabiti ve dielektrik kaybın sıcaklığa bağlı grafiği tek bir grafik üzerinde çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde numunelerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinde artış gözlemlenmekle birlikte belirli bir sıcaklık değerinde yapı değişiminin başlaması ile birlikte grafikte bir plato oluşumu tüm antiferroelektrik özellik gösteren numuneler için gözlemlenmiştir. Oluşan bu plato oluştuğu bölgede PE_{MC} çok hücreli paraelektrik kübik yapıya geçişin olduğunu ve belirli bir sıcaklık aralığında bu oluşumun devam ettiği daha sonra T_c (Curie) sıcaklığına gelindiğinde ise PE_{MC} yapısının PE_{SC} tek hücreli paraelektrik kübik yapıya dönüştüğünü belirtmiştir (Frederick, 2011). Şekillerde görülmekte olan sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri 10 kHz değerlerine aittir. Şekil 4.33'de $Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ kompozisyonu ile birlikte niobium katkılı $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$ kompozisyonun sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği görülmektedir. Niobium katkılı kompozisyonun oda sıcaklığında daha düşük dielektrik sabitine sahip olduğu fakat artan sıcaklıkla birlikte dielektrik sabitinin niobium katkısı içermeyen kompozisyona göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Niobium katkısı içeren kompozisyon daha düşük sıcaklıklarda PE_{MC} kübik yapıya geçmektedir. Niobium katkılı sistem daha düşük sıcaklıklarda PE_{SC} yapıya geçiş göstermektedir. Niobium katkılı kompozisyonun dielektrik sabiti PE_{MC} kübik yapıya geçerken azalış göstermektedir. Her iki kompozisyonunda dielektrik kayıplarının birbirlerine çok yakın olduğu grafikten anlaşılmaktadır.



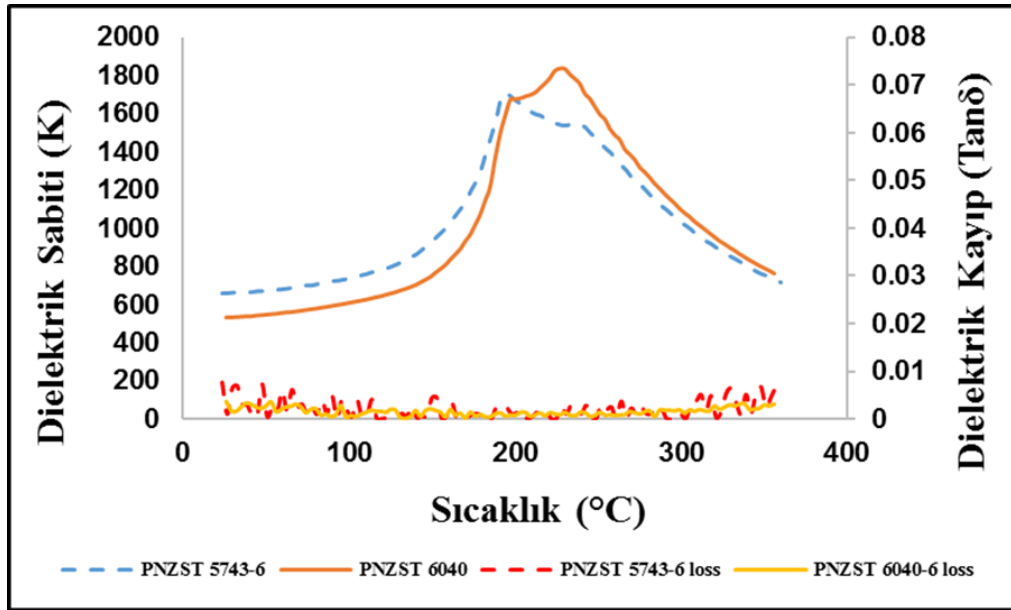
Şekil 4.33: $Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ ve $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.34'te niobium katkısı içermeyen $Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$ kompozisyonu ve niobium katkısı içeren $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$ kompozisyona ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği verilmiştir. Oda sıcaklığında niobium katkısı içeren ve niobium katkısı içermeyen kompozisyonlar yaklaşık olarak aynı dielektrik sabiti değerine sahip oldukları görülmektedir. Niobium katkısı içeren kompozisyon daha düşük sıcaklıklarda PE_{MC} kübik yapıya geçiş yapmaktadır. Her iki kompozisyonunda dielektrik sabitinin artan sıcaklıkla birlikte artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Niobium katkısı içermeyen kompozisyonun PE_{SC} yapıya geçtikten sonra dielektrik kaybında anormal bir şekilde artış gözlemlenmiştir.



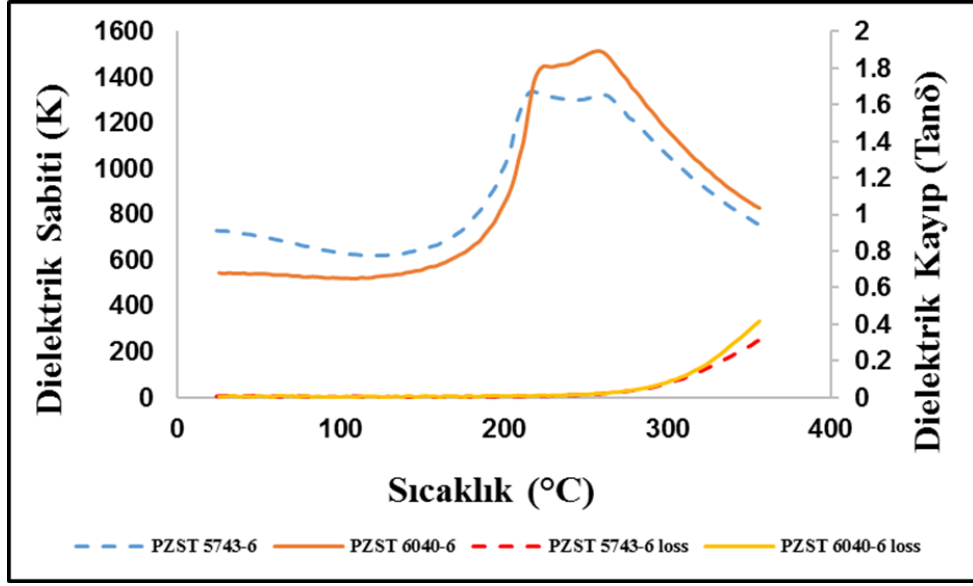
Şekil 4.34: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.35'te niobium katkısı içeren $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonu ile farklı zirkonyum kalay oranına sahip olan niobium katkılı $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonuna ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği gösterilmiştir. Zirkonyum kalay oranı 60/40 olan kompozisyon oda sıcaklığında daha düşük dielektrik sabitine sahip iken sıcaklığın artması ile daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmaktadır. Her iki kompozisyonda aynı sıcaklıkta PE_{MC} kübik yapıya geçiş göstermektedir. Zirkonyum kalay oranı 57/43 olan kompozisyon PE_{MC} kübik yapıya geçiş yaptıktan sonra dielektrik sabitinde azalma görülmektedir. Zirkonyum kalay oranı 60/40 olan kompozisyonda ise dielektrik sabiti sürekli artış göstermektedir. Zirkonyum kalay oranı 57/43 olan kompozisyon daha yüksek sıcaklıklarda PE_{MC} kübik yapıya geçiş göstermektedir. Her iki kompozisyonun da dielektrik kayıpları çok düşük değerlerde ölçülmüştür.



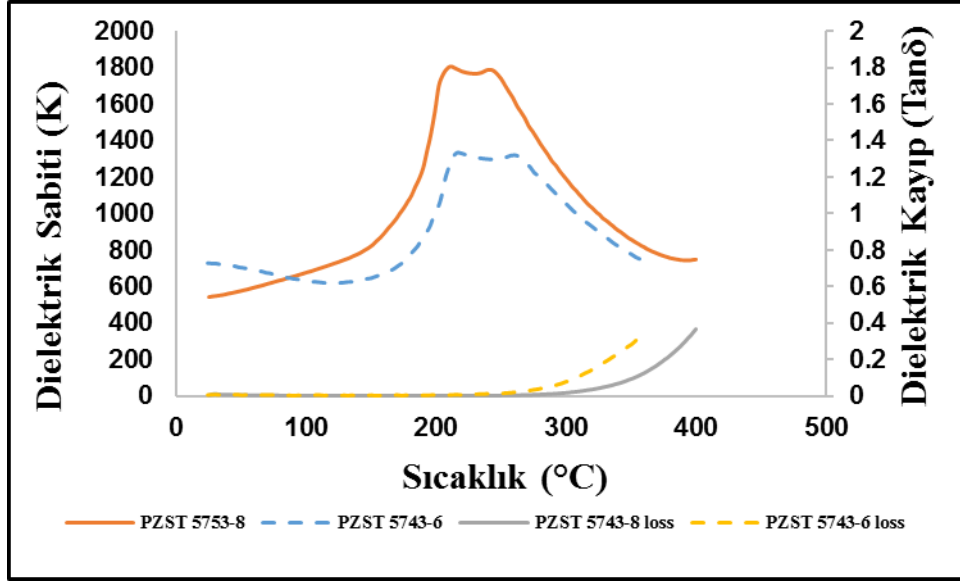
Şekil 4.35: $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ ve $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.36’da niobium katkısı içermeyen $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonu ile birlikte farklı zirkonyum kalay oranına sahip $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonuna ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği görülmektedir. Niobium katkısı içermeyen 60/40 zirkonyum kalay oranına sahip kompozisyonun daha yüksek sıcaklıkta PE_{MC} kübik yapıya geçiş yaptığı gözlemlenmektedir. Zirkonyum kalay oranı 57/43 olan kompozisyon oda sıcaklığında daha yüksek dielektrik sabitine sahip iken artan sıcaklıkla birlikte dielektrik sabitinde belirli bir miktar azalış göstermektedir. Belli bir sıcaklık değerine kadar devam eden dielektrik sabitindeki azalış durmaktadır ve dielektrik sabiti artan sıcaklıkla birlikte artmaya başlamıştır. Her iki kompozisyonda da PE_{SC} yapıya geçtikten sonra dielektrik kayıplarında anormal bir artış gözlemlenmiştir.



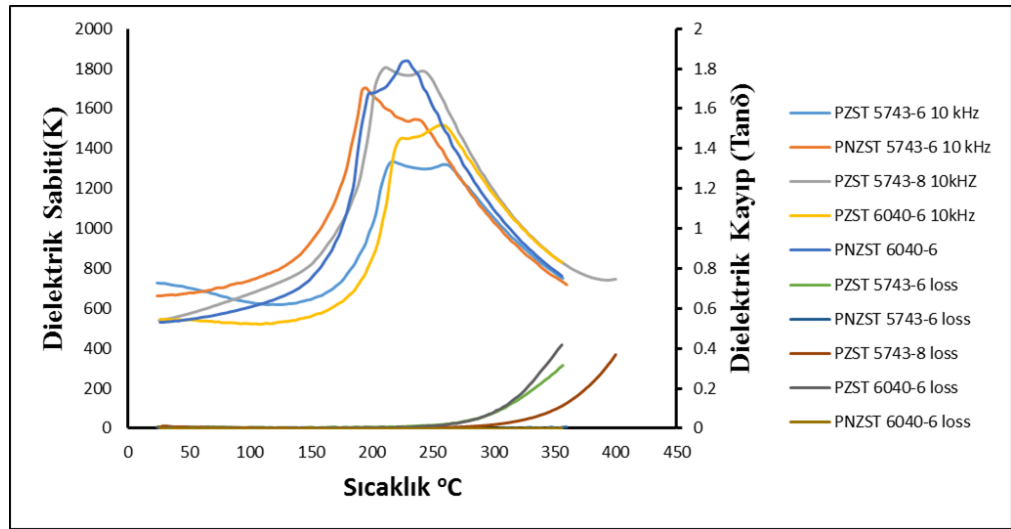
Şekil 4.36: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.37’de $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ kompozisyonu ile %8 titanyum miktarı içeren $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ PZSnT kompozisyonuna ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği verilmiştir. Grafikten anlaşılabacağı üzere titanyum miktarı arttıkça dielektrik sabiti artan sıcaklıkla birlikte daha fazla artış göstermektedir. Oda sıcaklığında %6 titanyum miktarı içeren kompozisyon daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Titanyum miktarı %8 olan kompozisyonu daha düşük sıcaklık değerinde PE_{MC} kübik yapıya geçiş göstermektedir. Her iki kompozisyonda da PE_{SC} kübik yapıya geçtikten sonra anormal miktarda dielektrik kayıp gözlemlenmiştir



Şekil 4.37: $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ ve $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.38’ de antiferroelektrik özellik bütün kompozisyonlara ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri verilmiştir. Grafikten anlaşılabileceği üzere zirkonyum kalay miktarı ve titanyum miktarı arttırıldığı zaman dielektrik sabitinde artış gözlenmektedir. Niobium katkılı kompozisyonların genel olarak niobium katkısı içermeyen kompozisyonlardan daha yüksek dielektrik sabitine sahip oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.38: Üretilen Kompozisyonların Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafiği.

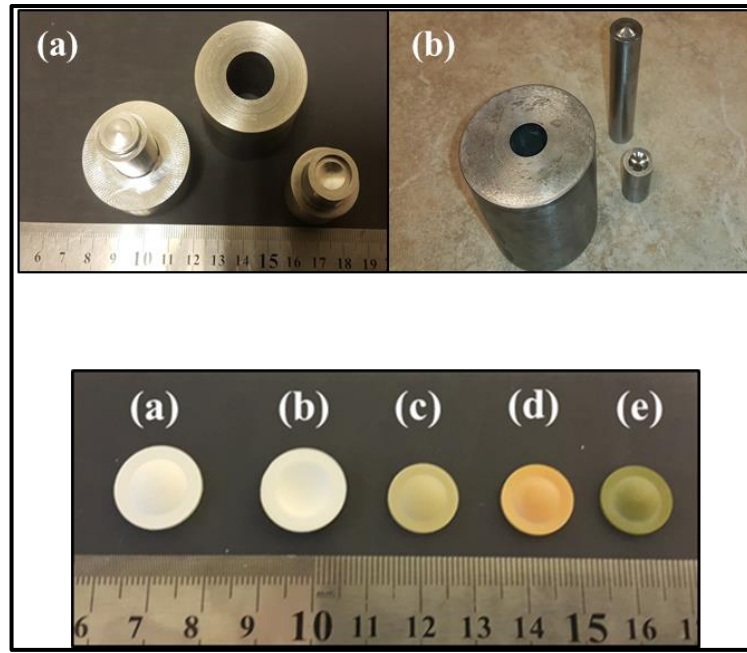
Sonuç olarak üretilmiş bütün kompozisyonlarda dielektrik sabitinin genel olarak literatürden yüksek olduğu keza aynı şekilde T_c ve dielektrik kayıplarında yüksek olduğu gözükmemektedir. Literatürde T_c sıcaklığının farklılık gösterdiği durumlar söz konusudur. Hui et al. yaptığı çalışmada Zr/Sn:57/43 ve %6 Ti içeren niobium katkılı kompozisyonda 183 °C de T_c sıcaklığını gözlemlediğini belirtirken. J. Frederick et al. aynı kompozisyonda 160 °C civarında T_c sıcaklığını gözlemlediğini belirtmektedir. Literatüre bakıldığı zaman Nb^{5+} ve La^{3+} nın % at. olarak katıldığı belirtilmektedir. Titanyum miktarının artmasıyla birlikte dielektrik sabitinin de arttığını ortaya atmıştır [Hui et al.,2006], [Frederick et al.,]. Yapılan çalışmada da görüldüğü üzere en yüksek dielektrik sabitinin zirkonyum kalay oranı 60/40 olan niobium katkılı kompozisyona ait olduğu görülmüştür. Tablo 4.2 'de tüm antiferroelektrik kompozisyonların sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümünden elde edilen bazı değerler verilmiştir.

Tablo 4.4: Kompozisyona bağlı K – T ölçüm sonuçları.

KOMPOZİSYON	PE_{MC} (°C)	T_c (°C)	K_{RT}	K_{Max}
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	190	240	660	1704
$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$	194	240	529	1839
$Pb[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	220	250	545	1517
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]O_3$	200	220	729	1400
$Pb[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.92}Ti_{0.08}]O_3$	198	240	539	1799

4.4. Cihaz Uygulamaları

Piezoelektrik ve elektrostriktif eyleyiciler üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, optik yolboyu kontrolü, hassas cihaz konumlandırması ve elektromanyetik motorların yerini alması konusunda dikkate değerdir. Bu tip geleneksel olarak adlandırılan eyleyicilere analog tip eyleyiciler denilmektedir. Analog tip eyleyicilere değişen voltajlar uygulandığında deplasman değerlerinin sürekli olarak değiştiği gözlemlenmektedir. Analog tip eyleyicilerin haricinde gereksinimden kaynaklı olarak dijital eyleyiciler veya iki gerinim durumlu (açık/kapalı gerinim durumu) eyleyiciler fotolitografi gibi uygulama alanları için gerekmektedir [Uchino, 1985].



Şekil 4.39: Deniz kabuğu formunda seramik ve pirinç kapakçık üretilmesinde kullanılan tek eksenli pres kalıpları ve seramik kapakçıklar.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen cihazlar tek eksenli pres kullanılarak deniz kabuğu şeklinde üretilmiştir. Deniz kabuğu şeklinde üretilen seramikler için alt kapakçık olarak tek eksenli pres ile pirinç kapakçıklar üretilmiştir. Üretilen deniz kabuğu formundaki seramikler ve pirinç kapakçıklar gümüş epoksi ile birbirlerine yapıştırıldıktan sonra gümüş epoksinin kurlenmesi için 150 °C’ de etüv içerisinde 2 saat bekletilmişlerdir. Şekil 4.39’da seramik kapakçıklar ve kapakçıkların üretilmesinde kullanılan pres kalıpları gösterilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Üretilen katkılı ve katkısız PZSnT seramikleri Zr/Sn oranı sabit tutulup Ti miktarı değiştirilen ve yine katkılı ve katkısız olarak üretilen Ti miktarı sabit tutulup Zr/Sn oranı değiştirilen seramiklerin %8 Ti oranı içeren katkılı PZSnT kompozisyonu haricinde kütsel formda üretilen bütün kompozisyonlarda antiferroelektrik özellik gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde katkısız PZSnT kompozisyonların katkılı kompozisyonlara göre daha yüksek voltaj değerlerinde karakteristik antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi gözlemlenmiştir. Üretilen kompozisyonlar içerisinde en yüksek voltaj değeri 67.5 kV/cm olarak ölçülmüştür. Üretilen numunelere uygulanan voltaj sonrasında ölçülen en yüksek deplasman değeri yaklaşık olarak 0.3 olarak gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen dielektrik sabiti ölçümlerine bakıldığında ise literatürden daha yüksek dielektrik sabiti ölçülürken aynı zamanda daha yüksek Curie sıcaklığı değeri ölçülmüş olup aynı şekilde daha fazla dielektrik kayıp değerleri gözlemlenmiştir. Üretilen numunelerin yapılan taramalı elektron mikroskobu analizleri sonucunda yoğunlaşmalarının yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Katkılı PZSnT seramiklerinin tane boyutunun katkısız seramiklerden daha küçük oldukları gözlemlenmiştir. Üretilen tüm PZSnT kompozisyonlarının tek fazlı tetragonal perovskit yapıya sahip oldukları XRD analizleri sonucunda gözlemlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmanın kapsamında üretilen katkılı ve katkısız PZSnT kompozisyonlarında katkı olarak molce % 2 oranında niobium katkısı kullanılmıştır. Literatüre bakıldığında da niobium katkısının % 2 olduğu bilinmektedir. Yapılacak yeni çalışmalar çerçevesinde niobiumun antiferroelektrik özellik gösteren Zr/Sn: 57/43 olan PZSnT kompozisyonunda niobium miktarı değiştirilerek nasıl etkiler göstereceği incelenebilir. Ayrıca literatürden de bilindiği üzere antiferroelektrik PZSnT kompozisyonu için kullanılan katkıların La^{3+} ve Nb^{5+} haricinde başka bir katkının kullanılması ya da bu katkıların birlikte kullanılarak nasıl etkiler gösterdiği incelenebilir. Üretilmiş olan cihazların ölçümü yapılacaktır.

KAYNAKLAR

Barsoum M.W., (2003) "Fundamentals of ceramics", 0 – 7503 – 0902 – 4, IOP Publishing Ltd.

Berlincourt D., Jaffe B. and Krueger H. H. A., (1964), Journal of Physics and Chemistry of Solids, 25, 659.

Berlincourt D.A., (1961), U. S. At. Energy Comm., SC 4443, 164.

Berlincourt D.A., (1968), "Piezoelectric and Ferroelectric Energy Conversion", IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, SU-15, 2, 89-97.

Berlincourt D.A., Jaffe H., Krueger H.H.A. and Jaffe B., (1963), "Release of electric energy in $\text{PbNb}(\text{Zr,Ti,Sn})\text{O}_3$ by temperature and by pressure enforced phase transitions", Applied Physics Letters, 3, 90-98.

Bharadwaja SSN, Krupanidhi S.B., (1999), "Growth and Study of Antiferroelectric Lead Zirconate Thin Films by Pulsed Laser Ablation", Journal of Applied Physics, 86, 10,5862-5869.

Carter C.B., Norton M.G., (2007), "Ceramic Materials- Science and Engineering", Springer.

Chang Y. J., Lian J. Y., Wang Y. L., (1985), "Applied Physics A-Materials Science & Processing", 36, 221.

Damjanovic D., (1998), "Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics", Pep. Prog. Phys.61, 1267-1324.

Frederic J., Tan X., (2011), "Strains and polarizastion during antiferroelectric – ferroelectric phase switching in $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 94[4] 1149 – 1155.

Haertling GH, (1991), "Ferroelectric Thin Films for Electronic Applications", Journal of Vacuum Science and Technology A, 9, 3, 414-420.

Hao X., Zhai J., Kong L.B., Xu Z., (2014), "A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials", Progress in Material Science 63, 1-57.

He H., (2007), "Phase transitions in Sn-modified lead zirconate titanate antiferroelectric ceramics", Retrospective Theses and Dissertations, Iowa State.

Izyumskaya N, Alivov I.Y., Cho J. S., Morkoç H., Lee H., Kang S.Y., (2007), "Processing,structure, properties and applications of PZT thin films", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 32, 111-202.

- Jaffe B., Roth R. S. and Marzullo S., (1954), "Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid - solution ceramics", *Journal of Applied Physics*, 25, 809.
- Jaffe B., Cook Jr W. R., Jaffe H., (1971), "Piezoelectric Ceramics", 77 – 153538, Academic Press.
- Jona F, Shirane G., Mazzi F. and Pepinsky R., (1957), "X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO_3 ", *Physical Review*, 105, 3, 849-856.
- Kao, K.C., (2004), "Dielectric Phenomena in Solids", 0 – 12 – 396591 – 6, Elsevier, Amsterdam, 381-480.
- Kittel C, (1951), "Theory of Antiferroelectric Crystals", *Physical Review*, 82, 5, 729-732.
- Menşur Alkoy E., (2007), "Katkılı ve Katkısız Antiferroelektrik Kurşun Zirkonat İnce Film Sığaçların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi
- Messing G.L., Troilr-Mckinstry S., Sabolsky F.M., Duran C., Kwon S., Brahmaroutu B., Park P., Yilmaz H., Rehing P W, Ecilel K.B., Suvaci E., Seabaugh M. and Oh K. S., (2004), "Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics", *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 29:45-96.
- Moulson A.J., Herbert J.M., (2003), "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 0471 – 49748 – 7, John Wiley and Sons Inc.
- Newnham R.E., (2005), "Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure", 0-19-852075-1, Oxford University Press.
- Pan W, Zhang Q., Bhalla A., Cross L.E., (1989), "Field-forced antiferroelectric-to ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 4, 571-578.
- Richardson D.W., (1992), "Modern Ceramic Engineering", Second Eddition, Marcel Dekker, Inc.
- Roberts S, (1951), "Piezoelectric Effect in Lead Zirconate", *Physical Review*, 83, 1078.
- Safari A., Akdogan E.K., (2008), "Springer Series in Materials Science Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part IV: Piezoelectric Transducer Fabrication Methods", "Chapter: 17, Piezoelectrci Actuator Designs" by Dogan A. and Uzgur E., Springer.
- Sawaguchi E., Maniwa H., Hoshino S., (1951) "Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate", *Physical Review*, 83, 1078.

Shirane G, Hoshino S., (1954), “X-ray study of phase transitions in PbZrO_3 containing Ba or Sr”, *Acta Crystallographica*, 7, 203-210.

Shirane G, Sawaguchi E., Takagi T., (1951), “Dielectric Properties of Lead Zirconate”, *Physical Review*, 84, 3, 476-481.

Smith W.F., (1996), “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Literatür yayınlari, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoğlu.

Speck J. S., Degraef M., Wilkinson A. P., Cheetham A. K., Clarke D. R., (1993), “*Journal of Applied Physics*”, 73, 7261.

Xu. B., Ye Y., Cross L.E., (2000b) “Switching of Lead Zirconate Titanate Stannate Antiferroelectric Thin Films on Silicon Substrates”, *Journal of Applied Physics*, 87, 5, 2507-2515.

Tang H., Feng Y.J., Xu. Z. Zhang C.H., Gao J.Q., (2009), “Effect of Nb doping on microstructure and electric properties of lead zirconate stannum titanate antiferroelectric ceramics”, *J. Matter. Res.*, Vol. 24, No. 5.

Taylor G. W., (1967), “Electrical properties of niobium doped ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 38, 4697.

Tressler J.F., Alkoy S., Newnham R.E., (1998), “Piezoelectric Sensors and Sensor Materials” *J. Electroceram.* 2, 257–272.

Uchino K., (1985), “Digital displacement transducer using antiferroelectrics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 24.

Uchino K., (2000), “Ferroelectric Devices”, 0-8247-8133-3, Marcel Dekker, Inc.

Viehland D., Dai X., Li H. J. F., Xu Z., (1998), “*Journal of Applied Physics*, 84, 458.

Viehland D., Forst D., Xu Z., Li J. F., (1995), “*Journal of the American Ceramic Society*”, 78, 2101.

Xu B, Cross L.E., Bernstein J.J., (2000a), “Ferroelectric and Antiferroelectric Films for Microelectromechanical Systems Applications”, *Thin Solid Films*, 377-378, 712-718.

Zhai J.W., Chen H.D., (2003), “Direct Current Field and Temperature Dependent Behaviors of Antiferroelectric to Ferroelectric Switching in Highly (100)- Oriented PbZrO_3 Thin Films”, *Applied Physics Letters*, 82, 16, 2673-2675.
Zirconate”, *Physical Review*, 83, 1078.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Alptekin SARI 1991 yılında İstanbul’da dünyaya geldi. İlköğretim ve Liseyi İstanbul’da okudu. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2016 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesinde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.