

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

0.90 PMN – 0.10 PT DOKULU KALIN FİMLERİN
ELEKTROKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ECEM AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

0.90 PMN – 0.10 PT DOKULU KALIN
FİLMLERİN ELEKTROKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ECEM AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBRU MENŞUR-ALKOY

GEBZE
2021

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

INVESTIGATION OF THE
ELECTROCALORIC PROPERTIES OF 0.90
PMN-0.10PT TEXTURED THICK FILMS

ECEM AYDIN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/07/2021 tarih ve 2021/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ecem Aydın'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Ebru Menşur Alkoy

ÜYE

: Burç Mısırlıoğlu

ÜYE

: Neslihan Tamsü Selli

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında 0.90 PMN- 0.10 PT kompozisyonuna sahip relaksör ferroelektrik seramiklerin dokulu ve dokusuz olarak üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmada bu amaçla kuru pres ve şerti döküm yöntemleri ile seramikler elde edilmiştir. Örnekler şerit döküm yöntemiyle BaTiO₃ (BT) ve SrTiO₃ (ST) tez kristal şablonlar kullanılarak yönlendirilmişlerdir. Seramiklerin XRD sonuçları karşılaştırılmış ve dokulu seramiğin [001] yönünde tercihli yönlendiği tespit edilmiştir. Doku oranı hesaplanmıştır ve en yüksek değer >%95 olarak raporlanmıştır. Seramik örneklerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ana hedef olan analizler dolaylı ölçüm (indirect measurement) yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışma American Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) tarafından FA9550-18-1-0450 nolu proje ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroseramik , Ferroelektrikler, Elektriksel Özellikler, Soğutma Sistemleri, Elektrokalorik Etki

SUMMARY

In this thesis, it was aimed to produce and characterize the relaxer ferroelectric ceramics with 0.90 PMN-0.10 PT composition as textured and random. For this purpose, ceramics were obtained by dry press and tape casting methods. The samples were oriented by strip casting method using BaTiO₃ (BT) and SrTiO₃ (ST) theses crystal templates. The XRD results of the ceramics were compared and it was determined that the textured ceramic was preferentially oriented in the [001] direction. Tissue ratio was calculated and the highest value was reported as >95%. Microstructures of ceramic samples were investigated by scanning electron microscope (SEM). The main target analysis was done by indirect measurement method. This work was supported by the American Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) with project number FA9550-18-1-0450.

Key Words: Electroceramics, Ferroelectrics, Electrical Properties, Cooling Devices, Electrocaloric Effect

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde desteğini hiçbir zaman esirgemeyip, bu yolculukta her zaman yanımda olan, tecrübesini ve bilgilerini paylaşan ve bilimsel yönden her zaman ufkumu açan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ebru Menşur-Alkoy'a teşekkürlerimi sunarım. Bilgisi ve tecrübeleriyle bana farklı bir bakış açısı kazandıran saygıdeğer Prof. Dr. Sedat Alkoy'a teşekkür ederim. Ayrıca Prof. Dr. Burç Mısırlıoğlu'ya ve Doç. Dr. M. Barış Okatan'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmasına FA9550-18-1-0450 nolu proje kapsamında finansal desteği sağlayan Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) European Office'e ve program başkanı olan Dr. Ali Sayır'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp, sorulara beraber cevap aradığımız Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Berksoy-Yavuz'a ve laboratuvarında çalışma deneyimine sahip olup, kendimi geliştirmeme yardımcı olan bütün 'Piezo Research' grubuna teşekkür ederim. XRD analizleri için Sayın Adem Şen'e ve SEM analizleri için ise Sayın Ahmet Nazım'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim ve bana güç veren canım annem ve babam Asuman-Mehmet Aydın'a ve canım kardeşim Sude Aydın'a çok teşekkür ederim.

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 Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Dielektriklik	3
2.2. Piezoelektriklik	4
2.3. Ferroelektriklik	6
2.3.1. Kurşunlu Ferroelektrik Malzemeler	11
2.3.1.1. Relaksör Ferroelektrik Malzemeler	12
2.3.1.2. PMN-PT İkili Sistemi	14
2.3.1.3. 0.90 PMN - 0.10 PT Kompozisyonu	16
2.4. Şerit Döküm Yöntemiyle Seramik Üretimi	16
2.5. Elektrokalik Etki	23
2.5.1. Elektrokalik Etkinin Kısa Tarihçesi	23
2.5.2. Elektrokalik Etkinin Mekanizması	24
2.5.3. Elektrokalik Malzemeler	30
2.5.4. Elektrokalik Etki Ölçüm Yöntemleri	31
2.5.3.1. Dolaylı Ölçüm Yöntemi	31
2.5.3.2. Doğrudan Ölçüm Yöntemi	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
3.1. PMN-PT Tozlarının Hazırlanması	38
3.2. Kuru Pres Yöntemiyle Seramiklerin Hazırlanması	40
3.3. Şerit Döküm Asıltısının Hazırlanması	41

3.4. Şerit Döküm Yöntemi ile Seramik Hazırlanması	41
3.5. Isıl İşlemler ve Seramik Eldesi	43
3.6. Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyon	43
4. SONUÇLAR	45
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları	45
4.2. SICAKLIĞA BAĞLI ELEKTRİKSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI	55
4.2.1. Kuru Pres Yöntemiyle Üretilen Seramikler	55
4.2.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Seramikler	56
4.3. Elektrokalorik (ECE) Ölçüm Sonuçları	59
4.3.1. Kuru Pres Yöntemiyle Üretilen Seramikler	59
4.3.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Seramikler	60
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	71
EKLER	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ε	: Dielektrik sabiti
μ	: Mikron
μm	: Mikron metre
$\mu C/cm^2$	: Mikroculomb / santimetre kare
%	: Yüzde
$^{\circ}C$	: Celcius derece
$^{\circ}K$	: Kelvin
V	: Volt
kV	: Kilovolt
ΔT	: Sıcaklık farkı
ΔS	: Entropi farkı
m	: Metre
m^2	: Metre kare
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetre kare
C	: Coulomb
nm	: Nanometre
BT	: Baryum Titanat
DPT	: Difüzyon Faz Geçişi
E	: Elektrik Alan
EC	: Elektroklorik
E_c	: Zorlayıcı alan
ECE	: Elektroklorik Etki
Hz	: Hertz
K	: Dielektrik sabiti
kV	: Kilovolt
KHz	: Kilohertz
LCR	: İndüktans kapasitans rezistans

MEK	: Metil-etil keton
MHz	: Megahertz
MPa	: Megapaskal
MPB	: Morfotropik faz sınırı
N	: Newton
$P_{\max}$	: Maksimum polarizasyon
P_r	: Kalıcı polarizasyon
P_s	: Rastgele polarizasyon
PMN	: Kurşun magnezyum niyobat
PMRs	: Polar mikro bölgeler
PNRs	: Polar nano bölgeler
PT	: Kurşun titanat
PZN	: Kurşun zirkonyum niyobat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
Rpm	: Dakikada dönüş hızı
ST	: Stronsiyum titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
T_c	: Curie sıcaklığı
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp
X	: Mekanik gerilme
x	: Mekanik gerinme
XRD	: X ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İki metal elektrot arasındaki paralel levha kapasitörün şematik gösterimi. (A) Polarize olmamış (B) Polarize olmuş.	3
2.2: Harici bir elektrik alanı nedeniyle kalıcı elektrik dipollerinin yönelimi. (A) Elektrik alanın yokluğunda, (B) elektrik alanın etkisi altında, moleküler etkileşim olmadan ve (C) moleküler etkileşimler ile elektrik alanın etkisi altında	4
2.3: (a) Direkt (b) Ters piezoelektrik etki.	5
2.4: Ferroelektrik polarizasyonun çift kuyulu potansiyel modeli.	7
2.5: Ferroelektrik polarizasyonun çift kuyulu potansiyel modeli.	8
2.6: Ferroelektriklerin tipik histerezis eğrisi ve strain-elektrik alan döngüsü.	10
2.7: Relaksör ferroelektrik PMN katı ergiyiği için frekans ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik özelliklerin değişimi.	12
2.8: Piezoelektriklik katsayısı d_{33} açısından perovskite bazlı piezoelektrik malzemelerin tarihsel gelişimi.	14
2.9: Farklı PT konsantrasyonlarındaki PMN-PT malzemelerinin dielektrik sabiti-sıcaklık eğrisi.	15
2.10: PMN-PT faz diyagramı.	15
2.11: Şerit döküm yöntemi.	17
2.12: Şerit döküm malzemelerin prosesinin akış diyagramı.	21
2.13: Tipik şerit döküm makinesi şekli.	23
2.14: ECE tarihsel gelişimi.	24
2.15: Elektroklorik döngüye bağlı olarak entropi değişiminin şematik gösterimi.	26
2.16: Elektroklorik ve klasik sıcaklık motor döngüsündeki şematik karşılaştırma.	27
2.17: Elektroklorik etkinin şematik gösterimi.	29
2.18: Farklı sıcaklıklardaki histerezis döngüsü.	32
2.19: Sıcaklık ve elektrik alanın fonksiyonu olarak polarizasyon.	32

2.20:	Sıcaklık ve elektrik alanın fonksiyonu olarak $(\partial P/\partial T)_E$.	33
2.21:	Belirli sıcaklıkta $(\delta P/\delta T)_E$ uydurularak elde edilen $(\delta P/\delta T)_E$ fonksiyonu.	33
2.22:	Eşitlik 2.3'ten yola çıkarak elde edilen farklı elektrik alanlar için sıcaklık fonksiyonu ΔT_{EC} 'si.	34
2.23:	Tipik DSC ısı akışı ölçümü.	36
3.1:	Sıcaklık- zaman ısı işlem grafiği.	39
3.2:	MgNb ₂ O ₆ ve PMN-PT tozunun üretim prosesi akış diyagramı.	40
3.3:	Kuru pres yöntemiyle üretilmiş seramiklerin proses akış diyagramı	41
3.4:	Şerit döküm yöntemi ile dokulu seramik oluşturulması.	42
3.5:	Dokusuz ve dokulu seramiklerin proses akış diyagramı.	42
4.1:	850°C'de 4 saat kalsine edilmiş PMN- PT tozunun XRD deseni.	46
4.2:	850°C'de 4 saat kalsine edilmiş PMN-PT tozunun tane boyutu analizi grafiği.	46
4.3:	Kuru pres yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin XRD deseni.	47
4.4:	Kuru pres ile üretilmiş PMN-PT seramiğinin a)2000x ve b)5000x büyütmedeki kesit SEM görüntüleri.	47
4.5:	Kuru pres ile üretilmiş PMN-PT seramiğinin a)2000x ve b)5000x büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.	48
4.6:	Dokusuz PMN-PT seramiğinin XRD deseni.	48
4.7:	Dokusuz PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve b)5000x büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri.	49
4.8:	Dokusuz PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve b)5000x büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri.	49
4.9:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin XRD deseni.	50
4.10:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri.	51
4.11:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri.	51

4.12:	%5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğin XRD deseni.	52
4.13:	%5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin a)1000x ve b)5000x büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri.	52
4.14:	%5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)1000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri.	53
4.15:	BT şablon parçacıklarının XRD deseni.	54
4.16:	BT şablon parçacıkların (a)1000x ve (b)2000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	54
4.17:	ST şablon parçacıklarının XRD deseni.	55
4.18:	ST şablon parçacıkların (a)500x ve (b)1000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	55
4.19:	Kuru pres yöntemiyle şekillendirilmiş PMN-PT seramiğinin sıcaklığa bağlı ölçüm.	56
4.20:	Dokulandırılmamış PMN-PT seramiğin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.	57
4.21:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılan PMN-PT seramiğin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.	58
4.22:	%5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılan PMN-PT seramiğinin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.	58
4.23:	Kuru pres yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü.	59
4.24:	Kuru presleme yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin 0-25°C sıcaklıklarında 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü.	60
4.25:	Dokulandırılmamış PMN-PT seramiğinin 0-90°C sıcaklık aralığında 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü	61
4.26:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C sıcaklık aralığında 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü.	61

4.27:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılan ve dokulandırılmayan şerit döküm ve kuru pres yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin 0-90°C aralığındaki karşılaştırmalı P_{max} ve P_r sonuçları.	62
4.28:	(a) Dokulandırılmamış (b) %5 BT ile dokulandırılmış PMN-PT seramiklerinin sıcaklık farkı - sıcaklık ($\Delta T - T_0$) grafiği.	63
4.29:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve dokulandırılmamış PMN-PT seramiklerinin $\Delta T - T_0$ grafiği.	63
4.30:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve dokulandırılmamış PMN-PT seramiğinin karşılaştırmalı sıcaklığa bağlı histerezis eğrisi.	64
4.31:	%5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C arası ECE ölçüm sonucu.	65
4.32:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C arası ECE ölçüm sonucu.	66
4.33:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiklerinin 0-90°C aralığındaki karşılaştırmalı (a) P_{max} ve (b) P_r sonuçları.	66
4.34:	%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin karşılaştırmalı sıcaklığa bağlı histeresizi.	67

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Şerit döküm yönteminin tarihsel gelişimi.	18
3.1: PMN-PT tozu hazırlanırken kullanılan tozlar ve polimerik malzemeler.	38
4.1: Kuru pres yöntemiyle üretilen seramiğin Curie sıcaklığı, dielektrik katsayısı ve dielektrik kayıp değerleri.	56
4.2: Şerit döküm yöntemiyle üretilen %5 BT ile yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş numunenin Curie sıcaklığı, dielektrik katsayısı ve dielektrik kayıp değerleri.	58
4.3: Kuru pres yöntemiyle üretilen seramiğin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.	60
4.4: Şerit döküm ile üretilen yönlendirilmemiş numunelerin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.	64
4.5: %5 BT ile şerit döküm ile yönlendirilmiş üretilen numunenin Curie sıcaklığı, dielektrik katsayısı ve dielektrik kayıp değerleri.	65
4.6: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.	68
4.7: %5 ST ile şerit döküm ile yönlendirilmiş üretilen numunenin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.	68

1. GİRİŞ

Elektrokalorik etki (ECE), bir elektrik alanının uygulanması ya da kaldırılması üzerine polar bir malzemedeki polarizasyon değişikliğinden kaynaklanan adyabatik sıcaklık değişimidir [1]. Devam eden minyatürleşmenin ve elektronik cihazların önemli ölçüde artan performansının bir yan etkisi, ısı akışı üretiminde muazzam artışlar olmasıdır. Elektrokalorik (EC) etkiden yararlanacak aktif soğutma, soğutma elemanlarının minyatür boyutu, uyarının kullanılabilirliği (elektrik alan) ve genellikle sınırlı güç kaynağı dolayısıyla ilginç bir çözüm olabilir [2].

Perovskit yapılı ferroelektrikler, mükemmel ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle çok katmanlı kapasitörler, piezoelektrik, aktüatörler ve benzerlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geçtiğimiz yıllarda çevre dostu katı hal soğutma teknolojisini geliştirmek için yoğun araştırmalar yürütülmüştür. Mevcut buhar sıkıştırmasından farklı olarak, elektrokalorik etki (ECE), katı hal soğutmalı soğutma elde etmek için daha verimli bir yaklaşım sağlar [3]. Büyük ECE perovskit ferroelektrik relaksör malzemelerde, antiferroelektrik filmlerde ve seramiklerde ve relaksör ferroelektrik polimerlerde gözlemlenmektedir. Örneğin $1,2 \text{ mVcm}^{-1}$ alanında kurşun lantan zirkonat titanatlar ince filmlerde 40K elde edilmiştir [4]. En az 2K olan ΔT_{EC} soğutmada EC cihazlarının pratik kullanımını mümkün kılacaktır [5].

Relaksör ferroelektrik kurşun magnezyum niyobat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ilk olarak 1950lerde araştırılmaya başlanmıştır. Curie maksimumunda yüksek geçirgenlik, yüksek elektrostriktif gerinme sabiti ve baryum titanata kıyasla daha düşük sinterleme sıcaklıkları özellikleri seramik bazlı PMN'i birçok dielektrik ve elektrostriktif uygulama için güçlü bir aday yapmıştır. Kurşun titanat (PT) eklenmesiyle PMN dielektrik maksimum sıcaklığını daha yüksek noktalara çıkarmıştır [6]. Relaksör ferroelektrikler soğutma uygulamaları için ilgi çekicidirler. Şüphesiz, $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ (0.9PMN-0.1PT) için birçok relaksör film ECE'nin fiziksel olarak güçlü olduğunu düşündüren belirgin bir piroelektriklik gösterir [7].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında kuru pres yöntemi, şablon parçacıklar ile yönlendirilerek şerit döküm yöntemiyle üretilen ve yönlendirilmeden şerit döküm yöntemiyle üretilen $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O})_3-0.1\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) seramiklerinin elektrokalorik özelliklerinin incelenmesi ve kıyaslanması amaçlanmıştır. Yönlendirme için kullanılan parçacıklar BT ve ST şablonlarıdır.

Bu çalışmada temel amaçlar;

- $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O})_3-0.1\text{PbTiO}_3$ tek eksenli pres ile üretilen seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri ve elektrokalorik özelliklerinin incelenmesi,
- Şablon tane büyütme (TGB) şerit döküm yöntemleriyle üretilen BT ve ST ile yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş PMN-PT seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri ve elektrokalorik özelliklerinin incelenmesi,
- BT ile yönlendirilmiş seramikleri ile yönlendirilmemiş seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik özelliklerin incelenmesi ve elektrokalorik özelliklerin incelenmesi,
- BT ile yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş seramiklerin sıcaklık değişimleri (ΔT) ve entropi değişimlerinin (ΔS) incelenip, değerlendirilmesi,
- ST ile yönlendirilmiş ve BT ile yönlendirilmiş seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik ve elektrokalorik özelliklerin incelenmesidir.

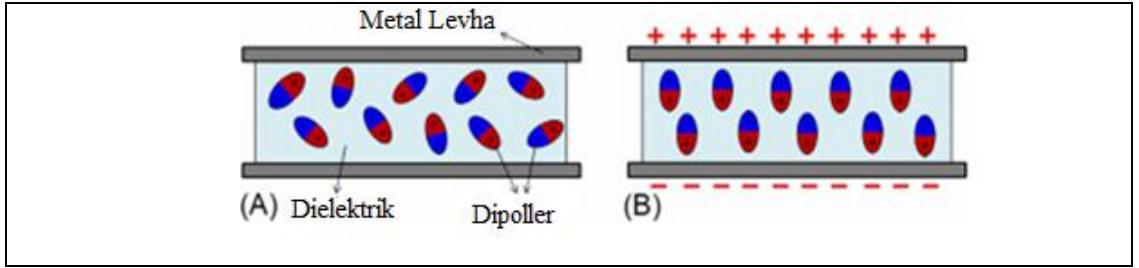
Bu doğrultuda yapılan çalışmalar aşağıda yer almaktadır;

- Kuru pres ve şerit döküm yöntemiyle şekillendirilen seramiklerin oluşturulmuş sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm ile dielektrik sabitleri, dielektrik kayıpları ve Curie sıcaklıkları belirlenmiştir.
- Üretilen bu seramiklerin elektrokalorik özellikleri belirlenip sıcaklığa bağlı olarak maksimum polarizasyonları, kalıcı polarizasyonları ve zorlayıcı alanları belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Dielektriklik

Bir dielektrik malzeme, dışardan uygulanan bir elektrik alanı tarafından uyarılan polarizasyon nedeniyle elektrik yer değiştirmesine maruz kalan bir elektrik yalıtkanıdır. Dielektrik polarizasyon malzemenin içindeki negatif ve pozitif yüklerin denge konumlarından yer değiştirmesi, dipol oluşturması sonucu olan bir mekanizmadır. Dipoller genellikle elektrik alan yokken rastgele pozisyonlardayken (Şekil 2.1.A) elektrik alan altında dipoller yönlenir ve dielektrik polarize olur (Şekil 2.1.B). Bu proseste, pozitif yükler elektrik alan yönünde yönlenirken, negatif yükler elektrik alan tersine yönlenir. Malzemenin temel hacminde pozitif ve negatif yükler ayrılmasına rağmen, dielektrik genel olarak nötr kalır [8].



Şekil 2.1: İki metal elektrot arasındaki paralel levha kapasitörün şematik gösterimi. (A) Polarize olmamış (B) Polarize olmuş

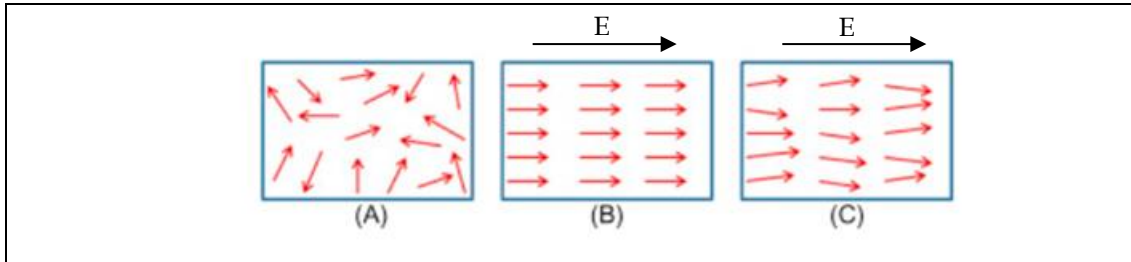
Dielektrikler basitçe iki kategoriye ayrılırlar:

i) Polar Dielektrikler: Polar dielektrik momentleri kalıcı elektrik dipol momentleri gösterirler (elektrik alan yokluğunda), çünkü pozitif ve negatif yüklerin dağılım merkezi çakışmaz. Simetrik olmayan moleküller polar dielektriklere aittirler ve dipol moment değeri molekülün içerdiği elektronegativite farkını artmasıyla beraber artar. Dipol moment $\mu=3.43 \times 10^{-30}$ cm olan HCl polar moleküle karakteristik örnektir [9].

ii) Polar Olmayan Dielektrikler: Çakışmaya yol açan yük dağılımının merkezi pozitif ve negatif yüklerin simetrik dağılımı yüzünden polar olmayan dielektriklerin molekülleri kalıcı elektrik dipol momentleri göstermezler. Simetrinin geometrik

merkeziyle polar olmayan moleküller simetrik bir şekilde yeniden düzenlenirler. CO₂ ve CH₄ polar olmayan moleküllere karakteristik örneklerdir [9].

Küresel simetriye sahip olan atomlar, kalıcı dipol momenti göstermezler. Bununla birlikte, uygulanan bir alanın etkisi altında polarize olurlar, böylece alanın yönüne doğru indüklenen dipol momenti elde ederler. Bu, uygulanan alanın neden olduğu elektron bulutunun yeniden düzenlenmesinin sonucudur. Polar molekül elektrik alan altında kaldığında, üzerine uygulanan momentten dolayı elektrik alan yönüne yönelme eğilimindedir. Moleküllerin sürekli, termal olarak indüklenen hareketi, moleküllerin mükemmel oryantasyonunu engeller. İkincisi elektrik alan ile artar, artan sıcaklık ile azalır. Uygulanan bir alan altında, polar moleküller ve atomlar, aktif (yerel) elektrik alanın yönüne yönlendirilen dipoller olarak işlev görür. Kalıcı ve indüklenmiş dipoller arasındaki etkileşimler, mükemmel oryantasyonun ek bir bozulmasına neden olur. Oluşan polarizasyon, malzemenin bir tarafında net bir pozitif yükün ve diğer tarafında net bir negatif yükün ortaya çıkmasına neden olur [9].

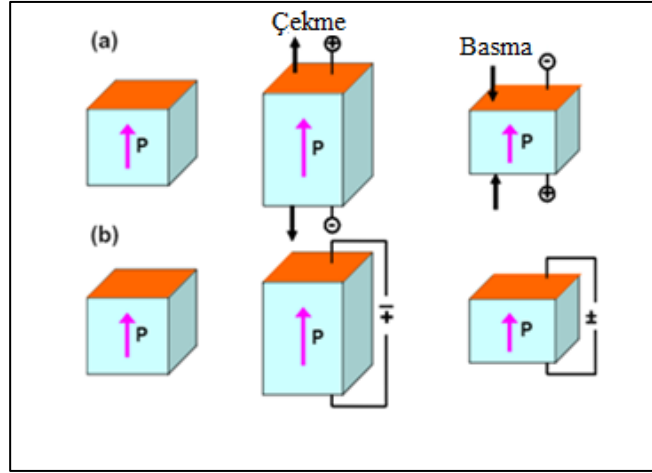


Şekil 2.2: Harici bir elektrik alanı nedeniyle kalıcı elektrik dipollerinin yönelimi. (A) Elektrik alanın yokluğunda, (B) elektrik alanın etkisi altında, moleküler etkileşim olmadan ve (C) moleküler etkileşimler ile elektrik alanın etkisi altında.

2.2. Piezoelektriklik

Piezoelektrik olgu 1880'lerin başında Pierre ve Jacques kardeşler tarafından α -kuartz kristalinde keşfedilmiştir. Kısaca malzemenin mekanik enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilme yeteneğidir. Uygulanan mekanik stres basmadan çekmeye değiştirilirse malzemenin elektriksel olarak polarizasyonu da Şekil 2.3(a)'da görüldüğü gibi tersine döner. Termodinamik olarak, bütün piezoelektrik malzemeler uygulanan elektrik alan altında deforme olurlar. Bu da ters piezoelektrik etki olarak

adlandırılır. Şekil 2.3 (b)'de görüldüğü gibi elektrik alan E tersine çevrilirse strain S tersine döner [10].



Şekil 2.3: (a) Direkt (b) Ters piezoelektrik etki.

Her iki etki için önemli olan husus, tepkinin doğrusal olmasıdır, bu da onu tüm malzemelerde mevcut olan ve elektrostrikt etkiler olarak bilinen gerinime karşı alanın kuadratik orantılarından ayırır. Piezoelektrik katsayıları, Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2'de açıklandığı gibi, uygulanan gerinim ve elektrik alanı arasındaki orantılılığı ölçer [11].

$$P = \frac{Q}{A} = dX \quad (2.1)$$

$$x = dE \quad (2.2)$$

P polarizasyondur (C/cm²), Q yükür (Coulomb), A alandır (m²), d piezoelektrik katsayıdır (direkt etki için C/N ve m/V ters etki için, fakat bunlar matematiksel olarak eşittir.), X streştir (N/m²), x gerinimdir ve E birim alandaki elektrik alanıdır (V/m). Piezoelektrik katsayısı yön ve kristal simetrisi bağımlıdır ve bu yüzden üçüncü derece tensör olarak tanımlanır [11].

Latis nokta grup simetrilerine göre; kristaller yedi kristal sisteminde sınıflandırılırlar: triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral, hekzagonal ve kübik. Latis simetrilerine bağlı olarak 32 alt gruba ayrılırlar. 11 tanesi simetri merkezine sahiptir ve piezoelektrik değildir. Kalan 21 tanesi yani merkezi simetri içermeyenlerinin hepsi, piezoelektrik yükleri <111> polar eksenleri boyunca gelişen ve birbirini yok eden kübik 432 grubu hariç, piezoelektriklik içerir. 20 piezoelektrik kristal sınıfının, 10 tanesinin (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm)

rastgele polarizasyonla özel polar eksenleri vardır. Genellikle rastgele polarizasyon sıcaklık bağımlıdır ve bir sıcaklık değişikliği ile malzeme yüzeylerine gelen ve giden yüklerin akışını gözlemleyerek tespit edilebilir. Bu etki piroelektrik etki olarak bilinir ve bu 10 polar sınıf piroelektrik sınıf olarak düşünülür. Eğer uygulanan elektrik alan ile polarizasyon tersine çevrilirse, malzeme ferroelektrik olarak adlandırılır [11].

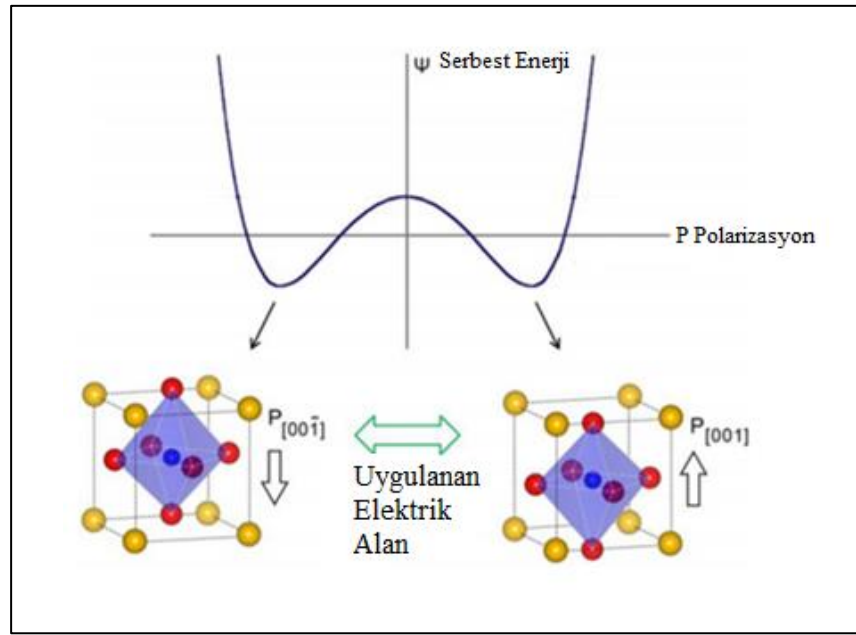
2.3. Ferroelektriklik

Ferroelektrikler yüksek dielektrik geçirgenliği olan malzemelerin bir sınıfıdır. Dielektrik geçirgenlikleri, maksimum bir sıcaklıkta paraelektrik polar olmayan faza geçebilen polar malzemeler olarak karakterize edilirler. Ferroelektrikler aynı zamanda, kristal yapısında polar fazda kendiliğinden bir polarizasyon olan kristalografik bir eksene (polar eksen) sahip bir malzeme grubudur. Yapıdaki iyonların pozitif ve negatif yük merkezlerinin yer değiştirmesinden kaynaklanan yeterince yüksek elektrik alan ile tersine çevrilebilir [12].

Ferroelektriklik olgusu ilk olarak dielektrikler üzerine bilinen çalışmaları olan *“elektrik alan yokken bile molekül sınıfları içinde kalıcı elektrik dipol momentleri bulunduğu”* hipotezini ortaya atan teorik fizikçi P. Debye tarafından belirlenmiştir. Fakat böyle bir malzeme olmadığından dolayı, bu hipotez çok ilgi çekmemiştir. Ferroelektriklik hakkında ilk deneysel gözlem ferromanyetizm bulunduğundan onlarca yıl sonra J. Valasek tarafından 1921 yılında, ortorombik kristal yapıya sahip olan beyaz kristal, Rochelle tuzu ile çalışırken bulunmuştur. Valasek, o zamanlar bir doktora öğrencisidir: *“...dielektrik yerdeğıştirme D , elektrik yoğunluğu E ve elektrik polarizasyon P ferromanyetizmdeki B , H ve I ’ya benzemektedir. Bu da rochelle tuzu ile demir arasındaki davranışın birbirine paralel olduğunun düşünülmesine yol açar.”* 1921’de Rochelle tuzunun ilk defa ferroelektrik eğrisi yayınlanmıştır [13].

Ferroelektriklere karşı stratejik ilgi, araştırmacılar denizaltıların lokasyonunu bulmaya yarayan sonar sistemlerde kullanılan mikanın yerine kullanılmak üzere yüksek dielektrik sabiti olan malzeme ararken, ikinci dünya savaşında tetiklenmiştir. Titanat (TiO_2) dielektrik sabiti > 100 olduğu için potansiyel adaydı ve araştırmacılar bu malzemenin performansını farklı elementler doplayarak arttırmaya çalışmışlardı [13].

Ferroelektrikler genelde zorlayıcı alandan büyük bir dış elektrik alan altında rastgele polarizasyonu tersine çevirebilen malzemeler olarak tanımlanırlar. (Şekil 2.4), benzer olarak uygulanan manyetik alan altında manyetik momentleri yeniden yönlenen malzemelere ferromanyetik malzemeler adı verilir. Ferroelektrik malzemelerin güçlü elektromekanik çiftleşme, yüksek lineer olmayan optiklik, piroelektriklik ve lineer olmayan dielektrik davranış gibi birçok fonksiyonel özellikleri vardır. Bu özellikler ferroelektrik malzemeleri çeşitli elektronik, optik ve elektromekanik cihazlarda kullanmaya elverişli hale getirmektedir [14].

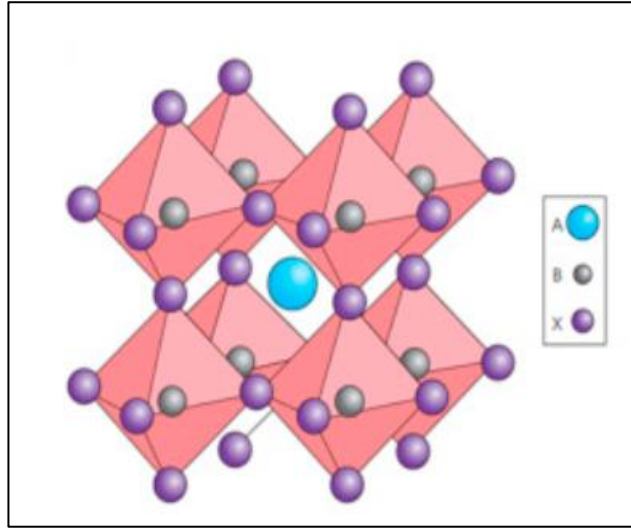


Şekil 2.4: Ferroelektrik polarizasyonun çift kuyulu potansiyel modeli.

Burada, ferroelektrik $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 'ün polarizasyonu kristal kafesteki katyonların ve oksijen oktahedralinin yer değiştirici bozunumu tarafından oluşturulmuştur. Ferroelektrik, serbest enerjiyi en aza indirmek için tetragonal birim hücrenin [001] eksenini boyunca iki bozunmuş polarizasyondan ($P[001]$ ve $P[00-1]$) birini benimseyebilir. Prensip olarak, kritik değerden daha büyük olan elektrik alan potansiyel bariyeri aşabilir ve ferroelektrik anahtarlama yolu açabilir [14].

Perovskite terimi, mineral perovskite CaTiO_3 'e benzeyen bir kristal yapıya sahip büyük bir bileşik grubuna atıfta bulunurken kullanılır. Perovskitelerin genel formülü olan ABC_3 'de A ve B katyon ve C ise anyondur. C konumu oksit iyon O^{2-} ve halide iyon (Cl^- , Br^- , F^-) ile konumlandırılmışken A konumundaki atom genellikle B konumundaki atoma göre daha büyük ve daha elektropozitifdir [15].

Perovskite kristal yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir [16].



Şekil 2.5: Kübik perovskite kristal yapısı.

Bütün ferroelektrik malzemeler piroelektrik; ancak her piroelektrik malzeme ferroelektrik değildir. Ferroelektrik ve piroelektrik malzemeler polardır ve Curie sıcaklığı altında rastgele polarizasyon veya elektriksel dipol momenti gösterirler. Fakat bir elektrik alan altında ferroelektrik malzemeler yeniden oryante olabilir veya dipol momentleri tamamen dönebilir. Rastgele yönelimin tamamen dönmesi durumuna “switching” adı verilir. Curie sıcaklığını üstünde karşılaşılan polar olmayan faz paraelektrik faz olarak bilinir. Rastgele polarizasyonun yönü malzemenin kristal simetrisine karşılık gelir. Rastgele polarizasyonun derecesi Curie sıcaklığını aşağısında en fazladır ve Curie sıcaklığına yaklaştıkça 0’a yaklaşır. Tüm piroelektrik malzemeler piezoelektrik olduğu için tüm ferroelektrikler aynı zamanda piezoelektriktir. Bu malzemeler uygulanan bir mekanik yük altında orantılı bir elektrik yük oluşturlar [17].

Ferroelektrik malzemeler ile ilgili araştırmaların artması 1950’lerde ferroelektrik malzemeler söz konusu olduğunda en çok akla gelen bileşik olan baryum titanat bileşiğinin keşfedilmesine öncülük etmiştir. Baryum titanat bazlı seramikler genellikle kapasitör uygulamalarında ve piezoelektrik transduser cihazlarında kullanılmaktadırlar. 250’den fazla ferroelektrik özellik gösteren malzeme bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri olan kurşun titanat (PbTiO_3), kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun lantan zirkonat titanat (PLZT) ve kurşun magnezyum niyobat (PMN) çeşitli uygulamalar için geliştirilmektedir [17].

Ferroelektrik malzemeler sensör ve transduser uygulamalarında geniş çapta uygulama bulmaktadır. Bu sensör malzemeleri bulk seramikleri, çok katmanlı seramikleri, tek kristalleri, polimerleri ve seramik-polimer kompozitleri içine almaktadır. Ferroelektrik sensörler kuvvet, basınç, akış ve hareketin, sıcaklığın ve IR radyasyonun ölçülmesinde kullanılır. Ferroelektrik transduserler görüntü işleme ultrasonik medikal görüntü işleme, sualtı transduserleri ve termal görüntü işleme sistemlerinde kullanılır [17].

Ferroelektrik uygulamaların özeti aşağıdaki gibidir:

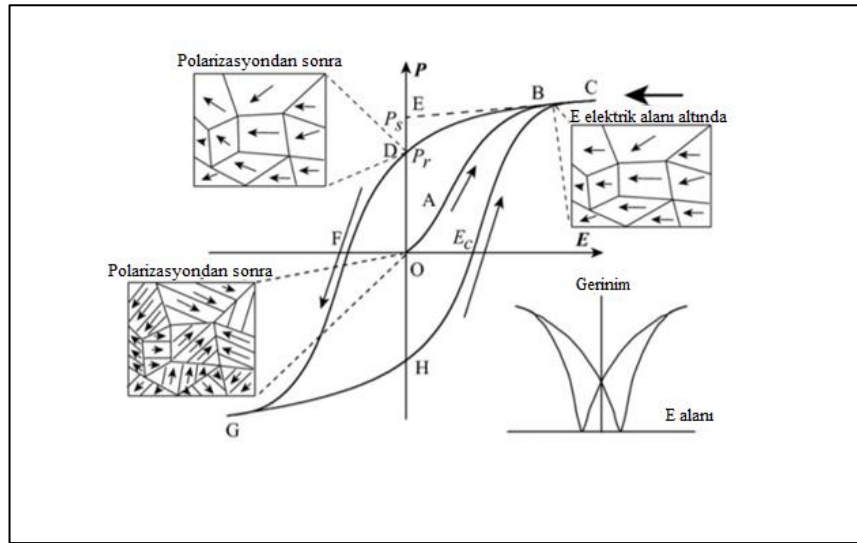
- i) Kapasitörler
- ii) Hafıza Bellekleri
- iii) Ultrasound görüntüleme ve aktüatörler
- iv) Veri depolama uygulamaları için elektro-optik malzemeler
- v) Termistörler
- vi) Elektrokimyasal switchler
- vii) Osilatörler ve filtreler
- viii) Işık deflektörleri, elektro-optik akustik modülatörler ve görüntülemeler

Ferroelektrik malzemelerin bütün karakteristik özellikleri ve avantajları aşağıda özetlenmiştir [17].

- Yüksek hassaslık.
- IR dalga boyu filtresinde esnek seçim.
- Ortam sıcaklık operasyonları.
- Düşük maliyet.
- Zorlu çevre şartlarında dayanıklılık.
- Sıcaklık ve atmosferik değişimlerde stabilite.
- Elektromanyetik parazitlere karşı kararlılık.

Elektrik domainlerin elektrik alandan farklı yönde kaybolması ve aynı yönde çekirdeklenmesi histerezis döngüsünü $P(E)$ ortaya çıkarır (Şekil 2.6). O noktasında ferroelektriğe uygulanan elektrik alan yoktur. Ferroelektriğin içindeki elektrik domainler bozunur, rastgele dağılırlar ve herhangi bir polarizasyon göstermezler. O-A aralığında elektrik alan artarken polarizasyon yavaşça artar çünkü elektrik domainleri

ile domain duvarı arasındaki hareket yalnızca küçük bir elektrik alan nedeniyle oluşur. A-B aralığında elektrik alan artmaya devam ederken, polarizasyon hızla artar. Bu aralıkta yeni domainler elektrik alan yönüne elektrik domainleri paralel veya paralele yakın bir şekilde yeniden şekillenmeye başlar, artar ve diğer yönlenmiş domainlerin yerini alır. B-C segmentinde polarizasyon maksimum dereceye ulaşır. Aynı zamanda çoğu ferroelektriğin elektrik domainleri elektrik alana paralel veya paralele yakın olur ve elektrik domainlerin dönüşümü doyma eğilimindedir. C noktası maksimum polarizasyon noktası olarak adlandırılır. C-D aralığında elektrik alan azalırken, polarizasyon da azalmaya başlar. Elektrik alan yoğunluğu 0 olduğunda gösterilen nokta D noktasıdır ve y eksenini kestiği nokta kalıntı polarizasyon (P_r) olarak tanımlanır. F noktasına ulaşıldığında polarizasyon bu noktada da sıfırdır. Bu noktaya zorlayıcı alan yoğunluğu (E_c) adı verilir. Ferroelektrik, pozitif ve negatif elektrik alanlarının maksimum değeri arasında döngü yaptıktan sonra doymuş bir histerezis döngüsü oluşturacaktır ve alanı iki kez tersine çevirmek için gereken enerji, histerezis döngüsü ile çevrili alanla aynıdır [18].



Şekil 2.6: Ferroelektriklerin tipik histerezis eğrisi ve strain-elektrik alan döngüsü.

2.3.1. Kurşunlu Ferroelektrik Malzemeler

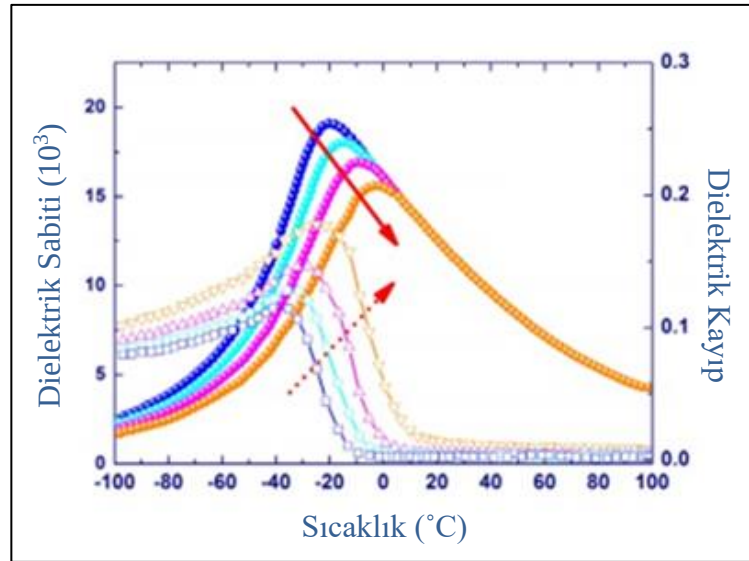
Bu malzemelerin birçoğu 1950lerde ve 1960larda ortaya çıkmıştır [13].

- i) Kurşun Titanat: Saf kurşun titanat (PbTiO_3), ticari olarak piezoelektrik malzeme olarak kullanılmaz fakat mükemmel piezoelektrik özelliklere ulaşmak için modifiye edilebilir veya katı ergiyikler oluşturulabilir. Şu anda ticari olarak kullanılan piezoelektriklerin çoğu, kurşun titanata dayalı katı çözeltilerdir [20]. PbTiO_3 peroskite ailesine (ABO_3) aittir. Oda sıcaklığında, PbTiO_3 tetragonal 4mm nokta grubuyla birlikte ferroelektrik malzemedir. Kurşun titanat 493°C 'de kübik $m3m$ paraelektrik faz değişimine uğrar [20].
- ii) Modifiye Edilmiş Kurşun Titanat : Kurşun titanatın tetragonal fazının büyük bir spontan gerilimi ve ısıl genleşme anizotropisi, 490°C 'de kübikten tetragonal faza geçiş yoluyla sinterleme sıcaklığından soğutulurken kurşun, seramiklerin mekanik kırılmasına neden olur. Ek olarak, kurşun bazlı seramiklerde genellikle gözlenen iletkenlik artışı, muhtemelen sinterleme sırasında kurşun kaybıyla ilgilidir, bu da yüksek zorlayıcı alanlar ile birlikte bu seramiklerin kutuplanmasını çok zorlaştırır ve zayıf dielektrik ve piezoelektrik özellikleriyle sonuçlanır. Bu nedenle, saf kurşun titanat seramiklerin özellikleri hakkında kapsamlı veri mevcut değildir. Kullanışlı elektromekanik özelliklere sahip kurşun titanat seramikler elde etmek için çok sayıda farklı katkı denenmiştir. Paraelektrik duruma yüksek geçiş sıcaklığı ve düşük dielektrik sahibi, kurşun titanatı yüksek sıcaklık uygulamaları ve yüksek frekanslı filtreler ve dönüştürücüler için özellikle ilgi çekici bir malzeme haline getirir [20].
- iii) Kurşun Zirkonat Titanat : Kurşun Zirkonat antiferroelektrik malzemedir (yani piezoelektrik değildir) (Lines and Glass 1979) saf PbTiO_3 (PT) ve piezoelektrik malzeme olarak çok ilgi çekici değildir. Şaşırtıcıdır ki bu iki kompozisyonun katı çözeltilisi, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ veya PZT, mükemmel piezoelektrik özellikler gösterirler. Endüstri, bilim, tıp, iletişim ve bilgi teknolojilerindeki yaygın kullanımı, PZT'yi de en çok çalışılan ferroelektriklerden biri haline gelir. Buna rağmen, PZT'deki yüksek piezoelektrik tepkini birçok yönü hala belirsizliğini koruyor. Belki de PZT'nin karmaşık doğasına, keşfinden 50 yıl sonra (Shirane et al, 1952) bu üçlü sistemin bileşim sıcaklığı faz diyagramında yapılan çok sayıda bağımsız çalışma (Jaffe ve diğerleri, 1971) modifikasyonlarının hala olduğu gerçeğinden daha iyi bir şey

kanıtlanamaz ve (Noheda ve diğeri) kökenler hakkında yeni sorular ortaya çıkarmaktadır [20].

2.3.1.1. Relaksör Ferroelektrik Malzemeler

Relaksör ferroelektriklik olgusu ilk olarak kurşun magnezyum niyobat [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-O}_3$, PMN] malzemesinde 1958 yılında bulunmuştur. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi relaksör ferroelektrik malzemeler, keskin dielektrik tepe ve normal ferroelektriklerdeki frekansa duyarsızlıktan farklı olarak güçlü frekans dağılımı ile ilişkili T_{max} ’da dielektrik sabitinin maksimum özelliklerine sahiptir. Relaksör ferroelektriklere örnek olarak BaTiO_3 ve PbTiO_3 verilebilir. Dielektrik sabiti frekans arttığında yüksek sıcaklıklarda düşük değerler ile değişir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp aynı frekans altında aynı sıcaklıkta kesişmez. Maksimum sıcaklık frekansla arttığından dolayı dielektrik maksimum ferroelektrik fazda bir faz değişimine göstermez [10].

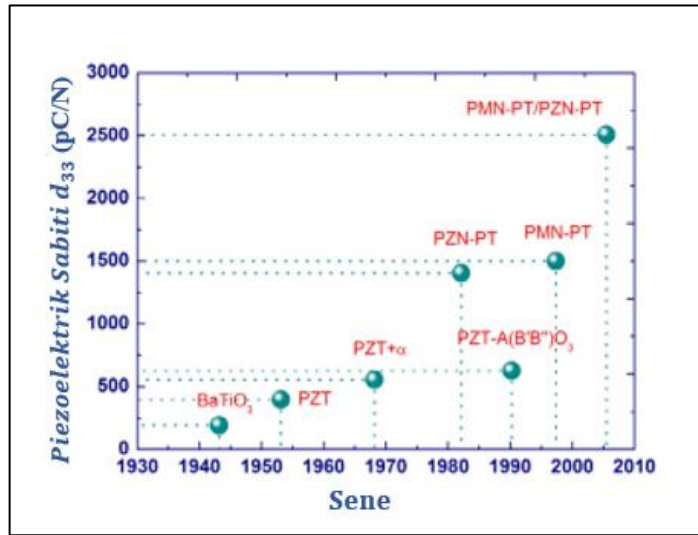


Şekil 2.7: Relaksör ferroelektrik PMN katı ergiyiği için frekans ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik özelliklerin değişimi.

Relaksör ferroelektrikliğin kökenine inildiğinde, bazı araştırmacılar bunun polar mikro bölgelerin (PMRs) veya nano bölgelerin (PNRs) dönüşümünden kaynaklı olduğuna inanıyorlardır. PMRs veya PNRs sistemlerin dinamiğinde geniş dielektrik maksimumda frekans bağımlılığı, rahatlama zamanında geniş dağılım ve düşük sıcaklıkta yaşlanma davranışına neden olduğu görülmektedir. Diğer araştırmacılar

difüzyon faz geçişinin (DPT) farklı ferroelektrik geçiş sıcaklıklarına ve geniş dielektrik piklere öncülük eden mikroheterojeniteden kaynaklı olduğunu düşünmektedirler. Dipolar cam modeli, rastgele alan modeli (RF), sferik rastgele bağ rastgele alan (SRBRF) modeli gibi birçok model relaksör ferroelektriklerin relaksörlük davranışını kanıtlamak için ortaya atılmıştır [10].

Relaksör ferroelektrikler genelde kısaca “relaksör PT” de denilen PbTiO_3 relaksörünün katı ergiyiğidirler. En basit yapısı perovskite yapısıdır (ABO_3) ve molekül formülü $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ ($\text{B}_1=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{In}^{3+}, \dots$; $\text{B}_2 = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}, \dots$) En iyi özellik gösteren ilk relaksör ferroelektrik tek kristal $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) katı ergiyik sistemidir. $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) 140°C civarlarında faz dönüşümü gösteren oda sıcaklığında rombohedral 3m simetrisinde olan tipik bir ferroelektrik malzemedir. Zn^{2+} ve Nb^{5+} katyonları B yerine rastgele bir şekilde yerleşmiştir. Öte yandan PbTiO_3 (PT) tipik “long-range order” gösteren ve 490°C sıcaklığın altında tetragonal 4mm simetrisine sahip normal bir ferroelektrik malzemedir. PZN-PT katı ergiyiği ferroelektrik karışımı PT ve relaksör ferroelektrik karışımı PZN özel kompozisyonlarından ve simetri yapılarından dolayı avantaj gösterirler. Diğer yandan ferroelektrik PT ve relaksör PZN eklenmesinin üzerinde, düşük PT içeriğinde “short range ordered” dönüşüm vardır ve daha yüksek PZN içeriğinde ise “long range ordered” normal ferroelektrik davranışı vardır. Dielektrik sabitlerinin karakteristik frekans ayrımlarının yanı sıra, milimetrik boyuttaki PZN-PT kristallerinin çok iyi piezoelektrik ve elektromekanik özellikler gösterdiği 1982’de bulunmuştur. 1997’de büyük piezoelektrik sabiti ve çok yüksek elektromekanik çiftleme özelliği santimetre boyutunda PMN-PT ve PZN-PT tek kristallerinde bulunmuştur. Bugünlerde ise kristaller onlarca santimetre büyüyebilirler [10].



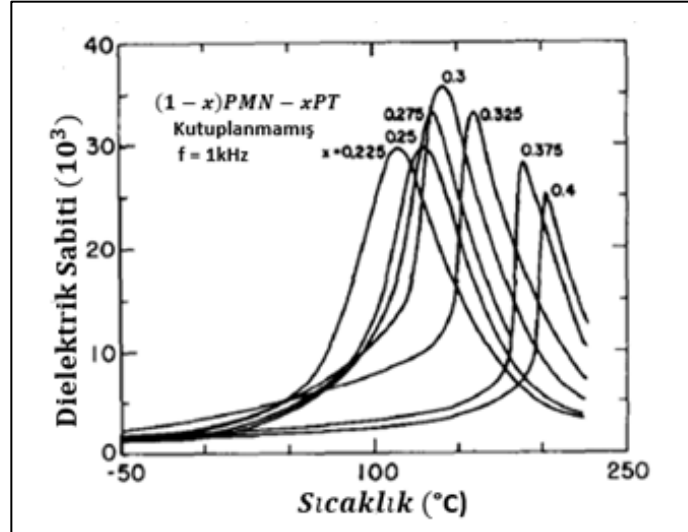
Şekil 2.8: Piezoelektriklik katsayısı d_{33} açısından perovskite bazlı piezoelektrik malzemelerin tarihsel gelişimi.

2.3.1.2. PMN-PT İkili Sistemi

Relaksör ferroelektrik malzeme olan $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) birçok araştırma için ilgi çekici hale gelmiştir çünkü muhteşem dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik gibi özellikleri bu malzemeleri aktüatör, transducer ve sensor modern elektromekanik cihazlar için geniş bir şekilde kullanılabilir hale getirmiştir [21].

Relaksör ferroelektrik kurşun magnezyum niyobatin, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) anormal bir şekilde geniş dielektrik sabiti ve -15°C 'nin yakınında faz değişimi vardır. PMN'nin Curie sıcaklığı veya daha doğrusu Curie aralığı oda sıcaklığının çok altında olmasına rağmen, 490°C 'de geçişe sahip normal bir ferroelektrik bileşik olan PbTiO_3 (PT) ilavesi ile Curie sıcaklığı yukarı kaydırılabilir. $(1-x)\text{PMN-xPT}$ katı çözelti sisteminin morfolotropik faz sınırı (MPB) kübik (PMN'ce zengin kısım) ve tetragonal faz (PT'ce zengin kısım)'ın ayrıştığı $x = 0.4$ yakınında olduğu rapor edilmiştir. PbZrO_3 , PbTiO_3 gibi diğer sistemlerde gözlemlendiği gibi, morfolotropik faz sınırının yakınında bulunan bileşimler için anormal derecede büyük dielektrik ve piezoelektrik özellikler gözlenir [21].

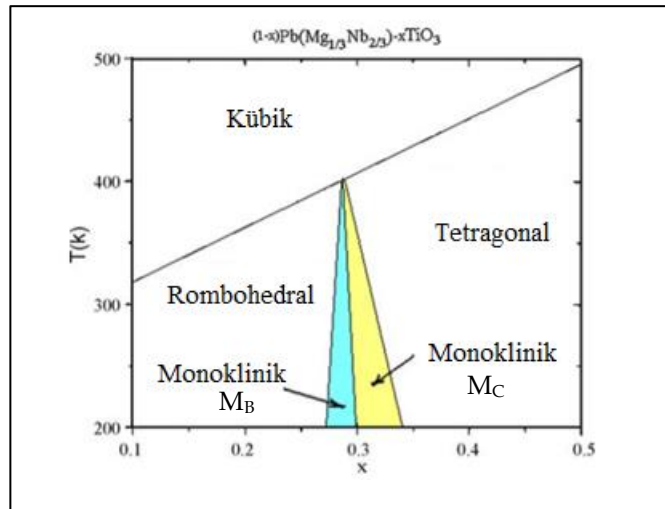
Farklı konsantrasyondaki PMN-PT malzemelerini dielektrik sabiti- sıcaklık eğrisi Şekil 2.9'da gösterilmektedir [22].



Şekil 2.9: Farklı PT konsantrasyonlarındaki PMN-PT malzemelerinin dielektrik sabiti-sıcaklık eğrisi.

(1-x)PMN-xPT tek kristali için morfortropik faz sınırı (MPB) $0.30 < x < 0.35$ 'tir. Yani morfortropik faz sınırı bir çizgi değil bir kompozisyon aralığıdır. Bunun tek kristallerin olağanüstü piezoelektrik ve elektromekanik bağlanma davranışının, bir arada bulunan ferroelektrik rombohedral ve tetragonal fazlarının veya bu iki faz arasında alan kaynaklı bir faz geçişinin sonucu olduğuna inanılıyordu. Bununla birlikte, daha ileri araştırmalar, MPB bölgesinde, bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak elektrik alanına bağlı olan ve olmayan bir ara faz yapısı olarak görünen monoklinik ve/veya ortorombik fazların da olduğunu göstermiştir [10].

Şekil 2.10'da PMN-PT faz diyagramı verilmiştir [23].



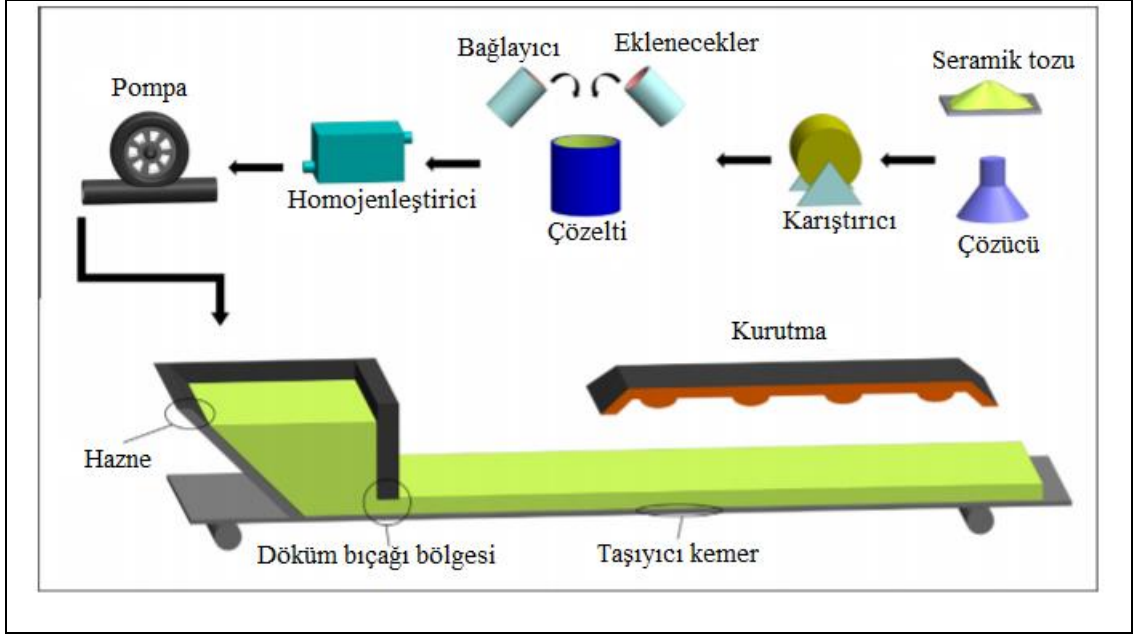
Şekil 2.10: PMN-PT faz diyagramı.

2.3.1.3. 0.90 PMN - 0.10 PT Kompozisyonu

Kurşun magnezyum niyobat, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, diğer bir deyişle PMN, elektrokalik ve elektromekanik uygulamalar için yüksek potansiyel taşır. PMN’ce zengin PMN-PbTiO₃ katı çözeltisi olan 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.1PbTiO₃ kompozisyonu yaklaşık 50°C’de civarlarındaki sıcaklık aralığı için yüksek bir elektrokalik sıcaklık değişimi ile sonuçlanan yüksek polarizasyon ve yüksek dielektrik geçirgenliğinden dolayı elektrokalikler içinde en çok çalışılan kompozisyonudur [24]. 0.90 PMN-0.10 PT seramiği rombohedral olarak kristalize olur ve paraelektrik-ferroelektrik faz sınırı, Curie sıcaklığı (T_c), oda sıcaklığının yakınındadır. Elektrokalik cihazlar için bu bir avantajdır çünkü Curie sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olması yüksek bir piroelektrik katsayı sağlar [25].

2.4. Şerit Döküm Yöntemiyle Seramik Üretimi

Şerit döküm 1940larda İkinci Dünya Savaşı Zamanında mika kapasitörlerin üretimi için gerekli malzeme eksikliğinden kaynaklanmıştır. Şerit döküm prosesinden bazen “doktor blade” prosesi olarak da bahsedilmektedir, “doktor blade” olarak bilinen bıçak dikkatli ve kontrollü bir şekilde kullanılarak çözelti yüzeye dökülmektedir. Sonuç olarak, yüzlerce metre uzunluğunda ve 1 µm kadar ince filmler ve 3000 µm kadar kalın filmler oluşabilir. Şerit döküm prosesinin toz hazırlanmasının başından dökümüne ve kurumasına kadar olan sürecin gösterilmesi Şekil 2.11’de verilmiştir [26].



Şekil 2.11: Şerit döküm yöntemi.

Yıllar sonra 1967’de, Stetson ve Gyurk şerit döküm yöntemiyle ince film devrelerinde, cihazlarında ve entegre devrelerde kullanılacak alumina (Al_2O_3) numuneler hazırlamıştır. O esnada Schwartz ve Kirkpatrick IBM şirketiyle birlikte şerit döküm yöntemini açıklayarak bilgisayarla kullanmak üzere katmanlı paketlenme malzemelerini geliştirmişlerdir. 1970li yıllarda birçok yeni ürün başarılı bir şekilde geliştirilmiştir ve birçok şerit döküm uygulamaları ortaya çıkmıştır. Malzeme ve proses gelişimi ile ilgili birçok iş 1980ler ile 1990larda yayınlanmıştır [26].

Şerit döküm teknolojisinin tarihsel gelişimi Tablo 2.1’de tabloda verilmektedir [27].

Tablo 2.1: Şerit döküm yönteminin tarihsel gelişimi.

1943-1945	İlk iş ve ilk şerit döküm makinesinin dizaynı ve Fort Monmouth Signal Laboratory, Fort Monmouth, New Jersey’de kurulumu.
1945	İlk sonuçların bildirilmesi. Report No. 540, Div. 14, N.D.R.C. at Massachusetts Institute of Technology, October 1945, G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, and J. M. Brownlow.
1947	İlk yayın- G.N. Howatt, R. C. Breckenridge, and J. M. Brownlow, "Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors," 1. Am. Cerum. Soc., 30 [8] 237-42 (1947).
1947	Şerit döküm yöntemiyle kapasitör üreteceğini açıklayan ilk şirket. Glenco Corp., Metuchen, New Jersey, C. N. Howatt, founder and owner.
1952	İlk patent verilışı: : G. N. Howatt, "Method of Producing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates," U.S. Patent 2,582,993.
1952-1954	American Lava Corp., Chattanooga, Tennessee’de şerit dökümü ile sürekli seramik üretimi üzerine geliştirme çalışması
1954	John L. Park, Jr. of American Lava Corp., "Manufacture of Ceramics." Patent dosyası geçirimsiz polimer taşıyıcının sürekli dökümünü öğretir.
1958-59	Şerit döküm malzemelerini kullanarak çok katmanlı seramiklerin üzerinde RCA’da geliştirme çalışması
1960	RCA’dan W.J.Gyurk tarafından, çok tabakalar oluşturmak için şerit döküm seramiklerin laminasyonuna ilişkin patent başvurusu yapılmıştır.
1961	J.L Park,, Jr. of American Lava, “Manufacture of Ceramics” adına yayınlanan ABD Patenti, 2,966,719 sürekli şerit dökümü öğretir.

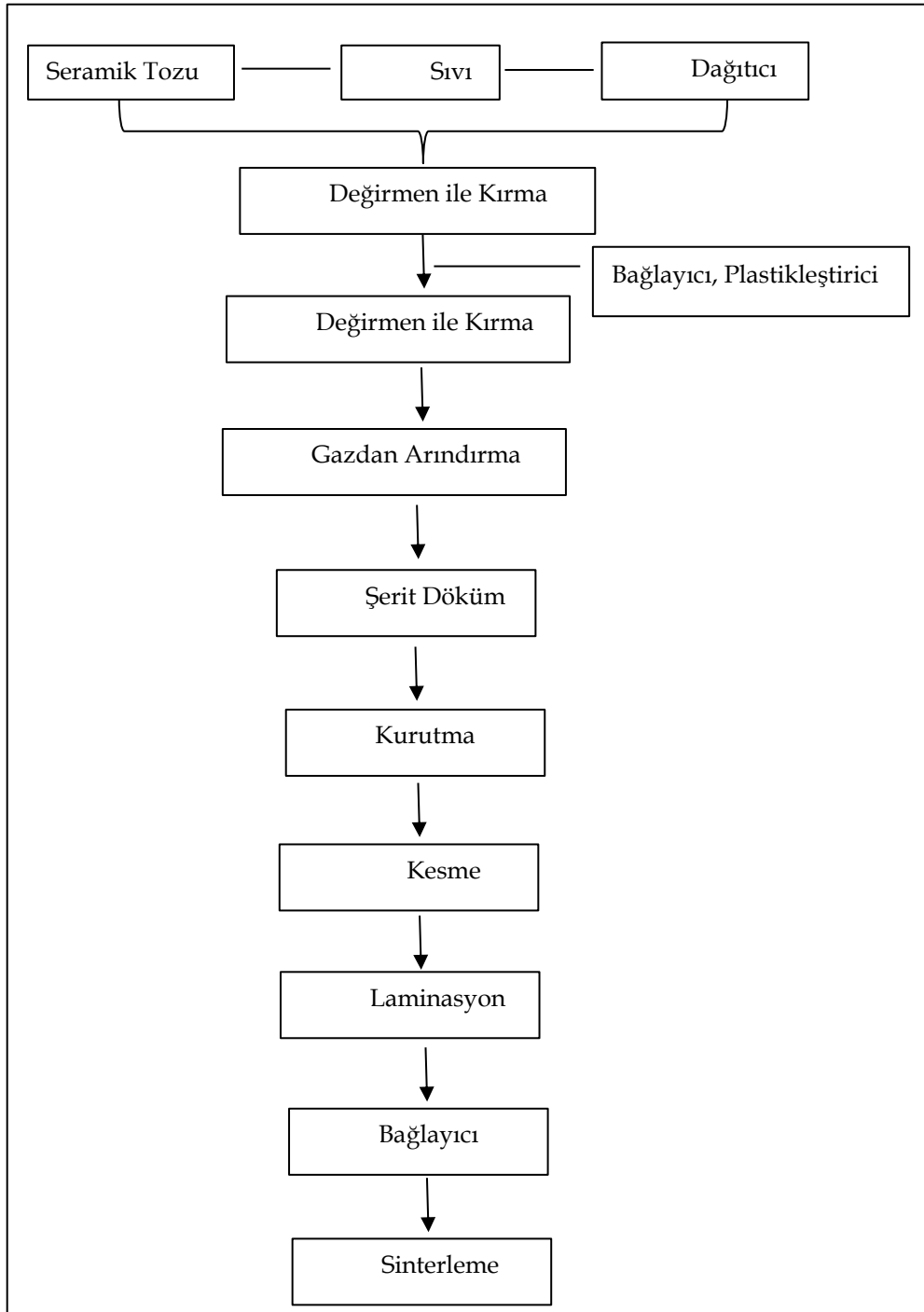
Tablo 2.1: Devam.

1961	Şerit döküm malzemelerinden hazırlanan çok katmanlı seramik ambalajlar hakkında ilk sunum: H. Stetson and B. Schwartz, "Laminates, New Approach to Ceramic Metal Manufacture: Part 1 : Basic Process." Am. Cerum. Soc. Bull., 40 [9] 584 (1 961).
1965	Metaller ve seramiklerin birlikte sinterlenmesi üzerine olan ilk patent : H. W. Stetson of RCA, "Method of Making Multilayer Circuits," US. Patent 3,189,978. Metalize ve lamine bantın birlikte sinterlenerek monolitik bir yapıya dönüştürülmesini öğretir.
1965	RCA'dan W.J. Gyurk'e verilen patent "Çok katmanlı monolitik seramik bedenlerin imalat yöntemleri", ABD patenti 3,192,086 lamşnasyon prosedürünü öğretir.
1965	Şerit dökümü ile hazırlanan ince film alüminyum oksit substratlarının geliştirilmesine ilişkin ilk sunum: H.W.Stetson ve W.J. Gyurk, "Development of Two Micro-inch (CLA) As-Fired Alumina Substrates," Am. Ceram. Soc. Bull., 46 [4] 387 (1967)."
1967	IBM, bilgisayar uygulamaları için şerit döküm seramiklerden hazırlanan çok katmanlı seramik paketler üzerindeki çalışmaları rapor etmiştir. B. Schwartz and D. L. Wilcox, "Laminated Ceramics," Proceedings of the Electronic Components Conference 1967, pp. 1 7-26.
1967	Western Electric Co.'dan H.W Stetson ve W.J. Gyurk'e verilen patent "Alumina Substrates" ABD Patenti 3,698,923. Çok ince alumina tozlarının bantla işlenmesi için bir dağıtıcı olarak balık yağının kullanılmasını öğretir.
1972	Şerit döküm süreciyle ilgili ilk tanımlayıcı yayın: R. E. Mistler, D. J. Shanefield, and R. B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," in Ceramic Fabrication Before Firing; pp. 41 1-48. Edited by C. Y. Onoda and L. L. Hench. John Wiley & Sons, New York.

Tablo 2.1: Devam.

1978	Malzeme geliştirme ve süreç iyileştirme üzerine birçok yayın yapılmıştır. Temelde teknolojinin olgunlaştığı bir dönemdir. Yakıt hücreleri ve zırh kaplama kalkanları için ince zarların üretimi gibi yeni uygulamalar araştırılmıştır.
1980ler-1990lar	Üç boyutlu nesneler oluşturmak için şerit dökümü kullanımının ilk duyurusu, Lone Peak Engineering, West Valley City, Utah tarafından yapıldı: LOM(Lamine nesne üretimi) prosesi.
1992-1996	İnce şerit döküm malzemelerde hassas kalınlık üretmek için Japonya'daki şerit döküm ekipmanına mikro-gravür ve yuvalı kalıp kaplama kafalarının tanıtımı.
1996	İlk 5-mikron kalınlıkta şeritlerin kapasitör uygulamaları Japonya'da bir laboratuvarında başarıldı.
1997	Japonya ve ABD'de piyasaya sürülen çok katmanlı kapasitörlerde kullanılmak üzere sürekli olarak 5 mikronluk şeritler üretebilen şeritler döküm ekipmanı

Şerit döküm yöntemi kalınlıkları 10µm-1mm arasında olan düz seramik katmanlarını üreten standart bir şekillendirme yöntemidir. Prosesi Glenn Howatt 1940'larda şerit döküm yönteminin en önemli uygulamalarından biri olan kapasitör dielektriklerini üretmek için geliştirmiştir. Şerit dökümle oluşturulmuş malzemelerin nasıl üretildiğini gösteren akış şeması Şekil 2.12'de verilmiştir [28].



Şekil 2.12: Şerit döküm malzemelerin prosesinin akış diyagramı.

Bu yöntem, aynı zamanda çözelti olarak da bilinen psödoplastik yapıya sahip bir süspansiyondan bir şeritin dökülmesine dayanan bir ıslak şekillendirme işleminden oluşur. Çözelti, organik katkı maddeleri (dağıtıcılar, plastikleştiriciler ve bağlayıcılar)

için bir çözücü ve seramik partiküller için bir dispersiyon ortamı olarak görev yapan, sıvı (su veya organik) içinde dağılmış inorganik bir tozdan oluşur [28].

Carter ve Norton ana çözelti bileşenlerinin işlevini kısa bir şekilde şöyle özetlemiştir [28]:

- i) Sıvı (ayrıca literatürde çözücü olarak da geçer) çözeltini taşıyıcı film üzerine dökülmesine izin verecek özellik olan viskozitesini belirler ve katkı maddelerini homojen bir şekilde dağıtmak ve seramik tozunu dağıtmak için bir araç sağlar.
- ii) Dağıtıcılar (deflokülan olarak da bilinir) toz partiküllerinin çökmesini önler.
- iii) Bağlayıcılar, şerit sinterlenene kadar, şekillendirildikten sonra seramik partiküllerini bir arada tutar ve ısı işlemle uzaklaştırılmalıdır.
- iv) Plastikleştiriciler, yeşil şeritin esnekliğini artırır.

Bazı kalite kriterlerinin şeritlerde sağlanması için çözelti ayarlanmalıdır, örneğin;

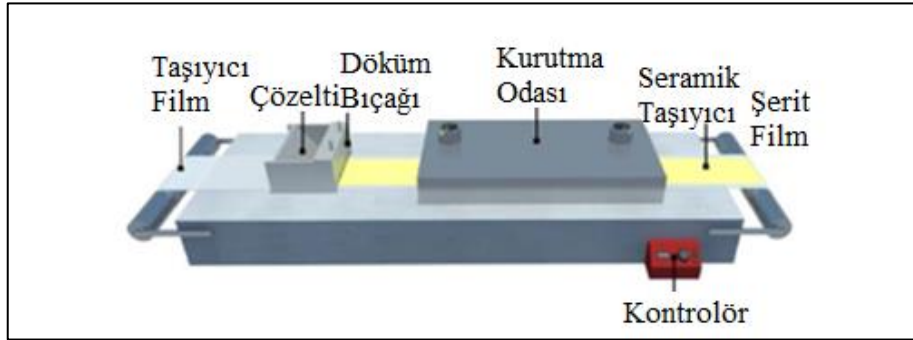
- Kurutma sırasında hata olmamalı.
- Kurutulmuş katmanların manipülasyonuna izin verilmesi için kohezyon olmalı.
- Mikroyapısal homojenlik sağlanmalı.
- İyi termal baskılama (laminasyon) yeteneği olmalı.
- Kolay piroliz (bağlayıcı uzaklaştırma) edilebilmeli.
- Sinterlemeden sonra yüksek mekanik mukavemet oluşmalı.

Bu, birçok işlem parametresinin doğru kontrolü ile birlikte çözelti katkı maddelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektirir, bu da çözeltinin hazırlanmasını kritik bir adım haline getirir [28].

Şerit döküm için çözelti hazırlanması güçlü bir şekilde katı konsantrasyonuna, ilavelerin eklenmesinin düzenine, bağlayıcı miktarı ve karakteristiğine, diğer proses parametrelerinin içinde bağlıdır. Tüm bu parametreler seramik şeklin yoğunluğu, kalınlığı, porozitesi, yüzey kalitesi ve mekanik davranışı gibi son parametrelerini etkiler. İyi dağılmış toz ile bir çözelti üretmek için, hazırlama işlemi genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada, toz, uygun bir dağıtıcı kullanılarak sıvı içine dağıtılır. İkinci olarak bağlayıcı, plastikleştirici ve köpük giderici gibi katkı maddeleri çözeltiye eklenir. Homojen şeritlerin üretilmesini sağlamak için çözeltinin

psödoplastik davranışı istenir. Bu durumda, döküm sırasında, bıçak ve taşıyıcı arasındaki kesme kuvvetleri nedeniyle viskozite azalır. Dökümden hemen sonra, kontrolsüz akışı bastırmak ve seramik partiküllerin çökmesini önlemek için viskozite hızla artar [28].

Hazırlanmış çözelti bir kaba dökülür ve dökümden sonra şerit hareketli bir polimer bant üzerinde oluşturulur, burada yaygın olarak “doktor blade” olarak adlandırılan bir bıçak yeşil şeritin kalınlığını kontrol eder (Şekil 2.13) [28].



Şekil 2.13: Tipik şerit döküm makinesi şekli.

Şerit kurutulur ve mekanik stabiliteyi sağlamak için daha kalın parçalar elde etmek için daha sonra lamine edilebilen parçalar halinde kesilir. Lamineler daha sonra organiklerin uzaklaştırılması ve istenen yoğunlaştırmanın sağlanması için sinterlenir [28].

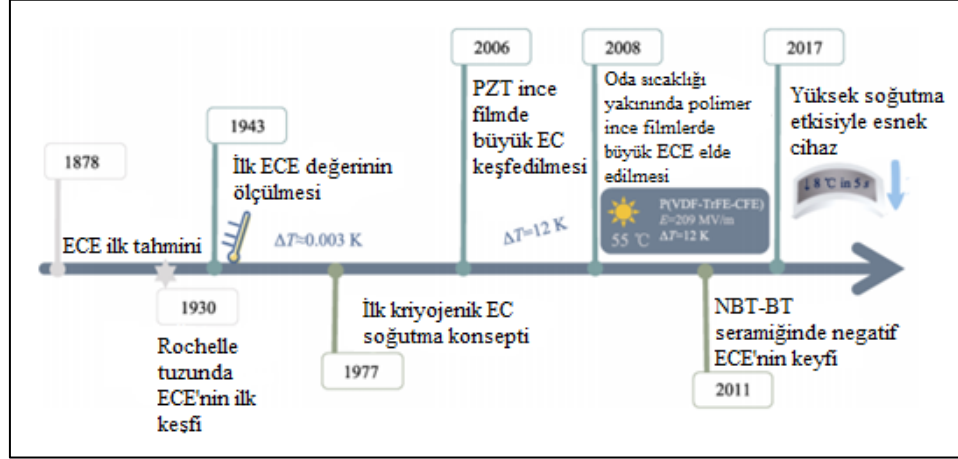
2.5. Elektrokalik Etki

2.5.1. Elektrokalik Etkinin Kısa Tarihçesi

Elektrokalik etki 1930 yılında Kobeko ve Kurtschatov tarafından Rochelle tuzunda bulunan fiziksel bir olgudur. Düşük sıcaklık değişiminden dolayı ($\Delta T < 1K$), ECE'nin ilk çalışmalarında büyük elektrokalik etki bulunana kadar soğutma sistemlerinde uygulanabilirliği düşünülmemiştir [29]. Elektrokalik etki (ECE) bir elektrik alan altında sıcaklık veya entropi değişimi olarak tanımlanır. ECE'de teknolojik olarak küçük bir etki bulunuyorken, 'büyük elektrokalik etkinin' $Pb(Zr,Ti)O_3$ ince filminde 2006'da keşfedilmesiyle son zamanlarda elektrokalik etki

üzerine yapılan araştırmalar ciddi anlamda artış göstermiştir. Elde edilen adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T \approx 12\text{K}$ ECE'nin soğutma ve diğer katı hal soğutma cihazlarında gelecekteki uygulamalar için kullanma olasılığını ortaya çıkarmıştır [30].

Şekil 2.14'de ECE'nin tarihsel gelişimine yer verilmiştir [31].



Şekil 2.14: ECE'nin tarihsel gelişimi.

2.5.2. Elektrokalorik Etkinin Mekanizması

Kalorik etki, kendisine uygulanan elektrik alanın varyasyonuna duyarlı katı hal malzemesinin tepkisidir. Malzemenin tepkisi manyetik, elektriksel veya mekanik olabilir. Malzemenin veya alanın karakteristiğine bağlı olarak, kendisini sıcaklık veya entropideki bir değişiklik olarak gösterebilir. Bu da manyetokalorik, elektrokalorik veya mekanokalorikliğe yol açar. ECE diğer kalorik etkilerin yanında EC malzeme içinde yeniden düzenlenme ile sonuçlanır. Özellikle dönüşüm adyabatik ise malzeme entropisinde düşüş olur. Böylece malzemenin kendi sıcaklığında bir artış sağlanır [32]. Elektrik alanın çevrimli uygulaması altında dielektrik malzemenin dipolar düzensizliğinin değişimi ECE'nin tersinirliğini gösterir. Elektrik alan altında dielektrik malzeme dipolar entropi değişimi altında kalır ve eğer izotermal koşullar sağlanmazsa cevap olarak malzemede sıcaklık değişimi oluşur [29].

Isıtma ve soğutma endüstrisi yaptığımız her şeyde yer almaktadır. Örneğin; üretim, ticari uygulamalar... Bu uygulamaların çoğu her zaman mekanik soğutma teknolojileri kullanır. Sonuç olarak, bu soğutma, iklimlendirme ve ısı pompası (RACHP) çevresel etkileri, CO_2 emisyonlarını hem doğrusal hem de dolaylı yoldan yoldan etkiler. Bu emisyonları azaltmak için dünya çapında araştırma ve geliştirme,

geleneksel sistemlerin performansını iyileştirmeyi ve potansiyel olarak çok daha düşük çevresel etkiye sahip yeni soğutma teknolojilerini geliştirmesini amaçlanmaktadır. Düşük karbonlu bir ekonomiye geçiş yaparken, enerji kullanımını ve karbon emisyonlarını azaltan verimli, yenilikçi, düşük karbonlu ısıtma ve soğutma teknolojilerini geliştirmek ve kullanmaktan büyük çevresel ve ekonomik faydalar elde ediyoruz [33].

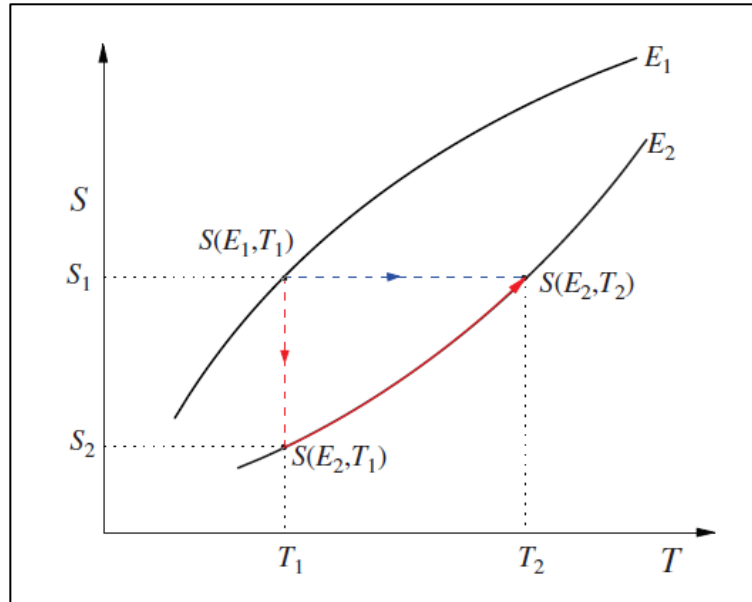
Kalorik etki, yoğunluğunu adyabatik olarak değiştiren bir dış alanın uygulanmasını takiben bir kalorik malzemedeki sıcaklık değişiminden sorumlu olan tüm fenomenler olarak tanımlanır. İşlem izotermal ise malzemenin kendisinde bir entropi değişimi tespit edilir [34]. Manyetokalorik soğutmaya benzer olmasına rağmen elektrokalorik soğutma bazı potansiyel avantajlar sağlar. En önemlileri; daha yüksek güçlerde yoğunluk, kompaktlık, düşük ağırlıkta cihaz, potansiyel fiyat düşüşü, nadir toprak elementlerine bağımlı olmamak vs. [35]

Elektrokalorik etki dielektrik özellikleri bulunan malzemelerin dipolar oluşumlarıyla bulunan fiziksel bir olgudur. Elektrik alanın dipolar varlıklara veya dipolar düzen parametresine bağlanmasını gerektirir ki bu, elektrik alanı değiştirerek dipolar düzenin değişmesine ve dolayısıyla dipolar alt sistem entropisinin değişmesine neden olur. Adyabatik koşullar altında elektrik alan uygulanması sebebiyle bir elektrokalorik malzeme soğutma ya da ısıtma içinde belirginleşir. ECE son zamanlarda çeşitli potansiyel kullanım alanlarından dolayı, daha çevre dostu olma potansiyeli olan ve soğutma cihazlarından daha iyi enerji verimliliği bulunan yeni nesil ısıtma ve soğutma sistemleri, ilgi çekici hale gelmiştir [36].

ECE'nin arkasındaki mikroskopik fiziksel resim henüz tam anlaşılamamıştır; ancak makroskopik ölçekte olgusal tanım, iki enerji veya entropi rezervuarı arasındaki entropi değişimi, yani adyabatik koşullar altında gerçekleştirilen dış elektrik alanındaki değişikliklerle zorlanan dipolar ve termal entropi alt sistemleri etrafında döner. Özellikle, elektrik alanındaki varyasyonlar dielektrik malzemedeki dipolar durumun değişmesine neden olur, daha az düzenliden daha fazla düzenliye geçer veya elektrik alan kaldırıldığında tam tersi bir durum söz konusu olur. Uygulanan elektrik alan ferroelektrik dipolar durumda, tamamen düzensiz durumdan düzenli duruma ve tam tersi şekilde değişikliklere neden olur. Eğer bu değişiklikler, malzemeden çevreye ısının akışı ihmal edilebileceği bir zaman ölçeğinde yapılırsa, değişiklikler adyabatik olarak kabul edilebilir. Manyetokalorik etki benzeri olarak dipolar malzemenin tüm

entropisi tüm dipolar alt sistemlerin entropisinin toplamı olarak düşünülebilir ve entropi latis titreşimi veya fonon entropisi gibi alt sistemler ile ilişkilidir [36].

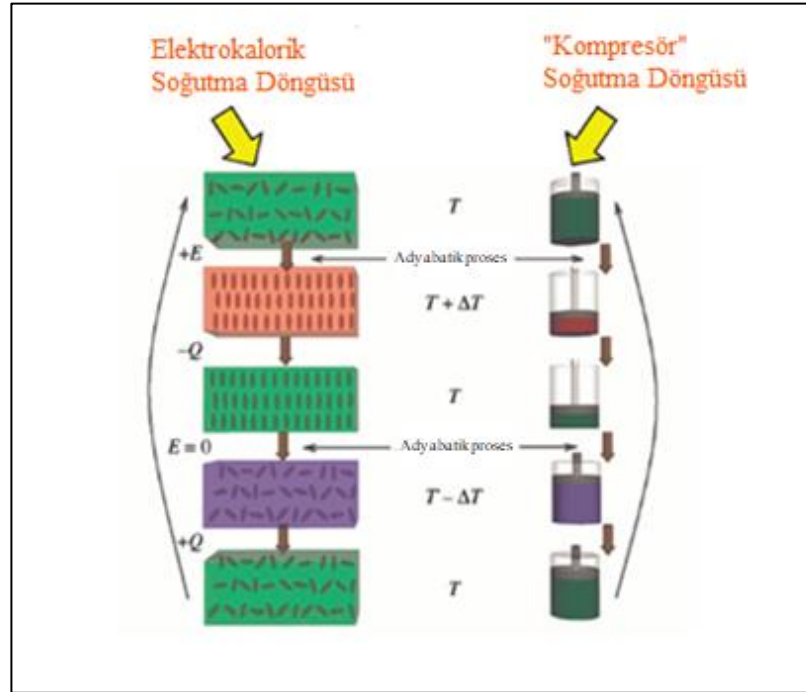
Adyabatik olarak uygulanan bir bias elektrik alanı, dipolar alt sistem entropisindeki azalmanın kafes titreşim entropisinin telafisi nedeniyle malzemenin sıcaklığında bir artışa neden olur. Tersine, alanın adyabatik olarak çıkarılması malzemenin soğumasına neden olur; yani, dipolar alt sistem entropisinin artışını telafi eden kafes titreşim entropisinin azalmasının bir sonucu olarak malzemenin sıcaklığı azalır. Her iki durumda da, tüm sistemin toplam entropisi adyabatik süreç sırasında olması gerektiği gibi sabit kalır; bu başlangıç durumu $S(E_1, T_1)$ ile bitiş durumu $S(E_2, T_2)$ toplam entropisi eşittir: $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$. $S(E_1, T_1)$ 'den başlayarak, ECE hesaplamalarında tipik olarak kullanılan son nokta S' 'ye (E_2, T_2) ulaşmanın 2 yolu vardır. İlk yol boyunca (Şekildeki kırmızı çizgilerle gösterilir), sistem başlangıçta dipolar alt sistemde bir entropi değişikliğine yol açan izotermal sürece maruz kalır (Şekildeki $S(E_1, T_1)$ 'den $S(E_2, T_1)$ 'e) ve daha sonra dipolar alt sistemin entropi değişikliğini telafi eden kafes entropisinin değişmesine bağlı olarak malzeme sıcaklığının değiştiği eş alan süreci gelir. İkinci yol (mavi ile gösterilen yol) adyabatik yol olan sürekli toplam entropi $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$ yi temsil eder [36].



Şekil 2.15: Elektrokalorik döngüye bağlı olarak entropi değişiminin şematik gösterimi.

$S(E_1, T_1)$ 'den $S(E_2, T_1)$ 'ye olan çizgi izotermal prosesi temsil ediyor ve $S(E_1, T_1)$ 'den $S(E_2, T_2)$ 'ye olan çizgi ise adyabatik prosesi temsil ediyor. E_1 ve E_2 sürekli elektrik alanı ifade ediyor [36].

Bu tür elektrokalorik ısıtma/soğutma döngüsü, günümüz buzdolaplarında, soğutucu malzemelerde ve uygulanan alanda bir farkla oluşturulabilen klasik bir kompresörde karşılık gelen ısıtma/soğutma döngüsü ile karşılaştırılabilir. Spesifik olarak, gaz yerine bir elektrokalorik polar malzeme, çalışan soğutucu ortam olarak işlev görür ve basınç yerine, soğutucu malzemenin durumunu değiştirmek için elektrik alanı kullanılır. Örneğin, gaz sıcaklık değişimi gaz basınç değişimi ile elde edilir. Aksine elektrokalorik malzeme sıcaklığı değişikliği, elektrik alanındaki bir değişiklik ile elde edilir. (Şekil 2.16) [36].



Şekil 2.16: Elektrokalorik ve klasik sıcaklık motor döngüsündeki şematik karşılaştırma. Çalışılan soğutma elektrokalorik döngüdeki polar dielektrik malzeme ve klasik sıcaklık motor döngüsündeki buhardır.

Bir gazın hızlı adyabatik sıkıştırması, bir dielektrik malzemenin izotermal polarizasyonuna eşdeğerdir, bu sırada kutupsal alt sistemin entropisi azalır ve daha sonra, termal veya örgü entropisinin artmasıyla değişimi telafi edilir. Her iki sistemde de sıcaklık artar. Tersine çevrilmiş işlemde, bir gazın adyabatik genişlemesi, sabit bir toplam entropide daha düşük bir basıncın bir sonucu olarak gaz sıcaklığında bir düşüşe

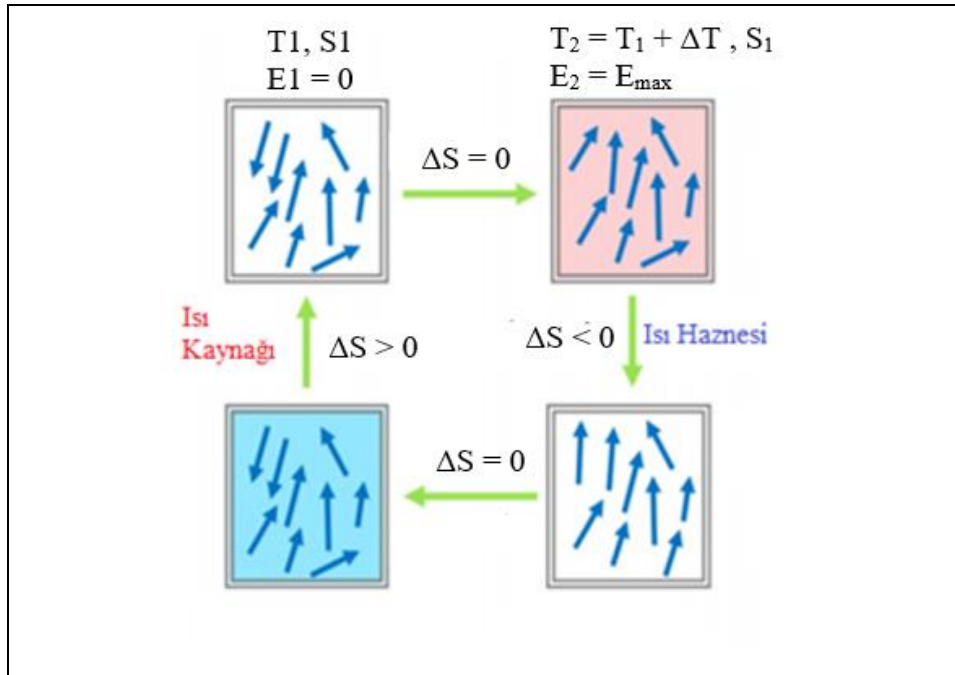
neden olur. Bu, adyabatik depolarizasyona, yani elektriksel dipolar entropide bir artışa neden olan elektrik alanının çıkarılmasına benzer, bu da kafes entropisinin azalmasıyla telafi edilir, yani elektrokalorik malzemenin sıcaklığı düşer [36].

Elektrokalorik etki uzun yıllardır bilinmektedir fakat önceki zamanlarda, ticari malzemeler üzerinde uygulamalar için kullanışsız olduğu düşünülmekteydi. Önümüzdeki on yıllarda tekrar tekrar elde edilen nispeten küçük elektrokalorik etki, bu etkiyi daha umut verici manyetokalorik etkiden daha az ilginç hale getirdi. Spesifik olarak 222°C civarında PZT ince filmlerde 12K'yı aşan dev bir ECE gözlenmiştir. Benzer şekilde büyük ECE, 70°C civarında ferroelektrik P(VDF-TrFE) kopolimerinde ve oda sıcaklığında yakın gevşetici ferroelektrik P(VDF-TrFE CFE) terpolimerinde tespit edilmiştir. Bu gözlemler, dolaylı elektrokalorik ölçümlere dayanmaktadır ve doğrudan ölçülmemiştir. Dolaylı ölçümlerde, elektrik polarizasyonu $P(T,E)$, elektrokalorik sıcaklık değişiminin ΔT_{EC} hesaplandığı E elektrik alanı ve T sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ölçülür [36].

İlk yüksek çözünürlüklü elektrokalorik deneylerini içeren son deneyler, elektrik alanın sabit değişiminde ölçülen elektrokalorik sıcaklık değişimi ΔT_{EC} 'nin sıcaklık bağımlılığını, ferroelektrik malzemelerde paraelektrikten ferroelektriği faz geçişi sıcaklığı olan T_C sıcaklığında bir maksimum sergilediğini göstermiştir. $T_C(E)$ ve dolayısıyla maksimum ECE'nin artan uygulanan elektrik alanı E ile daha yüksek sıcaklıklara kayabileceğine dikkat edilmelidir. Etkili elektrokalorik etki $\Delta T_{EC}/E$ olarak adlandırılan ECE sıcaklık değişimi ile elektrik alanın genliği arasındaki oran $\Delta T_{EC}/E$ için biraz farklı sonuçlar elde edilmiştir. Ferroelektriklerdeki yüksek çözünürlüklü deneysel çalışmalar, $\Delta T_{EC}/E$ 'nin sıcaklık bağımlılığının, uygulanan elektrik alanın büyüklüğünden bağımsız olarak her zaman T_C 'de ($E = 0$) bir maksimum sergilediğini göstermektedir. Buna karşılık, küçük gizli ısıya sahip perovskit relaksör ferroelektriklerdeki deneysel çalışmalar, $\Delta T_{EC}/(1+x)^n = 1 + \frac{nx}{1!} + \frac{n(n-1)x^2}{2!} + \dots$ 'nin kritik noktaya (TCP,ECP) yakın bir maksimum değere sahip olduğunu göstermektedir. Bu tür sistemlerde, teorik tahminlerle iyi bir uyum içinde ECE'nin geliştirilmesi için kritik bir nokta önemlidir. En yüksek uygulanan elektrik alanı için bile maksimum $\Delta T_{EC}/E$ değerinin elde edilmediği bazı ince filmlerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu, ince filmlerde maksimum ECE tepkisinin daha yüksek elektrik alanlarına kaydırıldığını gösterir; ve bu, bazı ince filmlerde gözlemlenen büyük ECE

tepkisinin ardında olabilir ve mikrosoğutma cihazlarında uygulama için çok yararlı olabilir [36].

Elektrokalorik döngü prosesi, elektrik alan altında dipol oryantasyonu ısıyı hazneye aktararak sistemin entropisini düşürür, Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Daha sonra, alanın geri çekilmesi üzerine dipollerin yeniden yönlendirilmesiyle malzemenin adyabatik süreç boyunca soğumasına izin verilir ve son olarak çevre sıcaklıktan ısıyı emerek başlangıç durumuna ulaşır. Özellikle, sistemin entropi değişimi polarizasyonu gücü ve dinamiğiyle korele olur. Önemli polarizasyon değişimi olan özellikle ferroelektrik-paraelektrik faz sınırı olarak gösterilen Curie sıcaklığı (T_C) genelde büyük elektrokalorik tepkiye sebebiyet verir. Bunu yanında ferroelektrik oksitlerde büyük elektrokalorik tepki almak için yapılan çalışmalarda geometrik optimizasyon, çoklu faz bulunması, pozitif ve negatif kalorik tepki ve mekanik stres ve basınç gibi fazlardan serbestlik derecesi düşünülmektedir [37].



Şekil 2.17: Elektrokalorik etkinin şematik gösterimi.

Her türlü kalorik etkiyi ölçerken tersine çevirebilmesinin onaylanması önemlidir. Sürekli geçişlerle ilişkili kalorik etkiler muhtemelen termodinamik olarak tersine çevrilebilirken, birinci dereceden geçişlerle ilişkili kalorik etkiler, ister büyük ister küçük olsun, karşılık gelen bir termal histerezis ile ayrılmaz bir şekilde bağlantılı bir alan histerezisi gösterir [38].

2.5.3. Elektrokalorik Malzemeler

Elektrokalorik etki uzun yıllardır biliniyordu fakat önceden, bilinen ticari malzemeler üzerinde uygulamalar için kullanışsız olduğu düşünülüyordu [28]. Büyük elektrokalorik etki son zamanlarda bazı organik ve inorganik malzemelerde (ince PZT film ve kalın P(VDF-TrFE) polimer filmler) bulunmuştur. Elektrokalorik soğutma katı hal soğutmayı gerçekleştirmek için etkili bir yol sağlayabilen oldukça yeni ve ümit verici bir alternatif soğutma teknolojisidir. ECE bazlı soğutma buhar basıncı yaklaşımının varlığına alternatif olabilir ve dielektrik malzemelerin güçlü izolasyon özelliklerinden dolayı katı hal termoelektrik-soğutma cihazları üzerinde avantajı vardır [35].

Şimdilik en çok umut vaadeden elektrokalorik malzemeler relaksör ferroelektriklerin ve polimerlerin içindedir. Tipik olarak seramikler, tek kristallere kıyasla daha sürdürülebilirlerdir. Kalınlığa bağlı olarak, seramik malzemeler bulk seramikler (kalınlık $>100\mu\text{m}$), kalın filmler (kalınlık $10\ \mu\text{m}$ civarlarında) ve ince filmler (kalınlık $<1\mu\text{m}$) olarak ayrılırlar. Bulk seramiklerde ve kalın filmlerde ECE genelde 4K'dır. Diğer taraftan ince filmlerde bazı durumlarda 40K olabilir [34]. Elektrokalorik etkinin ilk deneyleri 1930 yılında Rochelle tuzunda Kobeko ve Kurtshatov tarafından yapılmıştır. Yazarlar sıcaklıkla elektrokalorik etkiyi not etmişlerdir fakat büyüklüğünü raporlarken yanılmışlardır. 1963 yılında Wiseman ve Kuebler daha doğru bir şekilde deneyi tekrarlamıştır. Birkaç mK'lık elektrokalorik sıcaklık değişimini rapor etmişlerdir ve elektrokalorik entropinin ve dolayısıyla sıcaklık değişiminin polarizasyonunun karesiyle orantılı olduğunu gösteren basit bir fenomenolojik teori sağlamışlardır, ancak başlangıç durumu depolarize ($P = 0$)'dir. Önümüzdeki birkaç on yılda, ECE birkaç katı dielektrik malzemedeki ve sıvı kristaller gibi dielektrik sıvılarda çalışılmıştır. Önümüzdeki on yıllarda tekrar tekrar elde edilen nispeten küçük elektrokalorik etki, bu etkiyi daha umut verici olan manyetokalorik etkiden daha az ilginç hale getirdi.

Spesifik olarak 222°C civarında PZT ince filmlerde 12K 'yı aşan dev bir ECE gözlenmiştir. Benzer şekilde büyük ECE, 70°C civarında ferroelektrik P(VDF-TrFE) kopolimerinde ve oda sıcaklığında yakın relaksör ferroelektrik P(VDF-TrFE CFE) terpolimerinde tespit edilmiştir. Bu gözlemler, dolaylı elektrokalorik ölçümlere dayanmaktadır ve doğrudan yöntem ile ölçülmemiştir. Dolaylı ölçümlerde, elektrik

polarizasyonu $P(T,E)$, elektroklorik sıcaklık değişiminin ΔT_{EC} hesaplandığı E elektrik alanı ve T sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ölçölür [35].

2.5.4. Elektroklorik Etki Ölçüm Yöntemleri

Bu bölümde elektroklorik etkiyi bulmada kullanılan dolaylı ve dolaysız ölçümlerden bahsedilmektedir. Bu yöntemler birçok malzemedeki ΔT_{EC} 'yi belirlemede kullanılır. Dolaylı ölçümde iki teknik vardır. İkisi de Maxwell eşitliklerini ve elektriksel polarizasyonun sıcaklık ve elektrik alanı ile $P(E, T)$ bağınıtısını temsil eder. Ek olarak, diferansiyal taramalı kalorimetre, modifiye edilmiş yüksek çözünürlüklü kalorimetre, hızlı kızılötesi fotometri ve taramalı termal mikroskop gibi çeşitli doğrudan ölçüm yöntemleri vardır [36].

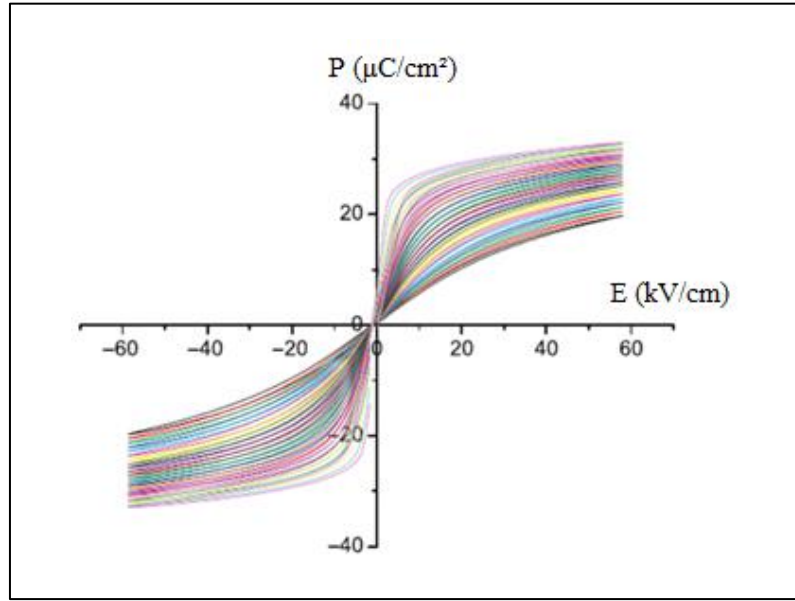
2.5.3.1. Dolaylı Ölçüm Yöntemi

$P(T,E)$ Ölçümünün Dolaylı ECE Belirlenmesi

Bu yaklaşım elektriksel polarizasyonun sıcaklık ve elektrik alanının, $P(T,E)$, fonksiyonu olarak ölçen dolaylı ölçüm yöntemidir. Eşitlik 2.3'deki Maxwell ilişkisinden yararlanılır [36].

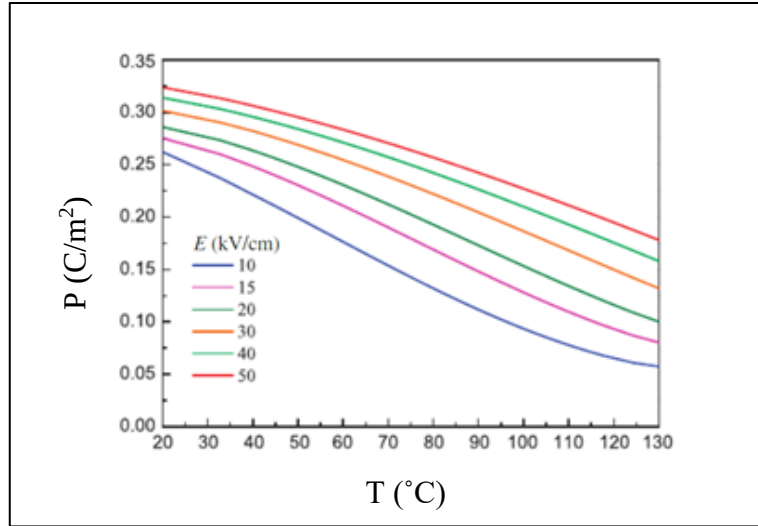
$$\Delta T_{EC} = - \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{T(E)}{\rho_{CE}(T)} \right) dE \quad (2.3)$$

Farklı sıcaklıklarda histerezis döngüsünün ölçümü (Şekil 2.18) polarizasyonu belirler (Şekil 2.19).

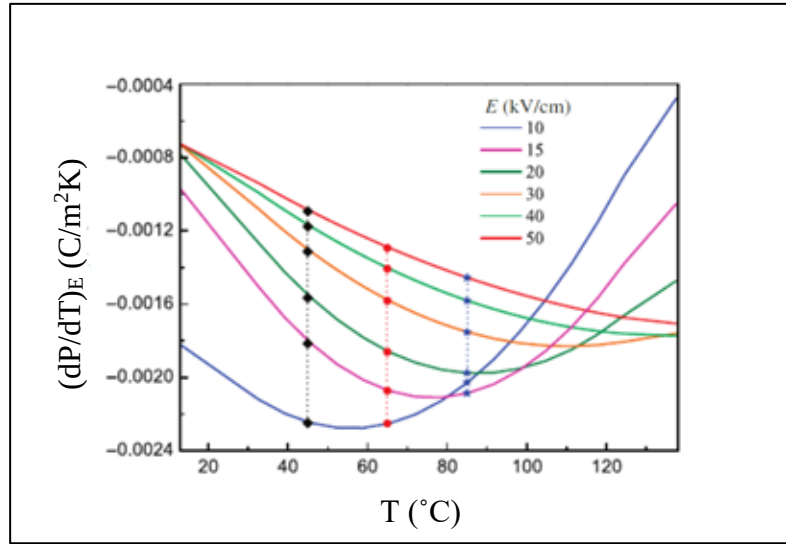


Şekil 2.18: Farklı sıcaklıklardaki histerezis döngüsü.

$(\delta P/\delta T)_E$ değişik elektrik alanlar için sıcaklığın fonksiyonu hesaplanır (Şekil 2.20) ve verilen sıcaklıkta elektrik alanın fonksiyonu olarak $(\delta P/\delta t)_E$ seçilen uygun ansatz gücünde belirli sıcaklıkta $(\delta P/\delta T)_E$ formülüne uydurularak belirlenir. (Şekil 2.21)

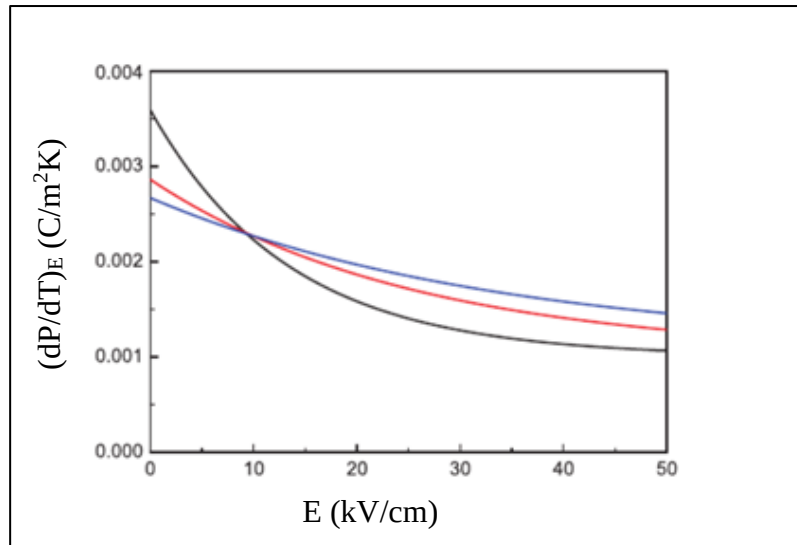


Şekil 2.19: Sıcaklık ve elektrik alanın fonksiyonu olarak polarizasyon.

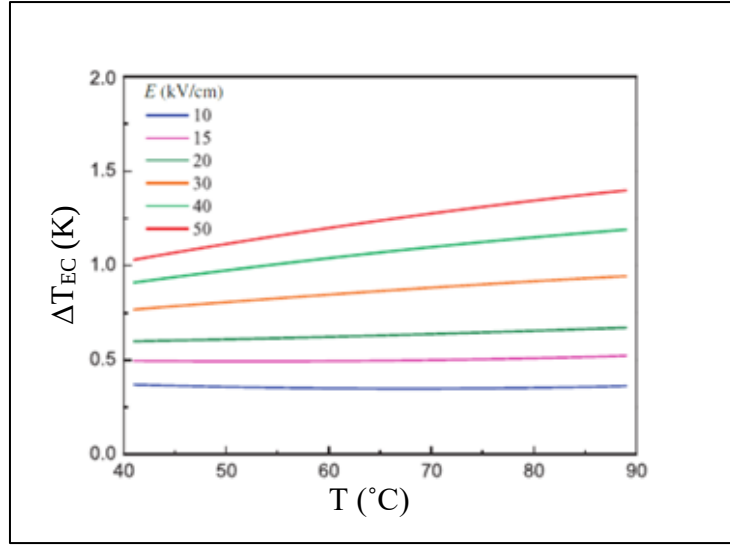


Şekil 2.20: Elektrik alan ve sıcaklığın fonksiyonu olarak $(\delta P/\delta T)_E$. Noktalı dikey çizgiler $(\delta P/\delta T)_E$ değerlerinin Şekil 2.21’deki gösterilemk üzere alınldığı sıcaklıkları gösterir.

$(\delta P/\delta T)_E$ döngüsünü daha sonra EC sıcaklık değişimini (ΔT_{EC}) elde etmek için her sıcaklık için denklemin entegrasyonunda kullanılır (Şekil 2.22).



Şekil 2.21: Belirli sıcaklıkta $(\delta P/\delta T)_E$ uydurularak elde edilen $(\delta P/\delta T)_E$ fonksiyonu.



Şekil 2.22: Eşitlik 2.3'ten yola çıkarak elde edilen farklı elektrik alanlar için sıcaklık fonksiyonu ΔT_{EC} 'si.

Ergodik olmayan sistemlerde Maxwell yaklaşımının geçerliliği ile ilgili sorunlar ve türevi $(\delta P/\delta T)_E$ elde etmedeki zorluklar gibi potansiyel sorunlar, süreksiz faz geçişinin yakınında bu yöntemin kullanılmasını öneriyor gibi görünmektedir [36].

Olgusal Yaklaşım Kullanılarak Dolaylı ECE Belirlenmesi

Adyabatik sıcaklık değişimi, ΔT_{EC} , aynı zamanda olgusal teori kullanılarak da belirlenebilir. Eşitlik 2.4'de Gibbs serbest enerjisi elektrik polarizasyonu kullanılarak açıklanmaktadır [36].

$$f = f_0 + \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 \quad (2.4)$$

Burada $a = a_1(T - T_c)$ ve a_1 , b ve c sıcaklık bağımsız olgusal sabit olarak adlandırılır.

$\Delta S = -(\delta f/\delta T)_E$ ilişkisinden yola çıkarak;

$$\Delta S = -\frac{1}{2}a_1P^2 \quad (2.5)$$

ve adyabatik sıcaklık değişimi, ΔT_{EC} , şu eşitlikten $\Delta T_{EC} = (T\Delta S/c_E)$ 'den yararlanarak hesaplanır. Bu da:

$$\Delta T_{EC} = - \frac{1}{2c_E} a_1 T P^2 \quad (2.6)$$

İkincil düzen ferroelektrik-paraelektrik faz dönüşümünde a_1 ve b polarizasyon eşitliğinden yola çıkılarak bulunur [35].

$$P^2 = \frac{a_1(T_c - T)}{b} \quad (2.7)$$

Ve karşılıklı geçirgenlik ε^{-1} için eşitlik:

Eğer $T < T_c$ ise;

$$\left(\frac{\delta E}{\delta P} \right) = \frac{1}{\varepsilon} = a_1(T_c - T) + 3bP^2 \quad (2.8)$$

Eğer $T > T_c$ ise;

$$\left(\frac{\delta E}{\delta P} \right) = \frac{1}{\varepsilon} = a_1(T_c - T) \quad (2.9)$$

Böylece yukarıda verilen denklemler deneysel olarak belirlenen $P(T,E)$ ve karşılıklı dielektrik sabitinden ΔT_{EC} belirlenmesine yarar. [35]

Birinci düzen faz dönüşümünde dipolar entropi değişimini hesaplamak için gizli ısıyı (faz geçişindeki polarizasyonun değişimiyle orantılı olan) hesaba katmak gerekir [36].

$$\Delta S = \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_E dE + \Delta P \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_P \quad (2.10)$$

Birçok sorun bu yaklaşımı zorlaştırabilir. Örneğin; bazen polimerdeki ikincil piroelektrik etki dolayısıyla malzemenin boyutsal değişimleri, deneysel olarak ölçülen ΔS 'yi denklem Eşitlik 2.5'den elde edilenden daha büyük hale getiren ECE'ye önemli ölçüde katkıda bulunur. Bu şu anlama gelir; $\Delta S(P^2)$ 'in eğiminden bulunan a_1 , Eşitlik 2.8'den bulunandan daha büyük olacak [36].

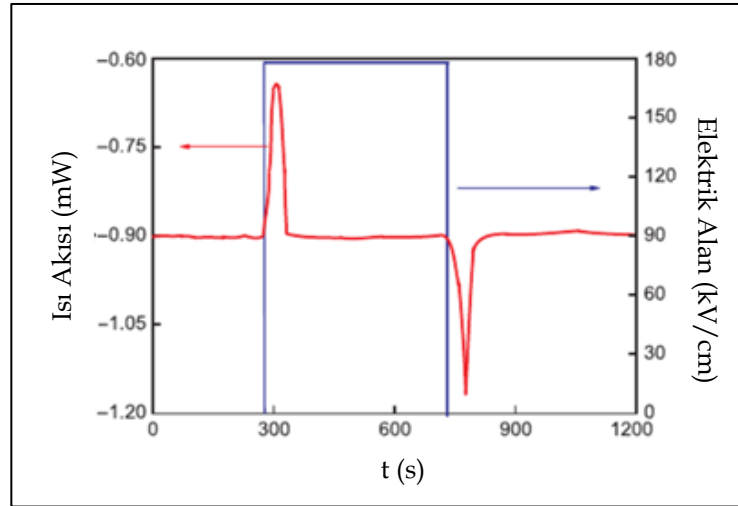
Dolaylı ölçüm ile yapılan ölçümler ancak doğrudan ölçümler ile test edilir [36].

2.5.3.2. Doğrudan Ölçüm Yöntemi

Seçilen veri, bulk, kalın, ince film malzemelerinde dolaylı ölçümün yanısıra doğrudan ölçüm yöntemiyle belirlenebilir. Önceki ECE araştırmalarında termokapılın termometre gibi kullanılmasıyla göreceli olarak büyük örnekler gerektiriyordu. Şimdi ise geliştirilmiş termometreler ile modern teknikler ince ve kalın filmler dahil olmak üzere daha küçük örnekler kullanılarak çalışılabilir [36].

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Kullanılarak ECE Ölçümü

DSC, bilinen en geniş türlerde malzeme kullanılan ısı teknik olarak biliniyor. Bu tekniğin birçok avantajı vardır. Örneğin; entalpi değişimi için göreceli iyi derecede hassaslık, daha küçük malzemeler ile çalışabilme özgürlüğü, hızlı operasyon prosedürleri (uygun alet ve yazılım ile). Elektrokalik deneyler için dayatılan ısı koşulları olağandır yani sıcaklık ilk önce stabilize edilir. Daha sonra zamanın fonksiyonu olarak elektrik alan ve ısı akışı uygulanır (Şekil 2.23). Isı akışının uygulanmasından EC entropi ve EC sıcaklık değişimi hesaplanabilir. Bu ECE ölçümü aparatür ve yazılımda geneli elektrik alanın kontrolü ile ilgili olmak üzere ufak modifikasyonlar gerekebilir [36].



Şekil 2.23: Tipik DSC ısı akışı ölçümü. Uygulanan elektrik adım sinyalleri de ayrıca gösterilmiştir.

DSC, bulk malzemelerin göreceli yüksek elektrik alan altına büyük EC sıcaklık değişimi için ideal tekniktir. Tipik olarak, daha az EC sıcaklık değişimi, daha az ısı akışı sonucunda olacağı için küçük boyutlu malzemeler için daha az uygundur [36].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının bu bölümünde deneysel çalışmalara yer verilecektir. Bunlar sırasıyla 0.90 PMN-0.10 PT tozunun hazırlanması şerit döküm asıltısının hazırlanması, şerit döküm yöntemi ile seramiklerin eldesi, ısıl işlemler, yapısal ve elektriksel karakterizasyondur.

3.1. PMN-PT Tozlarının Hazırlanması

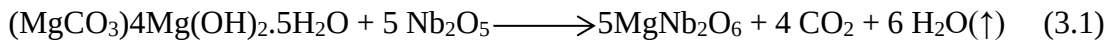
Kullanılan 0.90PMN-0.10PT tozlarının hazırlanmasında kullanılan kaynak tozlarının formülleri, diğer özellikleri ve saflık dereceleri Tablo 3.1.de verilmiştir.

Tablo 3.1: 0.90 PMN- 0.10 PT tozu hazırlanırken kullanılan tozlar ve polimerik malzemeler.

Kimyasal Formül	Kullanım Amacı	Ticari Firma	Saflık(%)	CAS No
Nb ₂ O ₅	MgNb ₂ O ₆ Sentezi	Alfa Aesar	99	56378-72-4
(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ .5H ₂ O	MgNb ₂ O ₆ Sentezi	Alfa Aesar	99	1313-96-8
(PbCO ₃) ₂ Pb(OH) ₂	PMN-PT Sentezi	Sigma Aldrich	99	1319-46-6
TiO ₂	PMN-PT Sentezi	Degussa,P25	99	13463-67-7
PbO	PMN-PT Sentezi	ZAG	99.9	1317-36-8
Polivinil Butrial (PVB)	Bağlayıcı	Sigma Aldrich	-	63148-65-2
Polietilen Glikol (PEG)	Bağlayıcı	Fluka	-	25322-68-3
Benzil Butil Phatalat	Bağlayıcı	Sigma Aldrich	-	85-68-7

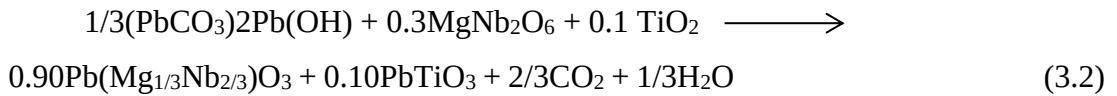
İlk olarak Magnezyum Niyobat (MgNb₂O₆) tozu Niyobyum Oksit (Nb₂O₅) ve Magnezyum Karbonat ((MgCO₃)₄Mg(OH)₂.5H₂O) tozları kullanılarak sentezlenmiştir.

Eşitlik 3.1’de MgNb₂O₆ toz sentezinin kimyasal reaksiyonu yer almaktadır.

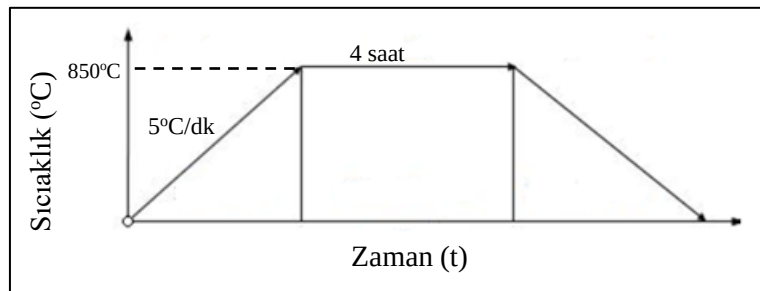


Eşitlikte verilen tozlar belirli stakiyometrik orana göre içinde 3mm ve 5 mm çapında İtiryum Oksit (Y_2O_3) stabilize Zirkonyum Oksit (ZrO_2) bilyalar bulunan bir plastik kap içerisinde etanol ile birlikte bilyalı değirmende 180 rpm’de 24 saat karıştırılmışlardır. Bilyalı değirmende 24 saat dönen tozlar manteyik karıştırıcıda içindeki etanol buharlaşana kadar $75^\circ C$ ’de kurutulmuş ve kurutulan tozlar etüvde bekletilmiştir. Kurutulan tozlara $1150^\circ C$ ’de 4 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon sonrasında istenen tane boyutuna ulaşılabilmesi için elde edilen $MgNb_2O_6$ tozları 48 saat bilyalı değirmende tekrar öğütülmüştür. 48 saat öğütülen tozlar $75^\circ C$ ’de kurutulmuştur ve etüvde son kurutma yapılmıştır.

Eşitlik 3.2’de 0.90PMN-0.10PT toz sentezinin kimyasal reaksiyonu yer almaktadır.



Eşitlik 3.2’de bulunan tozlar belirlenen stakiyometrik oranda içinde 3mm ve 5 mm çaptaki Y_2O_3 stabilize ZrO_2 bilyeler bulunan plastik bir kapta etanol ile birlikte 180 rpm’de 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Bilyalı değirmende 24 saat dönen etanol ortamındaki tozlar manyetik karıştırıcıda $75^\circ C$ ’de kurutulmuştur ve ardından etüvde bekletilmiştir. Kurutulan tozlara alümina potalar içerisinde Protherm fırında $850^\circ C$ ’de 4 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Uygulanan kalsinasyon programında fırın $850^\circ C$ sıcaklığa $5^\circ C/dakika$ hızla çıkmış ve bu sıcaklıkta 4 saat beklemiştir. Bu ısı işlem rejimi Şekil 3.1’de özetlenmiştir.

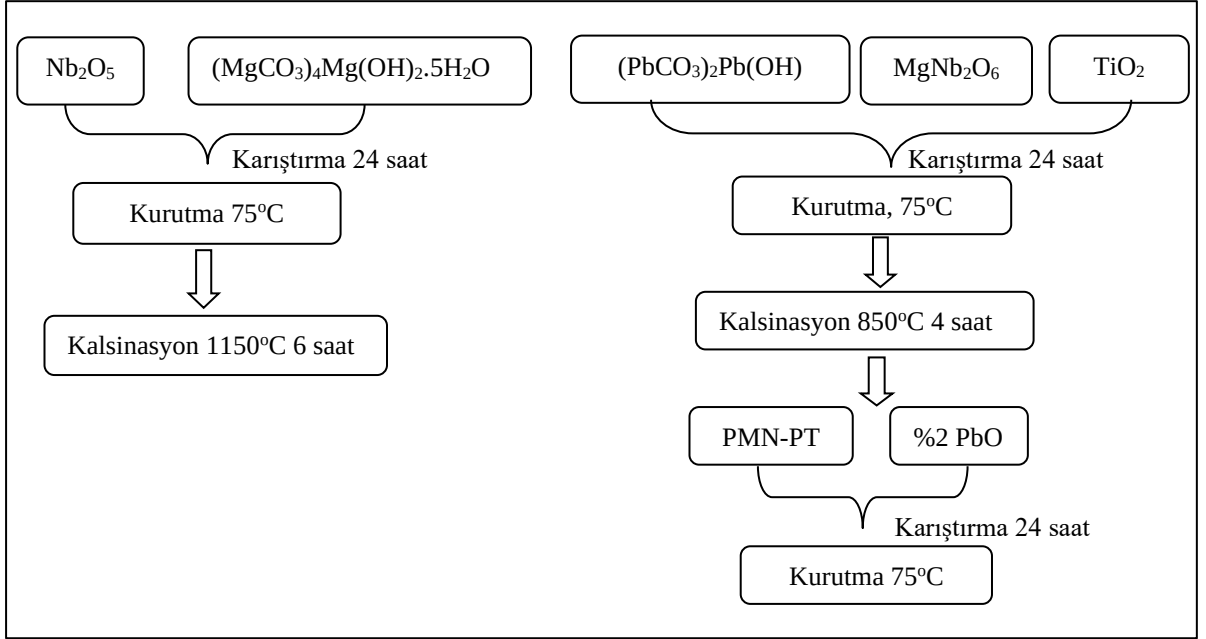


Şekil 3.1: Sıcaklık- zaman ısı işlem grafiği.

Kalsinasyon işlemi yapılan tozlara ısı işlem sırasında kaybolacak olan kurşun kaybını kompanse etmek amacıyla %2 oranında Kurşun Oksit (PbO) katılmıştır ve

bilyalı değirmende 48 saat bilyeler ile birlikte öğütülmüştür. Daha sonra 48 saat dönen tozlar bilyalı değirmenden alınıp 75°C’de manyetik karıştırıcıda kurutulmuş ardından etüvde kurutulmuştur.

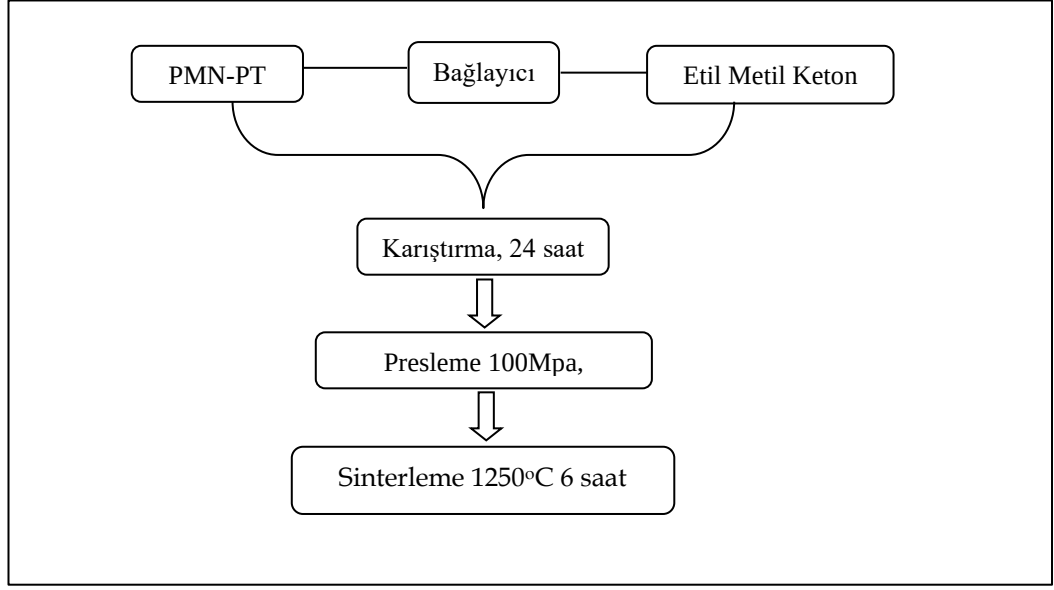
MgNb₂O₆ ve PMN-PT tozlarının hazırlanışı Şekil 3.2’deki akış diyagramlarında gösterilmiştir.



Şekil 3.2: MgNb₂O₆ ve PMN-PT tozlarının üretim akış diyagramları.

3.2. Kuru Pres Yöntemiyle Seramiklerin Hazırlanması

Son hale gelmiş PMN-PT tozlarına %7 oranında polimer bağlayıcı eklenmiştir ve çözücü olarak etil metil keton kullanılmıştır. Plastik şişeye 3mm ve 5 mm çaptaki Y₂O₃ stabilize ZrO₂ konulduktan sonra 24 saat boyunca değirmende öğütülmüştür. 24 saat sonunda değirmenden alınan karışım manyetik balık konan bir beher ile manyetik karıştırıcıya konmuştur. 75°C’de bu toz kuruyana kadar bekletilmiştir. Yaklaşık 1 saat etüvde bekletildikten sonra 100Mpa basınçta, 3 dakika boyunca 16 mm çapındaki kalıbın içinde tek eksenli preste basılmıştır.



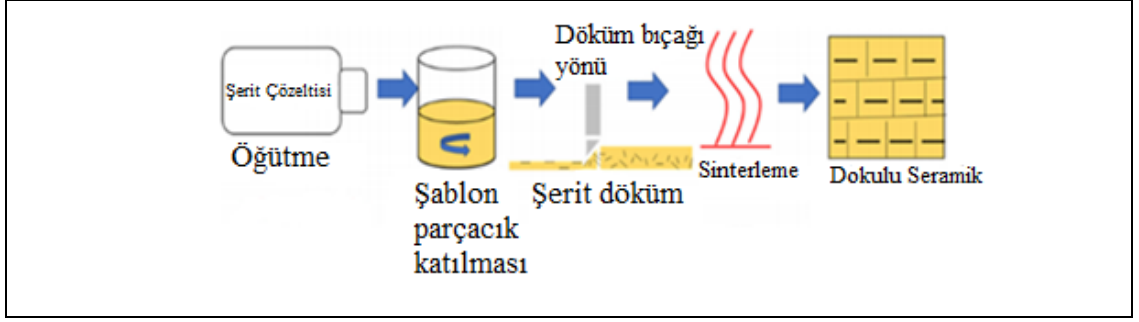
Şekil 3.3: Kuru pres yöntemiyle üretilmiş seramiklerin proses akış diyagramı.

3.3. Şerit Döküm Asılıtısının Hazırlanması

Tane boyutları 0-0.5 μm aralığında olan tozlara %48 oranında bağlayıcı eklenmiştir ve çözücü olarak MEKET (%66 etil metil keton + % 34 etanol) eklenerek değirmende 24 saat kırma işlemine tabi tutulmuştur. 24 saat sonunda değirmenden alınan karışım daha homojen bir şekilde karışması ve çözücünün buharlaştırılması için manyetik balık ile birlikte küçük bir beherin içinde manyetik karıştırıcıya konmuştur. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 50°C'ye ayarlanmıştır. Bu aşamada dokusuz numunelerin içine herhangi bir şablon parçacık katılmamıştır. Dokulu olarak hazırlanacak BT ile yönlendirilecek asılıtının ağırlıkça %5 BaTiO₃ (BT) şablon parçacığı ve ST ile yönlendirilecek asılıtının içine ise ağırlıkça %5 SrTiO₃ (ST) şablon parçacığı katılmıştır.

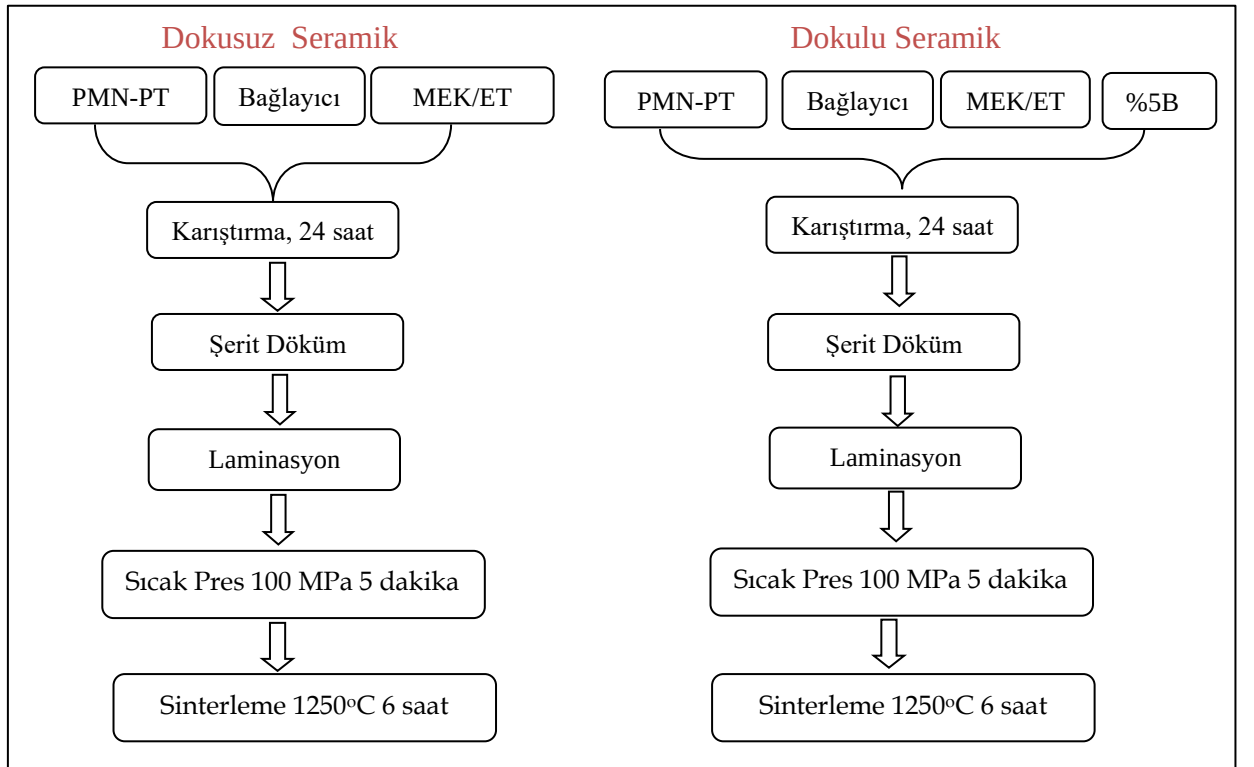
3.4. Şerit Döküm Yöntemi ile Seramik Hazırlanması

İçine fazla katılan MEK/ETli çözelti sıcak altılık üzerinde buharlaştırılmasıyla döküm asılıtları istenen viskozite seviyesine gelmiştir. Çözeltiler şerit döküm bıçağı (Doktor Blade) kullanılarak 10 cm/s hızda cam bir yüzeye dökülmüştür. Şekil 3.4'de şerit döküm yöntemi ile dokulu seramik üretimi gösterilmiştir [39].



Şekil 3.4: Şerit döküm yöntemi ile dokulu seramik oluşturulması.

Şekil 3.5’de şerit döküm yöntemiyle dokusuz (random) ve dokulu(textured) seramik üretimlerinin akış diyagramları verilmiştir. Kuruduktan sonra istenilen boyutta kesilen şeritler, 0.5 mm ve 1mm kalınlıkta lamine edilerek önceden 80°C’de 1 saat etüvde bekletilen metal kalıbın içerisinde 80°C’de 30 dakika bekletildikten sonra 100 Mpa basınç altında 5 dakika bekletilerek tek eksenli pres kullanılarak preslenmiştir.



Şekil 3.5: Dokusuz ve dokulu seramiklerin proses akış diyagramı.

3.5. Isıl İşlemler ve Seramik Eldesi

Hazırlanan kuru pres yöntemiyle hazırlanan, şerti döküm yöntemiyle hazırlanan dokusuz (random) ve dokulu (textured) seramiklerden bağlayıcı 1 °C/dk çıkış hızı ile sıcaklık değerlerinde 250°C’de 30 dk, 275°C’de 30 dk ve 600°C’de 60 dk süre ile beklenerek yapıdan uzaklaştırılmıştır. Polimer bazlı bağlayıcı yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra yapıda her yönde yoğunluk artırılması için seramik örnekler 150 Mpa basınçta 5 dakika soğuk izostatik pres işlemi uygulanmıştır. Seramikler 5°C/dakika hızla 1250°C sıcaklığa çıkarılan fırında 6 saat boyunca sinterlenmiştir ve böylece seramik örnekteki tozların kimyasal bağ kurup, yoğunlaşması sağlanmıştır. Sinterleme işlemi alumina potalarda yapılmıştır. Sinterleme esnasında kurşun kaybını önlemek amacıyla seramik ağırlığının 1/3ü kadar PbO tozu seramikler ile birlikte alumina tozu ile izole edilen alumina pota içine konulmuştur.

3.6. Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyon

Sinterlenen seramik örnekler fazlarının belirlenmesi amacıyla X Işını Kırınımı (XRD) ve mikroyapılarının belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. XRD cihazında $2\theta=20^{\circ}$ - 70° arasında incelemeler yapılmıştır. SEM cihazında yüzey ve kesitten incelemeler yapılmıştır.

SEM cihazında incelemek için seramiklerin yüzeyinin paralel ve parlak olması gerekmektedir. Bu yüzden seramikler 1000 mesh zımparada yüzeyleri zımparalandıktan sonra çuha üzerinde sırasıyla 3µm, 1µm ve son olarak parlatma çözeltisi ile parlatılmıştır. Bu işlemler uygulandıktan sonra numune 5°C/dakika hızla 980°C sıcaklığa çıkarılan fırında 30 dakika ısıl dağlama işlemi için fırında bekletilmiştir.

Sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm ve elektrokalik ölçümler ile seramiklerin elektriksel karakterizasyonları belirlenmiştir. Seramiklerin yüzeyinin iletken hale gelmesi için gümüş elektrot sürülmüştür. Sürülecek gümüş elektrotun yüzeyin her yerine eşit dağılması amacıyla seramiğin iki yüzeyinin de paralel olması gerekmektedir. Bu gümüş elektrot, örnek yüzeyine tamamen tutunması için de 5°C/dakika ile sıcaklığı artan 600°C’de 30 dakika pişirilmiştir.

Örnekte sinterleme sonrası XRD verilerinden yola çıkarak yönlenmenin yüzdesi hesaplanmıştır. Bu hesaplama için kullanılan formül Eşitlik 3.1, Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3’de verilmiştir.

$$f_{L(00l)} = \frac{P_{(00l)} - P_0}{1 - P_0} \text{ Lotgering faktörü} \quad (3.1)$$

$$P_{(001)} = \frac{\Sigma I_{(00l)}}{\Sigma I_{(hkl)}} \text{ Yönlendirilmiş seramik} \quad (3.2)$$

$$P_0 = \frac{\Sigma I_{0(00l)}}{\Sigma I_{0(hkl)}} \text{ Yönlendirilmemiş seramik} \quad (3.3)$$

Sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümde LCRmeter (Hioki 3532-50, Japan) ile seramiklerin 25°C ile 160°C aralığındaki kapasitansı ve dielektrik kayıpları ölçülmüştür. Böylece seramiklerin Curie sıcaklığı (T_c) belirlenmiştir.

Elektrokalorik ölçüm için seramiğin sıcaklığa bağlı olarak belirli elektrik alan altında polarizasyon-elektrik alan (histerezis eğrisi) ölçümleri yapılmıştır. 90°C’den başlayarak 5’er derece sıcaklık azaltılması ile ve her sıcaklıkta 10 dakika bekleyerek 90°C-0°C aralığında belirli elektrik alanlarda polarizasyon-elektrik alan ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler ile ΔT hesabı Eşitlik 2.3’deki formülü kullanılarak MAT.LAB ile hazırlanan bir program ile hesaplanmıştır. Bu yöntemle dolaylı ölçüm denmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu bölümde, çalışmada elde edilen dokulu ve dokusuz tüm 0.90PMN-0.10PT seramiklerin yapısal ve elektriksel sonuçları incelenip, yorumlanmıştır. Tüm sonuçlardan sonra elektrokalorik ölçümler analiz edilmiştir.

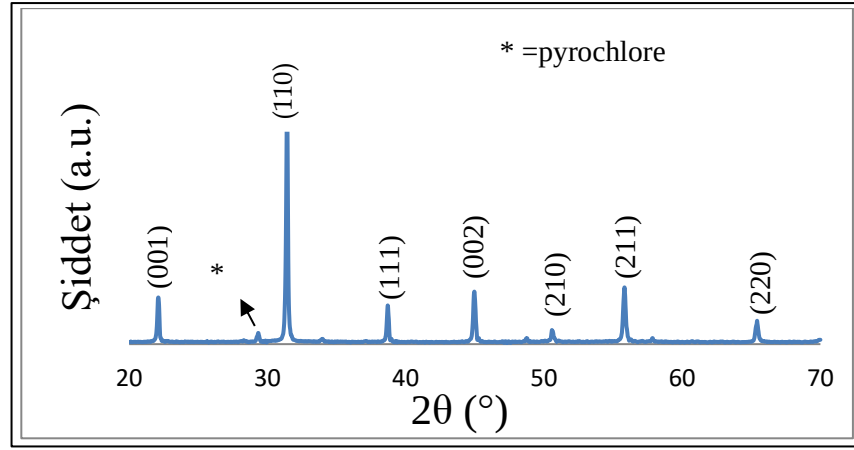
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Kullanılan tozların kalsinasyon işlemi sonrasındaki ve üretilen seramiklerin sinterleme işlemi sonrasındaki yapısal analiz sonuçları sırasıyla bu kısımda raporlanmıştır ve tartışılmıştır.

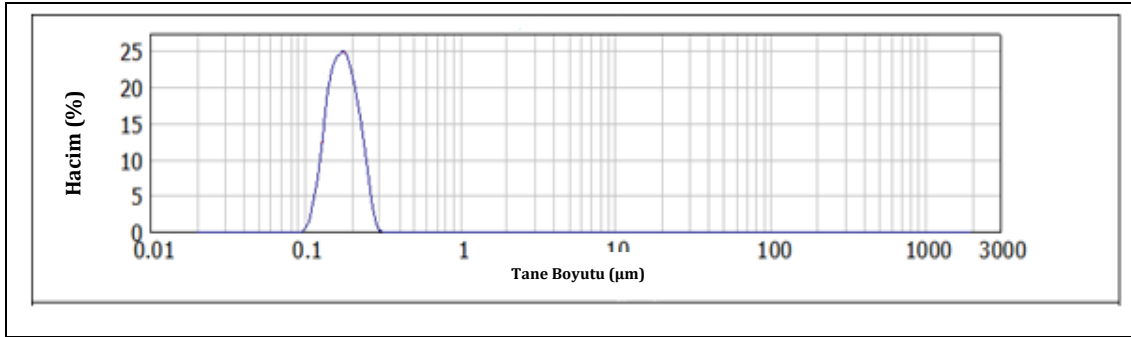
4.1.1. PMN-PT Tozunun Faz Analizi

Deneyssel kısımda anlatıldığı gibi hazırlanan 0.90PMN-0.10PT kompozisyonuna sahip tozlar 850°C’de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.1’de PMN-PT tozunun kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD deseni verilmiştir ve şekilden görüldüğü gibi PMN-PT tozu perovskite kristal yapısındadır. Fakat ikincil faz olarak az miktarda pyrochlore fazı safsızlık olarak görülmektedir. Kurşun bazlı seramiklerde en büyük problemlerden bir tanesi, düşük dielektrik özellik gösteren ve piezoelektrik özellikleri negatif etkileyen pyrochlore fazıdır. [40]

Şekil 4.2’de ise 0.90 PMN-0.10 PT tozunun bilyalı değirmende öğütüldükten sonraki tane boyut dağılımı analizi grafiği görülmektedir. Tane boyutları $d=0.5$ için tane boyutu $0.176\mu\text{m}$ ’dir.



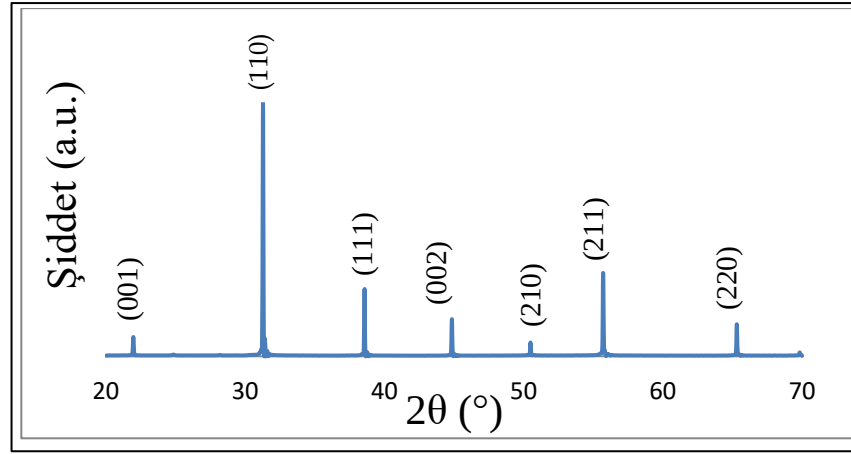
Şekil 4.1: PMN- PT tozunun XRD deseni.



Şekil 4.2: PMN-PT tozunun tane boyutu analizi grafiği.

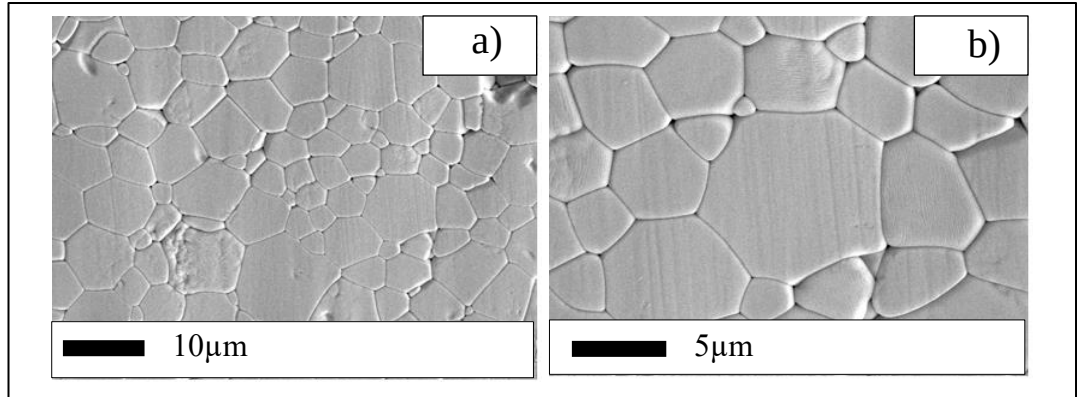
4.1.2. Dokusuz Seramiklerin Faz Analizi

100 MPa’da, 3 dakika boyunca preslenmiş kalsine tozlar ile hazırlanan ve 1250°C’de 6 saat sinterlenen seramiğin XRD deseni Şekil 4.3’de verilmiştir. Analiz sonucundaki piklere göre seramik perovskite yapısında kristallenmiştir. İstenmeyen hiçbir ikincil faz olmayıp bu sinterleme sıcaklığı ve süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

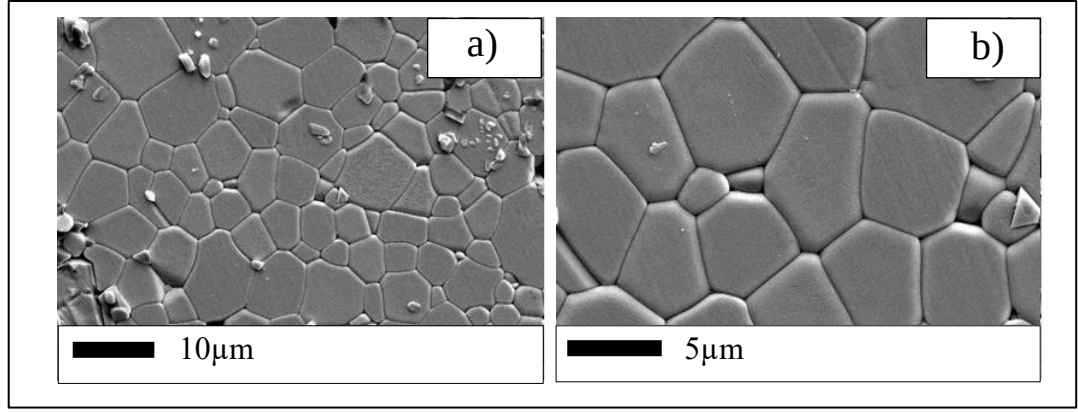


Şekil 4.3: Kuru pres yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin XRD deseni.

Şekil 4.4 (a) ve Şekil 4.4 (b)'de kuru pres ile üretilen seramiklerin farklı büyütme ölçeklerindeki kesitten alınan ve Şekil 4.5 (a) ve 4.5 (b)'de üretilen seramiklerin farklı büyütme ölçeklerindeki yüzeyden alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinden seramiklerin tane boyutunun $5\mu\text{m}$ yakınlarında olduğu görülmektedir.

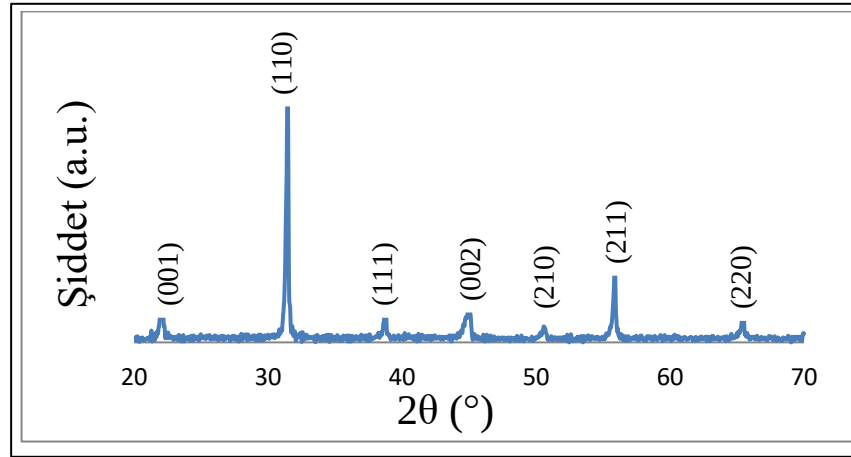


Şekil 4.4: Kuru pres yöntemi ile üretilmiş PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmedeki kesit SEM görüntüleri



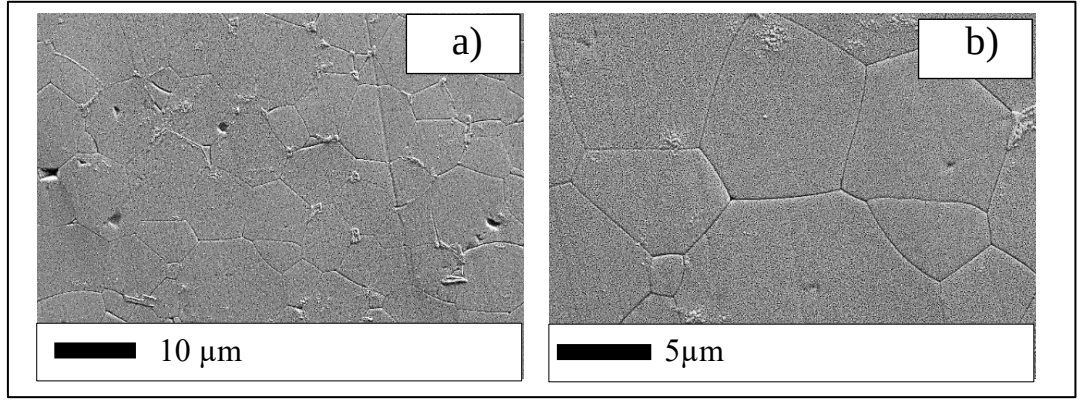
Şekil 4.5: Kuru pres ile üretilmiş PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri.

Seramikler kuru pres dışında şerit döküm yöntemi ile de üretilmişlerdir. Bu seramiklere dokulandırmak amacıyla kullanılan şablon parçacıklar ilk etapta katılmamıştır. Örnekler tekrar bu yöntemle dokulandırılmış olanlarla kıyaslayabilmek için hazırlanmışlardır. Şerit dökümle elde edilen Dokusuz bu seramiklerin XRD analizleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Seramikler 1250°C’de 6 saat boyunca sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Verilen XRD desenine göre malzemenin kristalografik yapısı tamamen perovskite fazından oluşmaktadır.

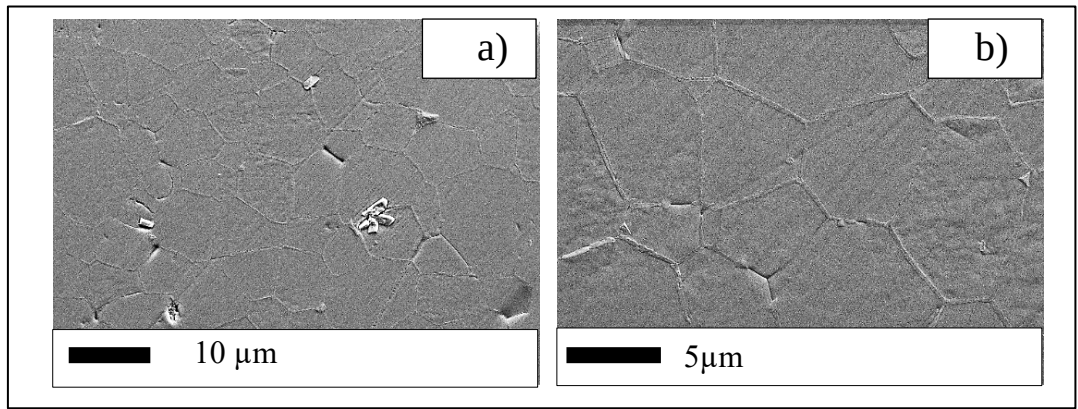


Şekil 4.6: Şerit döküm yöntemiyle üretilmiş dokusuz PMN-PT seramiğinin XRD deseni.

Dokusuz seramiklerin farklı büyütmelerde kesit SEM görüntüleri Şekil 4.7 (a) ve Şekil 4.7 (b)’de ve yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.8 (a) ve Şekil 4.8 (b)’de de verilmiştir. Bu örneklerin tane boyutu yaklaşık 5-10 μm aralığındadır.



Şekil 4.7: Şerit döküm yöntemiyle üretilmiş dokusuz PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri.

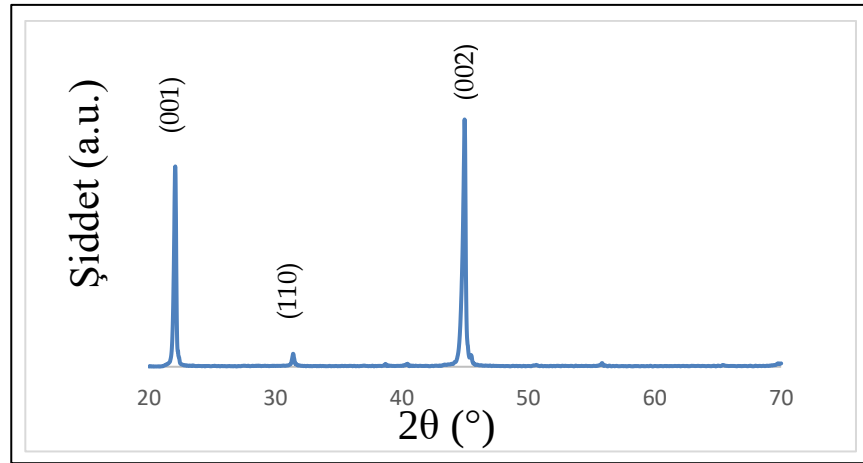


Şekil 4.8: Şerit döküm yöntemiyle üretilmiş dokusuz PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri.

4.1.3. BT Şablon Parçacık ile Dokulandırılmış Seramiklerin Faz Analizleri

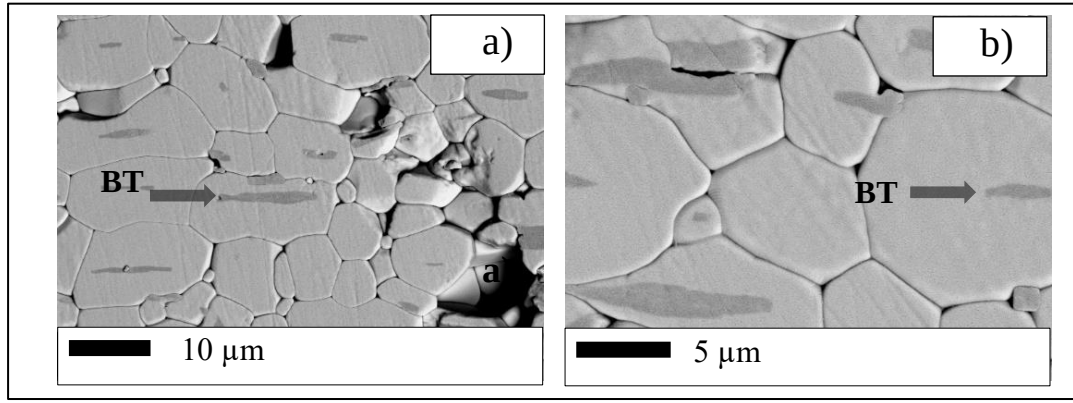
Deneyisel bölümde anlatıldığı gibi asıltıya ağırlıkça %5 oranında baryum titanat, BaTiO_3 (BT) şablon parçacıkları eklenerek, şerit döküm yöntemiyle dokulu seramikler üretilmiştir. Preslenmiş fakat henüz sinterlenmemiş seramiklerde, anizometrik tanecikler küçük eşksenli tanelerin (matris taneleri) içinde dağılırlar. Ayrıca belirli parçacık yönelimiyle hizalanırlar; levha benzeri parçacıklar için levhalar döküm tabakası yüzeyine paralel olarak hizalanır, iğne benzeri parçacıklar için iğne eksenleri döküm yüzeyine paralel olarak hizalanır. Sinterleme bu peletlerin yoğunlaşmasını ve tanelerinin büyümesini sağlar. Birçok durumda bu anizometrik parçacıklar matris parçaları pahasına büyür. Bu yüzden tercihli oryantasyonun hacim fraksiyonu artar ve dokulu malzeme elde edilir. İdeal olan bütün matris parçacıklarının bu yöntemde harcanmasıdır. Bu yöntem şablonlu tane büyütme (TGG) olarak adlandırılır [41].

Bu tez çalışmasında dokulandırılmış örneklerin sinterleme koşulu da yine 1250°C 6 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9’da PMN-PT dokulu seramiğinin XRD deseni görülmektedir. XRD piklerine bakıldığında perovskite yapısı görülmektedir, fakat [001] pikleri ve [002] piklerinin şiddetleri dokusuz seramikteki piklerle kıyaslandığında daha şiddetlidir. Örneğe katılan şablon parçacık ile birlikte seramiğin [001] yönünde tercihli olarak yönlendiği net olarak görülmektedir. Lotgering faktör (f) hesaplanarak %96 elde edilmiştir.



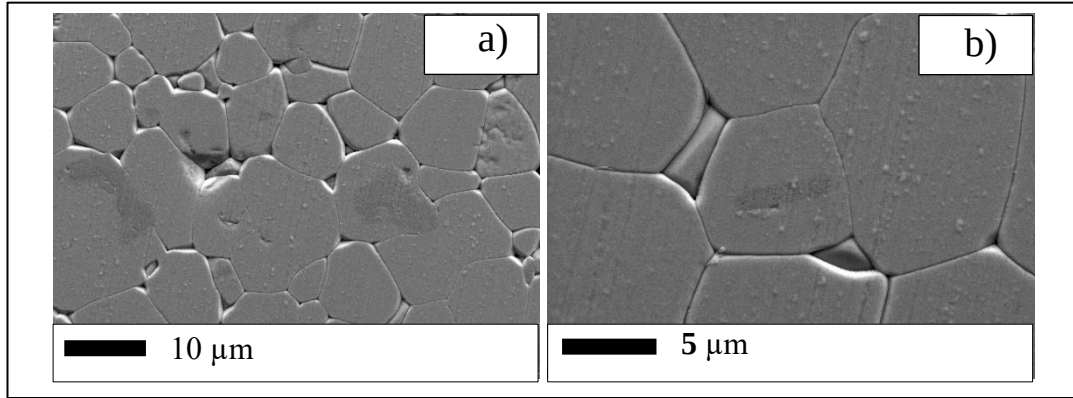
Şekil 4.9: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin XRD deseni.

Şekil 4.10 (a) ve Şekil 4.10 (b)’de farklı büyütmelerde %5BT katılarak dokulandırılmış seramiklerin kesit SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şekilde koyu renkli olarak görünen kısımlar BT şablon parçacıklarıdır. Dokusuz seramikler ile karşılaştırıldığında tane boyutunun BT şablon parçacıkları etrafında daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.11 (a) ve Şekil 4.11 (b)’de farklı büyütmelerde %5BT eklenerek dokulandırılmış seramiklerin yüzey görüntüleri yer almaktadır. Yönlendirilmiş numunelerde şerit döküm ile oluşan katmanlar arasında laminasyon sebebiyle yoğunluk problemi yaşanmıştır.



Şekil 4.10: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri

Dokulu numunelerin tanelerinin şerit döküm yönünde yönlendiği (yatay bir şekilde) görülmektedir.

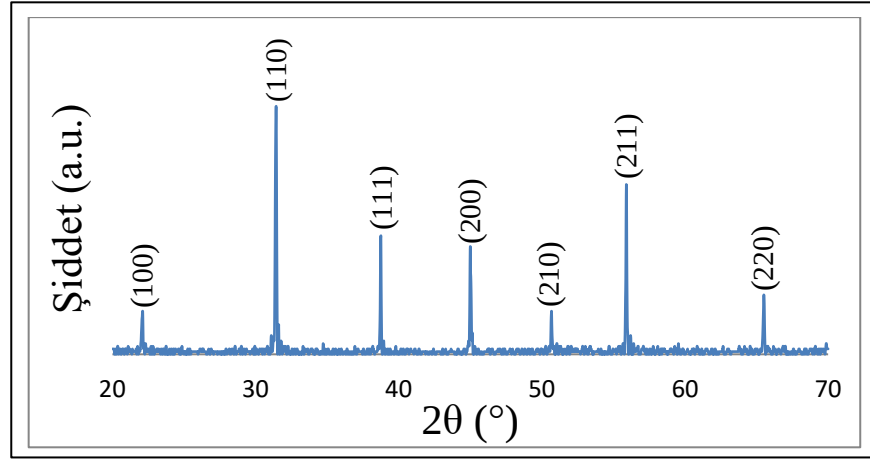


Şekil 4.11: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)2000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri

4.1.4. ST Şablon Parçacık ile Dokulandırılmış Seramiklerin Faz Analizleri

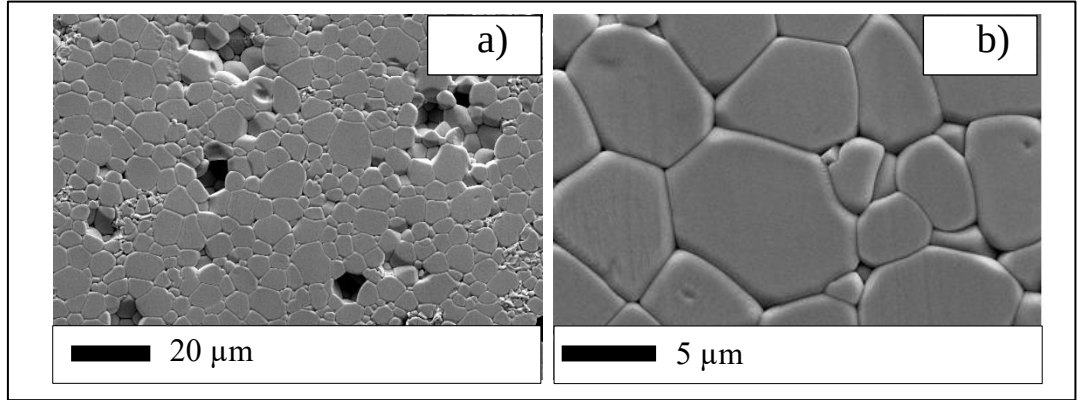
Baryum titanat eklenen seramiklere benzer bir şekilde bu defa dokulandırma için ağırlıkça stransyum titanat, SrTiO_3 (ST) şablon parçacıkları %5 katılarak seramikler dokulandırılmıştır. ST parçacıklar ile yönlendirilen bu seramiklerin sinterleme koşulları 1250°C 6 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 4.12’de bu seramiklerin XRD deseni görülmektedir.

Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.13 (b)’de farklı büyütmelelerdeki kesit ve Şekil 4.14 (a) ve Şekil 4.14 (b)’de farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.

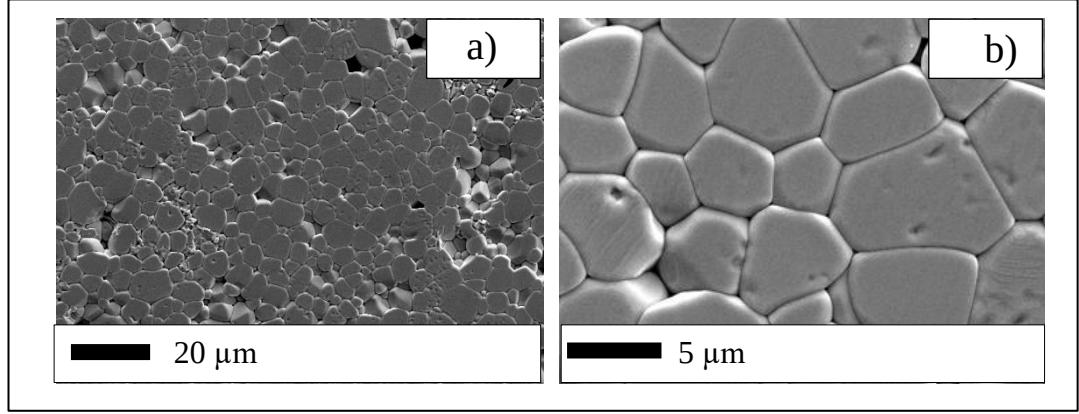


Şekil 4.12: %5 ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğın XRD deseni.

ST şablon parçacık eklenen örneklerde herhangi bir yönlenmenin gözlenmediği Şekil 4.12’deki XRD deseninden anlaşılmaktadır. Seramik, perovskite faz yapısındadır.



Şekil 4.13: %5 ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin (a)1000x ve (b)5000x büyütmelelerdeki kesit SEM görüntüleri.

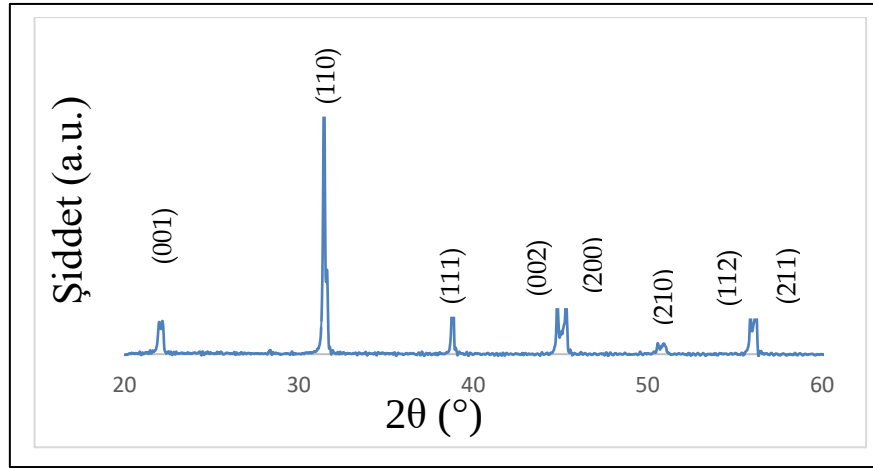


Şekil 4.14: %5 ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin a) 1000x ve (b)5000x büyötmelerdeki yüzey SEM göröüntüleri.

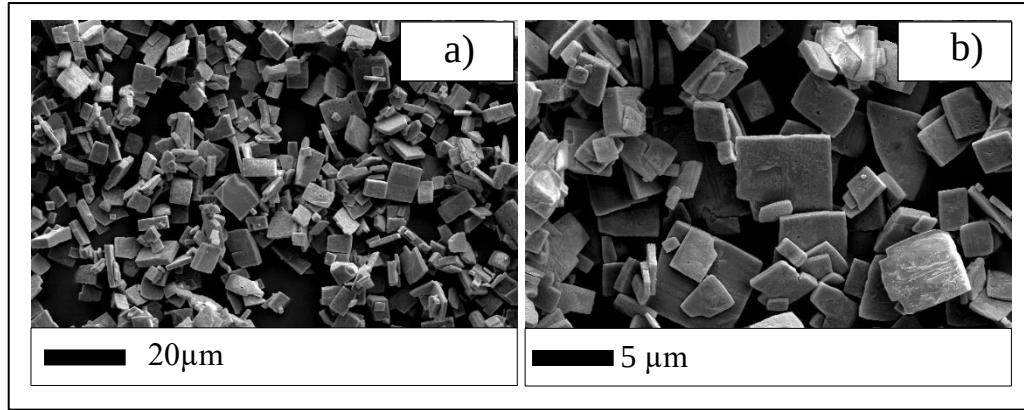
Bu seramiklerde de az miktarda laminasyon kaynaklı boşluk gözlenmiştir. Şerit döküm sırasında şeritlerin pres yapılırken tam olarak sıkıştırılamayıp arada boşluk kalmasından kaynaklı bu yapı görölmektedir. ST şablon parçacıklar SEM göröüntülerinde yapı içinde görönmemektedir. Baryum titanat parçacıklar perovskite fazındadır ve dikdörtgen morfolojiye sahiptir. Plakaların en/boy oranı yönlendirmede etkilidir.

4.1.5. Plakasal BaTiO₃ Şablon Parçacıkların Faz Analizi

Bu seramiklerde de az miktarda laminasyon kaynaklı boşluk gözlenmiştir. Şerit döküm sırasında şeritlerin pres yapılırken tam olarak sıkıştırılamayıp arada boşluk kalmasından kaynaklı bu yapı görölmektedir. ST şablon parçacıklar SEM göröüntülerinde yapı içinde görönmemektedir. Baryum titanat parçacıklar perovskite fazındadır ve dikdörtgen morfolojiye sahiptir. Plakaların en/boy oranı yönlendirmede etkilidir.



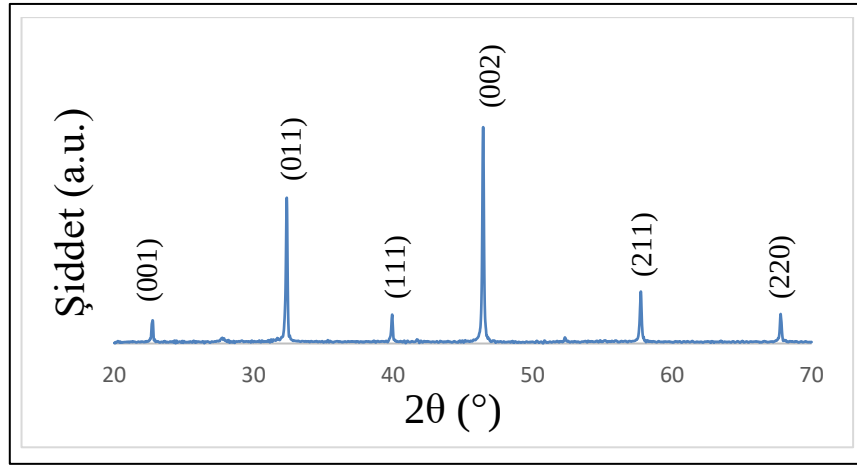
Şekil 4.15: BT şablon parçacıklarının XRD deseni.



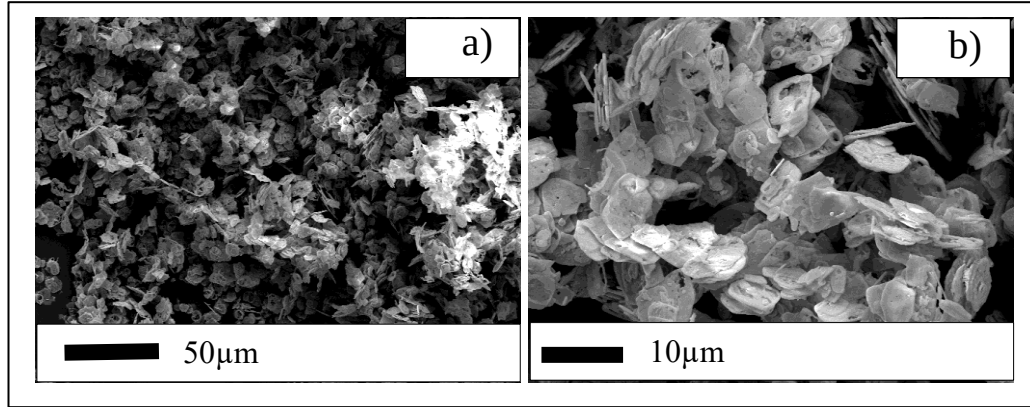
Şekil 4.16: BT şablon parçacıkların (a)1000x ve (b)2000x büyütmeledeki SEM görüntüleri.

4.1.6. Plakasal SrTiO_3 Şablon Parçacıkların Faz Analizi

0.90 PMN-0.10 PT şerit döküm ile üretilmiş seramikleri dokulandırmak amacıyla kullanılan ST şablon parçacıklarının XRD sonuçları Şekil 4.17 ve farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri Şekil 4.18 (a) ve Şekil 4.18 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.17: ST şablon parçacıklarının XRD deseni.



Şekil 4.18: ST şablon parçacıkların (a)500x ve (b)2000x büyütmeledeki SEM görüntüleri.

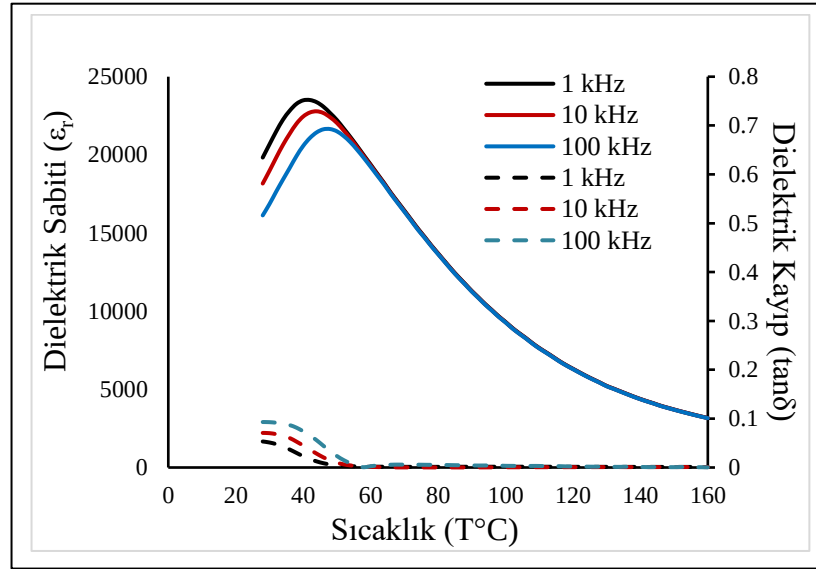
4.2. Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Ölçüm Sonuçları

4.2.1. Kuru Pres Yöntemiyle Üretilen Seramikler

Kuru presleme ile üretilmiş seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri LCRmetre (Hioki 3532-50, Japan) ile oda sıcaklığı-160°C arasında yapılmıştır. Bu aralıkta dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıpları ($\tan\delta$) ölçülmüştür. Dielektrik sabiti ϵ_r , kompleks relatif geçirgenliğin (ϵ) gerçek kısmı ile ilintilidir, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ olup burada ϵ'' ise dielektrik kayıp ile ilintilidir [42]. Dielektrik kayıp, elektrik enerjisinin alternatif elektrik alanı altında ısıya dönüştürülen kısmını temsil eder. Dielektrik kaybın kantitatif tanımı birçok parametre içerir: dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta$), kayıp faktörü (dissipation factor) ve kaybın spesifik gücü (p) [43]. Relaksör ferroelektriklerde

frekans arttıkça dielektrik sabitinin maksimum değeri daha yüksek bir sıcaklığa kayar ve dielektrik sabiti azalır. Bu da tipik bir relaksör ferroelektrik davranışdır [44].

Curie sıcaklığı (T_c) malzemenin ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçtiği sıcaklıktır. 1250°C’de 6 saat boyunca sinterlenen seramiğin 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekansta alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir ve Curie sıcaklıkları bu frekanslarda sırasıyla 42°C, 44°C ve 48°C’dir. Tablo 4.1’de 10 kHz frekanstaki T_c , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri verilmiştir.



Şekil 4.19: Kuru pres yöntemiyle şekillendirilmiş PMN-PT seramiğinin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu

Tablo 4.1: Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramiğin Curie sıcaklığı, dielektrik katsayısı ve dielektrik kayıp değeri.

Örnek	T_c (°C)	ϵ_r	$\tan\delta$
Kuru Pres	44	18165	0.071

Şekil 4.19’dan görüldüğü gibi ϵ_r ve T_c sıcaklık ile değişmektedir. Bu kompozisyonun relaxor ferroelektrik olduğunu göstermektedir.

4.2.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Seramikler

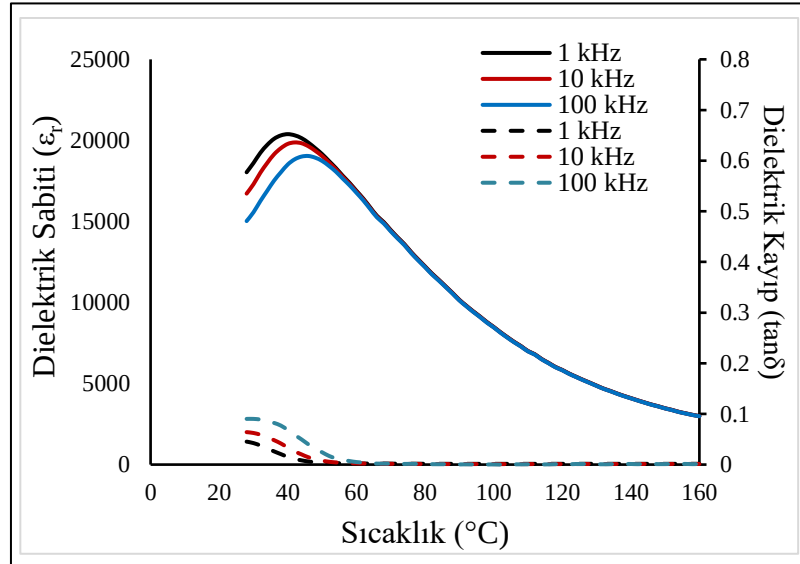
Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de sırasıyla dokulandırılmamış, %5BT ve %5ST eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm sonuçları yer almaktadır.

1250 °C, 6 saat sinterlenen şerit döküm ile üretilen dokusuz örneğin 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekansta alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.20’de verilmiştir. Curie sıcaklıkları sırasıyla 40°C, 42°C ve 46°C’dir.

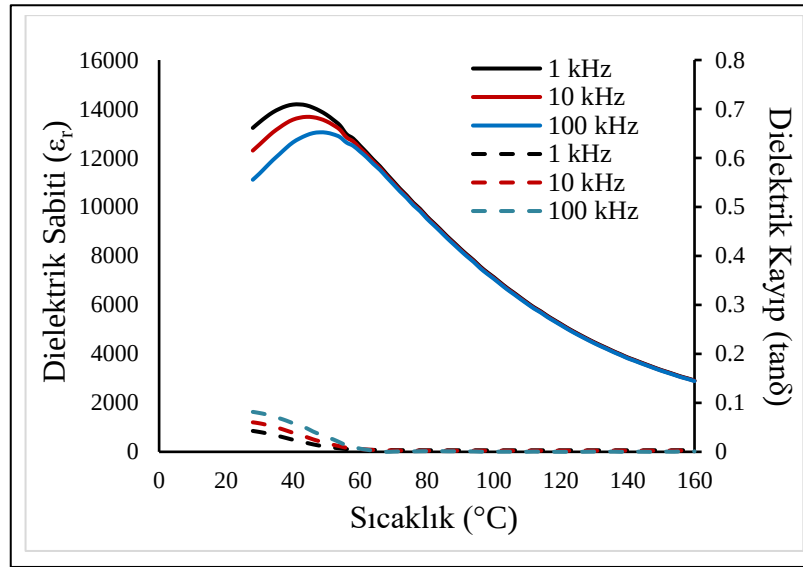
Şekil 4.21’de görüldüğü gibi ve dokusuz örnekte olduğu gibi dokulandırılmış örnekten 1,10 ve 100 kHz’de alınan ölçümlerde görüldüğü üzere frekansa bağımlı olarak malzemenin maksimum olduğu yer yani Curie sıcaklığı kaymıştır. T_c bu örnek için bu frekanslarda 42°C, 46°C ve 48°C’dir.

Tablo 4.2’de aynı sinterleme parametrelerine sahip dokulu ve dokusuz seramiklerin 10 kHz’deki Curie sıcaklıkları, maksimum dielektrik kayıpları ve dielektrik sabitleri karşılaştırmalı olarak yer almaktadır.

%5 ST ile dokulandırılmış örnekte Curie sıcaklığının Şekil 4.22’de 0°C’nin altında olduğu görülmektedir.



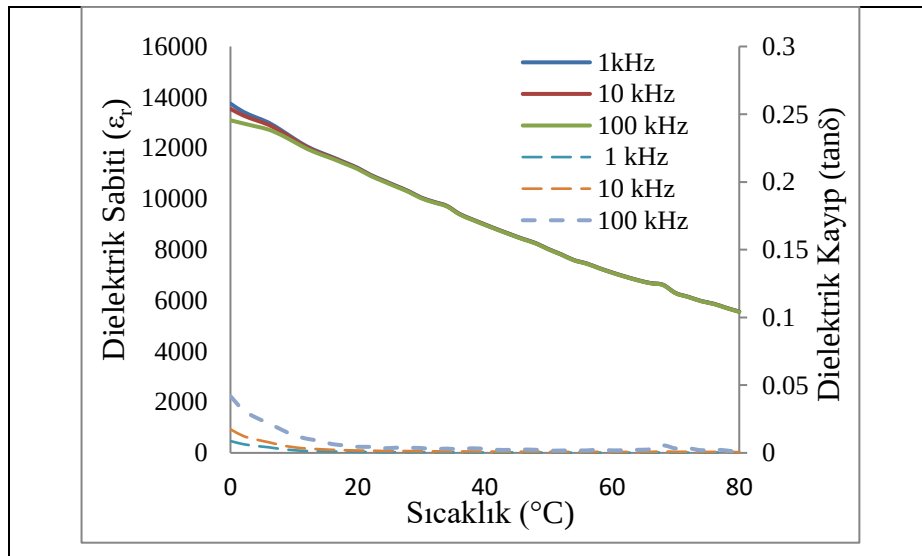
Şekil 4.20: Dokusuz PMN-PT seramiğin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.



Şekil 4.21: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.

Tablo 4.2: Şerit döküm yöntemiyle üretilen %5 BT ile dokulandırılan ve yönlendirilmemiş numunenin Curie sıcaklığı, dielektrik katsayısı ve dielektrik kayıp değerleri

Seramik	T _c	ϵ_r	$\tan\delta$
Dokusuz	42°C	16719	0.06412
%5BT ile dokulandırılmış	46°C	12302	0.06027

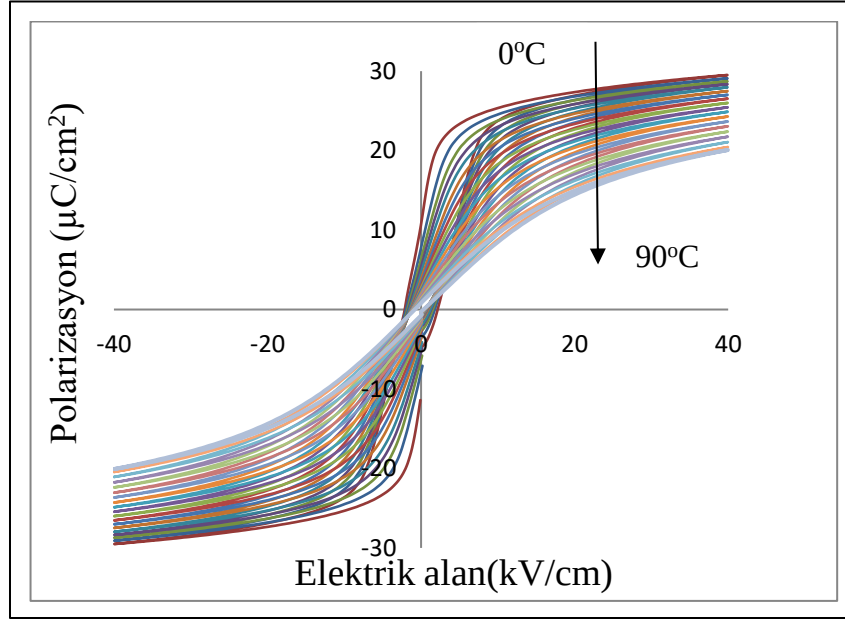


Şekil 4.22: %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılan PMN-PT seramiğinin sıcaklığa bağlı ölçüm sonucu.

4.3. Elektrokalik (ECE) Ölçüm Sonuçları

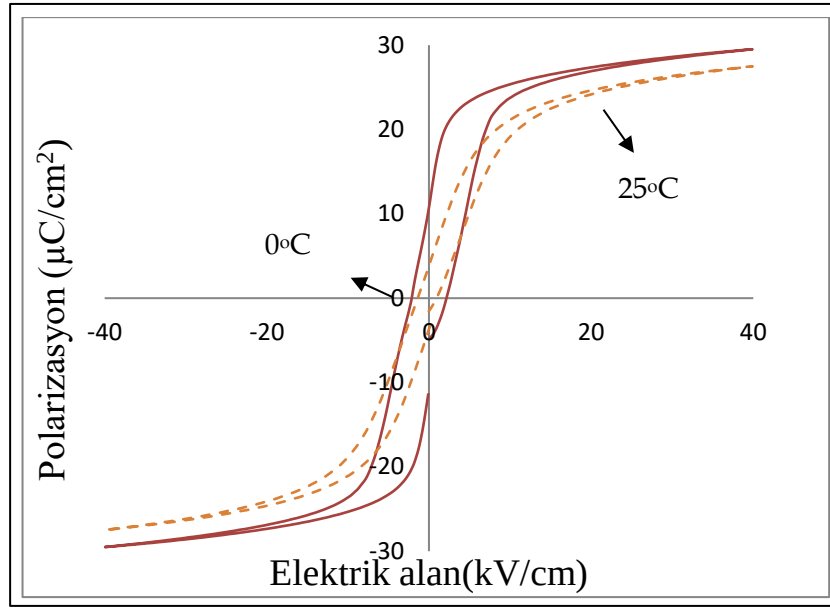
4.3.1. Kuru Pres Yöntemiyle Üretilen Seramikler

1 mm kalınlıktaki kuru pres yöntemiyle üretilmiş seramiğe ait 0-90°C sıcaklık aralığında ve 40 kV elektrik alan altında her 5°C’de alınan sıcaklığa bağı polarizasyon ölçümleri Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23: Kuru pres yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağı polarizasyon ölçümü.

Şekil 4.24’de seramik örneğın 0°C ve 25°C’deki histerezis eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Tabloda seramik örneğın 0°C ve 25°C’deki maksimum polarizasyon (P_{max}), kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı alan (E_c) değeri verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı üzere seramik örneğın 25°C’deki P_{max} değeri, P_r değeri ve E_c değeri 0°C’deki değere nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. Curie sıcaklığına yaklaştıkça P_r değeri beklendiği üzere düşmektedir.



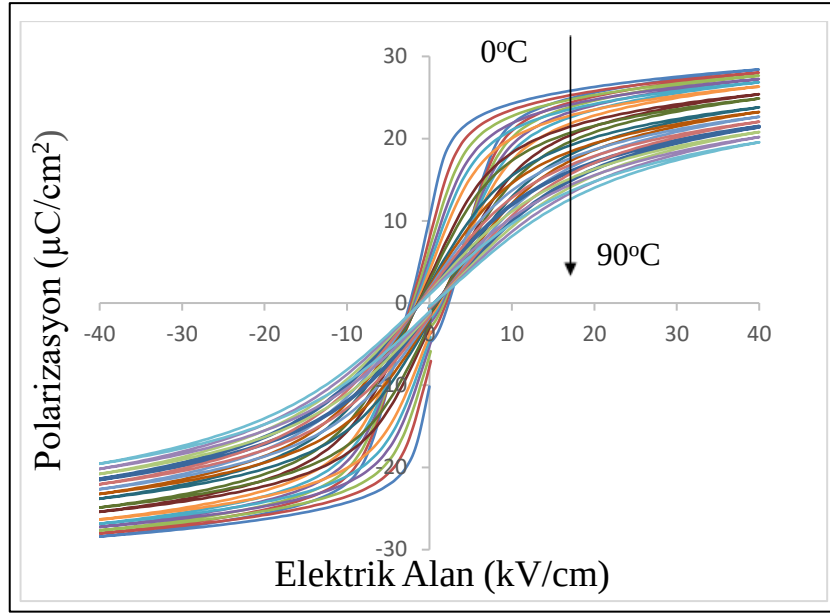
Şekil 4.24: Kuru presleme yöntemiyle üretilmiş PMN-PT seramiğinin 0 °C ve 25°C sıcaklıklarında karşılaştırmalı polarizasyon-elektrik alan grafiği.

Tablo 4.3: Kuru pres yöntemiyle üretilmiş seramiğin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.

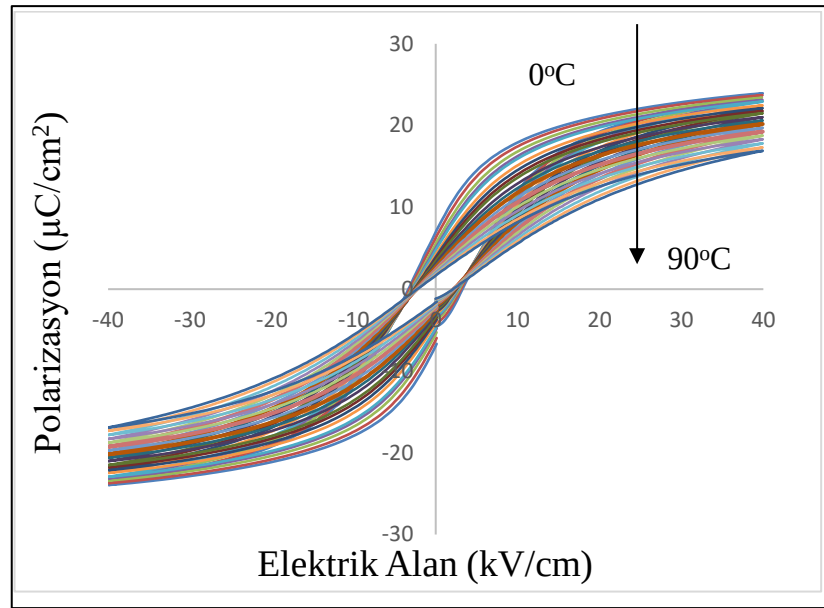
Sıcaklık (°C)	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
0	29.50	12.59	1.93
25	27.48	4.18	0.98

4.3.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Seramikler

Şerit döküm ile üretilen dokusuz ve dokulu seramiklere ait 0-90°C sıcaklık aralığında 40kV elektrik alanda alınan sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçüm sonuçları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.25: Dokulandırılmamış PMN-PT seramiğinin 0-90°C sıcaklık aralığında 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü.

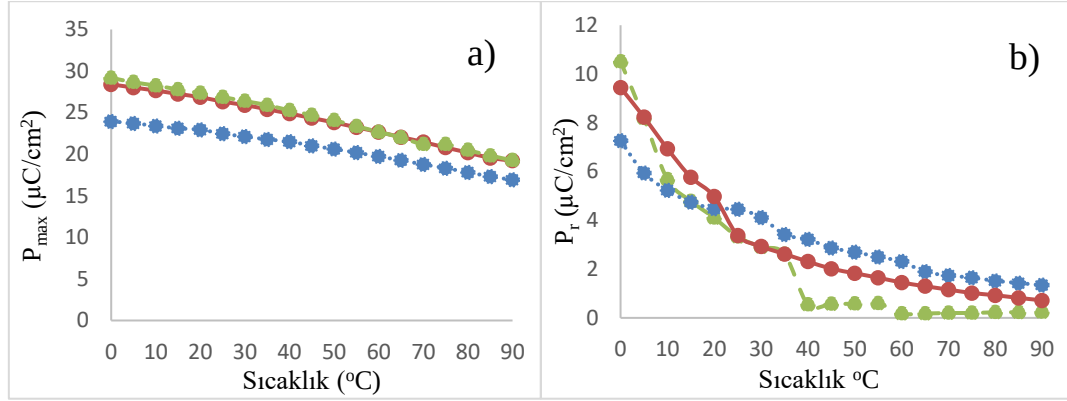


Şekil 4.26: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C sıcaklık aralığında 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümü.

Dokulu ve dokusuz seramiklerin 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümleri incelendiğinde zorlayıcı elektrik alanın dokulandırılmış numunede daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.27’de kuru pres, şerit dökümle dokusuz ve dokulu olarak üretilmiş seramiklerin 0-90°C sıcaklık aralığındaki maksimum (P_{max}) ve kalıntı polarizasyonları

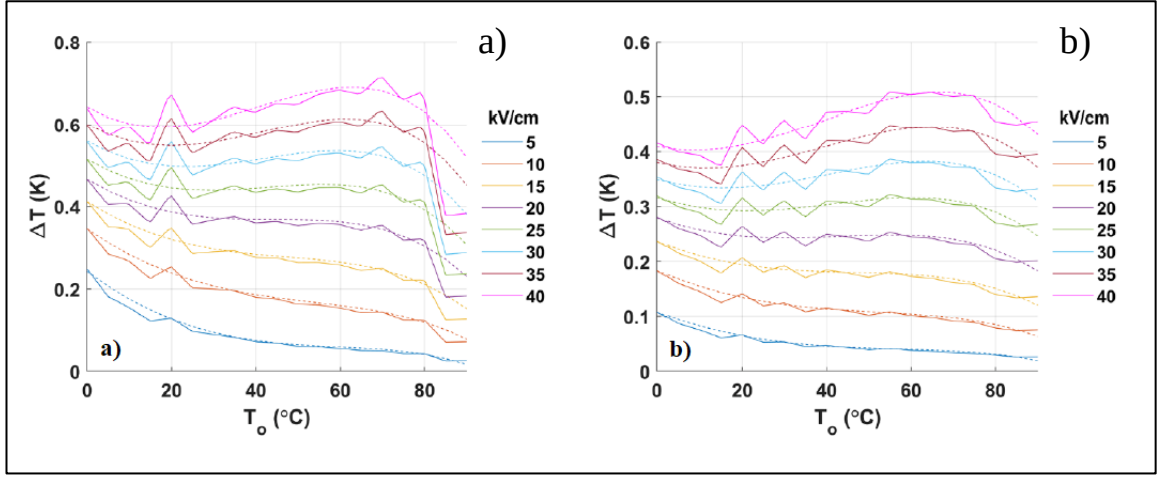
(P_r) karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde 0°C’den 90°C’ye giderken üç numunenin de maksimum polarizasyonu ve kalıntı polarizasyonu düşmektedir. Mavi noktalı çizgi %5BT ile dokulandırılan, kırmızı çizgiler ise dokusuz seramiği ve yeşil kesikli çizgiler kuru pres seramiği temsil etmektedir.



Şekil 4.27: Dokulu ve dokusuz şerit döküm ve kuru pres yöntemleriyle üretilmiş PMN-PT seramiklerin 0-90°C aralığındaki karşılaştırmalı (a) P_{max} ve (b) P_r sonuçları.

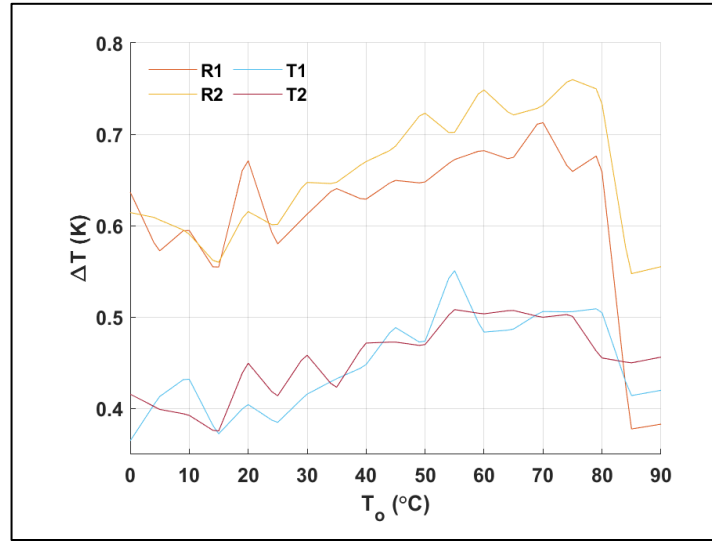
Şekil 4.27 (a) ve Şekil 4.27 (b)’den anlaşıldığı üzere sıcaklık arttıkça Curie sıcaklığına yaklaşıldığından dolayı seramiğin P_{max} ve P_r değerleri düşmektedir. P-E histerezis döngüsü, seramiklerin Curie sıcaklığı altında ferroelektrik olduklarını gösteriyor. Sıcaklık seramiğin Curie sıcaklığının üzerine çıktığında P-E histerezis döngüsü lineer olur. Bu da paralelektrik özelliği işaret eder [45].

Şekil 4.28 (a) ve Şekil 4.28 (b)’de 40 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümünden yola çıkarak Eşitlik 2.3’teki formül ile birlikte hesaplamalı olarak elde edilen $\Delta T - T_0$ verilmiştir [25]. Bu ölçüm ve hesaplama yöntemi dolaylı (indirect) yöntem olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.28: (a) Dokusuz (b) %5 BT ile dokulandırılmış PMN-PT seramiklerinin sıcaklık farkı - sıcaklık ($\Delta T - T_0$) grafiği.

Şekil 4.29’da %5BT şablon parçacık ile dokulandırılmış ve dokusuz seramiğin 40kV elektrik alandaki sıcaklık farkı-sıcaklık ($\Delta T - T_0$) grafiği görülmektedir. Şekilde R diyerek adlandırılanlar dokulandırılmamış ve T ile adlandırılanlar ise dokulandırılmış seramikleri temsil etmektedirler.



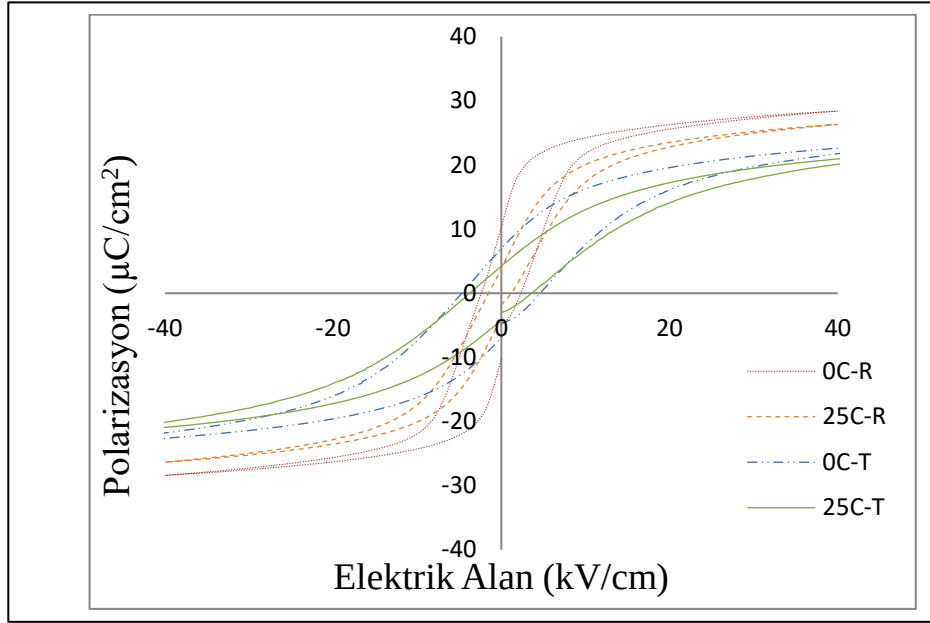
Şekil 4.29: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve dokulandırılmamış PMN-PT seramiklerinin $\Delta T - T_0$ grafiği.

Grafikten dokulu seramikteki sıcaklık farkının dokusuz seramikteki sıcaklık farkından daha düşük olduğu görülmektedir.

[001] yönünde yönlendirilmiş seramiğin, yönlendirilmemiş seramiğe kıyasla elektrokalik özelliklerinde çok bir değişim içerdiği görülmemektedir. Dokulandırılmış ve dokulandırılmamış seramiklere bakıldığında ΔT ’nin 40-80°C

arasında bir plato oluşturduğu ortak bir özelliğe sahiptir ve bu da relaksör ferroelektrik karakterli elektrokalik malzemelerden beklendiği gibi, geniş bir sıcaklık aralığında bu seramikleri faydalı kılar.

Şekil 4.30'da dokulandırılmış ve dokulandırılmamış numunenin 0-25°C'deki karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te dokusuz seramiğin ve %5BT ile dokulandırılmış seramiğin P_{max} , P_r ve E_c değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.30: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve dokulandırılmamış PMN-PT seramiğinin karşılaştırmalı sıcaklığa bağlı histerezis eğrisi. R dokulandırılmamış seramiği T ise dokulandırılmış seramiği ifade etmektedir.

Tablo 4.4: Dokulandırılmamış PMN-PT seramiğinin P_{max} , P_r ve E_c değerleri.

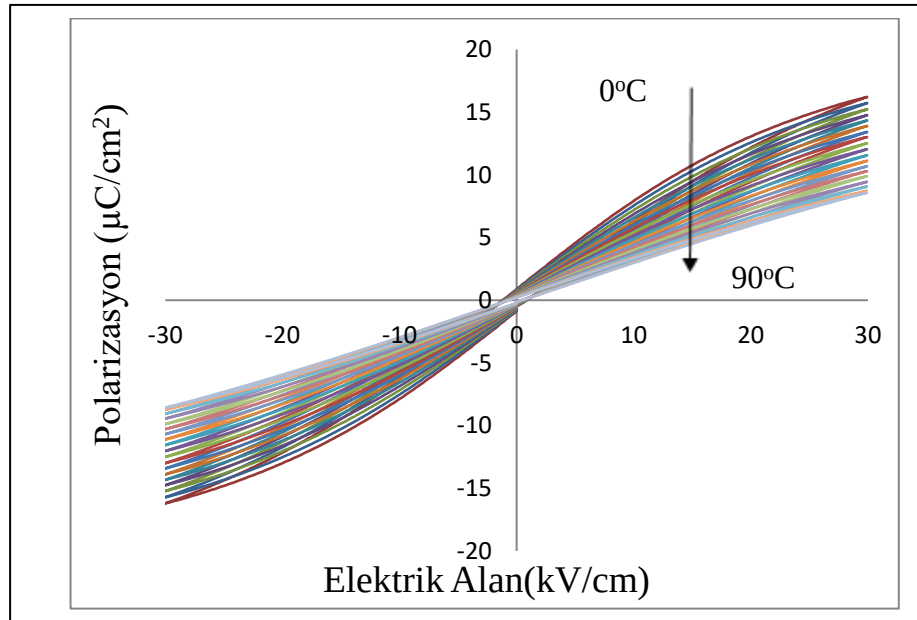
Sıcaklık (°C)	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
0	28.4	11.27	0.91
25	28.32	4.22	0.33

Tablo 4.5: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin $P_{\max}$, P_r ve E_c değerleri.

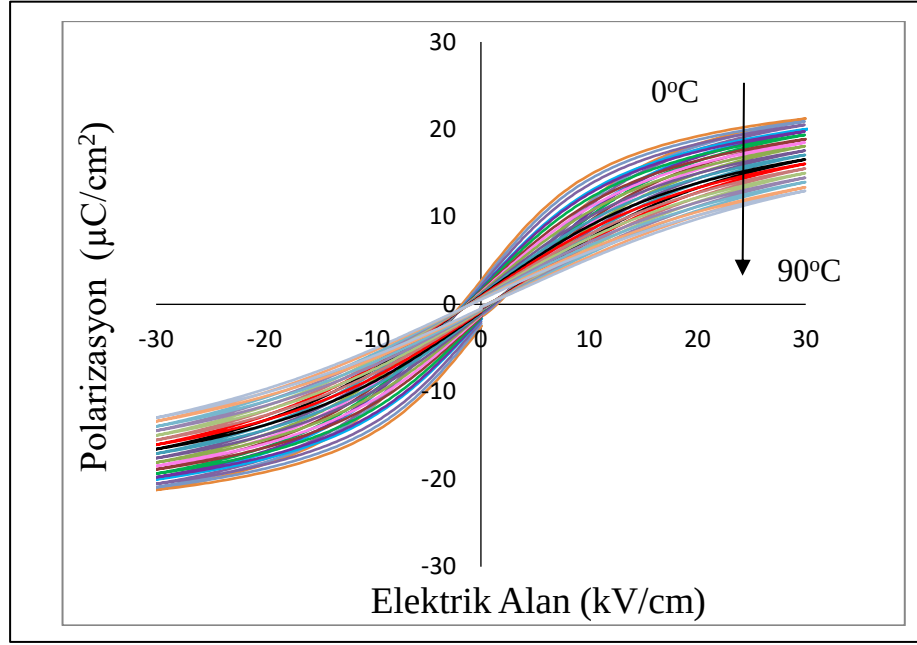
Sıcaklık (°C)	$P_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0	23.94	6.63	3.29
25	22.46	3.96	2.62

Şekil 4.30'daki grafikten ve Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'den yola çıkılarak %5 BT ile dokulandırılmış seramiğin dokulandırılmamış seramiğe nazaran $P_{\max}$, P_r değerleri daha düşükken, E_c değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

1250°C'de 6 saat sinterlenen %5 ST şablon parçacıklar eklenerek dokulandırılan seramiğin 30 kV'de alınan 0-90°C sıcaklık aralığında 30 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçüm sonucu Şekil 4.31'de ve %5 BT şablon parçacıklar eklenerek dokulandırılan seramiğin 0-90°C sıcaklık aralığında 30 kV elektrik alan altında sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçüm sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir. 90°C'den 0°C'ye doğru giderken seramiğin maksimum polarizasyonunun ve kalıcı polarizasyonun azaldığı gözlemlenmiştir.

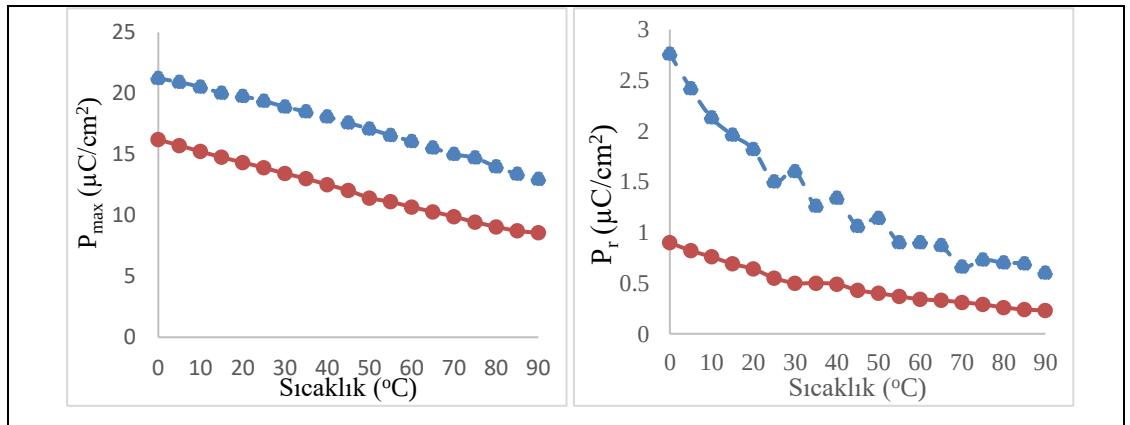


Şekil 4.31: %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C arası ECE ölçüm sonucu.



Şekil 4.32: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin 0-90°C arası ECE ölçüm sonucu.

Şekil 4.33 (a) ve Şekil 4.33 (b)'de BT ile dokulandırılmış ve ST ile dokulandırılmış seramiklerinin 0-90°C aralığındaki P_{max} ve P_r değerlerinin karşılaştırmalı olarak grafiği verilmiştir. Kesikli mavi çizgi BT ile dokulandırılmış seramiği temsil ederken, düz kırmızı çizgi ST ile dokulandırılmış seramiği temsil etmektedir.

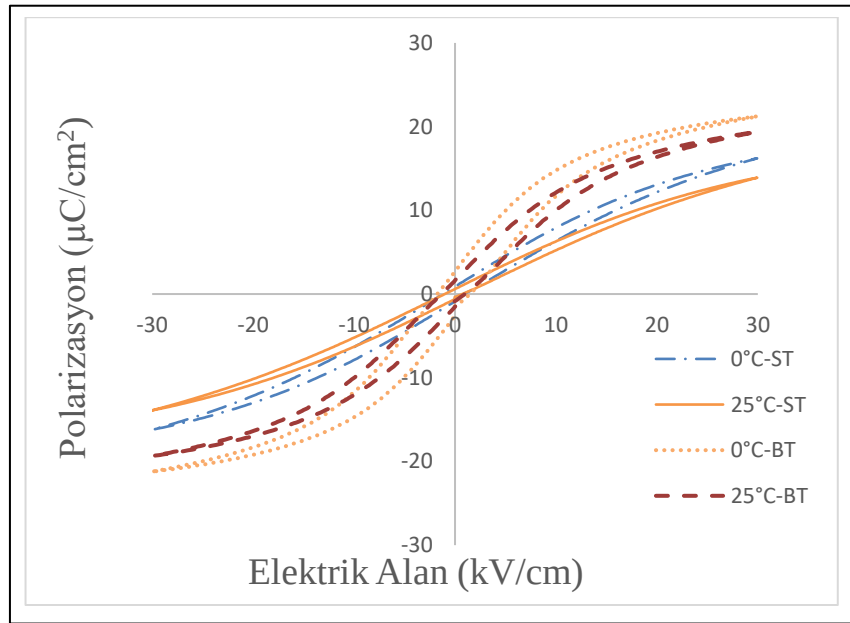


Şekil 4.33: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiklerinin 0-90°C aralığındaki karşılaştırmalı (a) P_{max} ve (b) P_r sonuçları.

Şekil 4.33 (a) ve Şekil 4.33 (b)'den BT ile yönlendirilmiş seramiğin $P_{\max}$ ve P_r değerlerinin ST ile yönlendirilmiş seramiğe nazaran daha yüksek olduğu görülmüştür. ST ile yönlendirilmiş seramiğin Curie sıcaklığının 0°C 'nin altında olduğu Şekil 4.22'de ortaya çıkmıştır. 0°C 'nin üzerinde paralelektrik faza geçiş yaptığı için $P_{\max}$ ve P_r değerlerinin BT ile yönlendirilmiş seramiğe nazaran daha düşük olduğu düşünülmektedir.

%5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin karşılaştırmalı sıcaklığa bağlı histerezis eğrisi Şekil 4.33'de ve bu seramiklerin 0°C ve 25°C 'deki $P_{\max}$, P_r ve E_c sonuçları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de yer almaktadır.

30kV elektrik alan altında alınan sıcaklığa bağlı polarizasyon ölçümünden BT ile dokulandırılmış seramiğin $P_{\max}$, P_r ve E_c değerlerinin daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.34: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış ve %5ST şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin karşılaştırmalı sıcaklığa bağlı histerezis eğrisi.

Tablo 4.6: %5BT şablon parçacık eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin $P_{\max}$, P_r ve E_c değerleri.

Sıcaklık (°C)	$P_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0°C	21.23	2.41	1.5
25°C	19.3	1.94	0.22

Tablo 4.7: %5ST eklenerek dokulandırılmış PMN-PT seramiğinin $P_{\max}$, P_r ve E_c değerleri.

Sıcaklık (°C)	$P_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0°C	16.21	0.8	0.6
25°C	13.9	0.55	0.015

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, kuru pres yöntemiyle üretilmiş ve şerit döküm yöntemiyle BT ve ST şablon parçacıkları eklenerek dokulandırılarak ve dokusuz olarak üretilmiş 0.90 PMN-0.10 PT seramiklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD sonuçlarından anlaşıldığı üzere tüm seramikler saf perovskite faz yapısındadır.

Seramiklerin sıcaklığa ve frekansa bağlı dielektrik sabiti ölçümlerinden yola çıkarak relaksör ferroelektrik özellik gösterdikleri açıktır. Sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm analizlerine bakıldığında dokusuz, şerit döküm yöntemiyle üretilmiş seramiğin ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı olan, Curie sıcaklığının BT ile dokulandırılmış seramiğe kıyasla daha düşük değerde olduğu gözlemlenirken kuru pres yöntemiyle hazırlanmış malzemeye kıyasla daha yüksek değerde olduğu tabloda ifade edilmiştir. Sebebi iki yöntem arasında olabilecek yoğunluk farkı olabilir. ST şablon parçacığı ile dokulandırılmış seramiklerde ise analize sonuçlarına bakılarak Curie sıcaklığının 0°C'nin altında olduğu görülmüştür.

Elektriksel ölçümler incelendiğinde BT şablon parçacığı eklenerek dokulandırılmış seramiklerin histerezis değerlerinin dokusuz seramiğe kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. ST şablon parçacıkları eklenerek dokulandırılmış seramiklerin histerezis eğrisinden yola çıkarak, BT şablon parçacıkları eklenerek dokulandırılmış seramiklere kıyasla P_r ve P_{max} ölçüm bölgesi hala paraelektrik bölgede olduğu için değerlerinin daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir.

Dokusuz ve BT eklenerek dokulandırılmış seramiklerin $P(E,T)$ dolaylı ölçümünden yola çıkarak oluşturulan histerezis eğrileri Eşitlik 2.3 kullanılarak $\Delta T-T_0$ analizleri oluşturulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; BT şablon parçacığı eklenerek dokulandırılmış ve dokusuz seramiklerin ΔT 'sinin geniş bir çalışma aralığında sabit değerlerde olduğu görülmüştür. Elektrokalorik uygulamalarda bu kompozisyon avantajlıdır.

Dokulu PMN-PT seramiklerin 20°C-60 °C sıcaklık aralığında ΔT değeri 0.4-0.5 K civarında iken dokusuz PMN-PT için bu değer 0.6-0.7 aralığındadır. Anizotropi 0.90 PMN-0.10 PT kompozisyonunda ECE açısından büyük bir fark yaratmasada dokulandırmanın PMN-PT için morfortropik faz sınırına yakın kompozisyonlarında özellikle piezoelektrik özelliklerde büyük iyileştirme yarattığı bilinmektedir. Fakat bu

kompozisyonların Curie sıcaklığı ECE açısından uygun olmadığı için relaxor 0.90PMN-0.10PT kompozisyonu EC uygulama açısından daha uygundur.

KAYNAKLAR

- [1] Lu B., Jian X., Lin X., Yao Y., Tao T., Liang B., Luo H., Lu S. G., (2020), “Enhanced Electrocaloric Effect in 0.73 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.27 PbTiO₃ Single Crystals via Direct Measurement”, *Crystals*, 10 (6), 451.
- [2] Fulanović L., Bradeško A., Novak N., Malič B., Bobnar V., (2020), “Relation Between Dielectric Permittivity And Electrocaloric Effect Under High Electric Fields In The Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-Based Ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 127(18), 184102.
- [3] Zhang T. F., Tang X. G., Ge P. Z., Liu Q. X., Jiang Y. P., (2017), “Orientation Related Electrocaloric Effect And Dielectric Phase Transitions Of Relaxor PMN-PT Single Crystals”, *Ceramics International*, 43(18), 16300-16305.
- [4] Chen G., Zhang Y., Chu X. M., Zhao G., Li F., Zhai J., Qianqian R., Li S., (2017), “Large Electrocaloric Effect In La-Doped 0.88 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.12 PbTiO₃ Relaxor Ferroelectric Ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 785-791.
- [5] Fulanović L., Drnovšek S., Uršič H., Vrabelj M., Kuščer D., Makarovič K., Bobnar V., Kutnjak Z., Malič B., (2017), “Multilayer 0.9 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.1 PbTiO₃ Elements For Electrocaloric Cooling”, *Journal of the European Ceramic Society*, 37(2), 599-603.
- [6] Zhong N., Xiang P. H., Sun D. Z., Dong X. L., (2005), “Effect Of Rare Earth Additives On The Microstructure And Dielectric Properties Of 0.67 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.33 PbTiO₃ Ceramics”, *Materials Science and Engineering: B*, 116(2), 140-145.
- [7] Hamad M. A., (2012), “Theoretical Investigations On Electrocaloric Properties Of Relaxor Ferroelectric 0.9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.1PbTiO₃ Thin Film”, *Journal of Computational Electronics*, 11(4), 344-348.
- [8] Palneedi H., Peddigari M., Upadhyay A., Silva J. P., Hwang G. T., Ryu J., (2021), “Lead-Based And Lead-Free Ferroelectric Ceramic Capacitors For Electrical Energy Storage”. In: D. Maurya, A. Pramanick, D. Viehland, Editors, “Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage”, Woodhead Publishing.
- [9] Dang Z. M., (2018), “Dielectric Polymer Materials For High-Density Energy Storage”. In: Z. M. Dang., Editors, “Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage”, William Andrew.
- [10] Sun E., Cao W., (2014), “Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals: Growth, Domain Engineering, Characterization And Applications”, *Progress in materials science*, 65, 124-210.

- [11] Ihlefeld J. F., (2019), "Fundamentals of Ferroelectric and Piezoelectric Properties". In: U. Schroeder, H. Funakuno, Editors, "Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices", Woodhead Publishing.
- [12] Pardo L., Ricote J., Alguero M., Calzada M. L., (1999), "Ferroelectric Materials Based On Lead Titanate". In: H. S. Nalwa, Editors, "Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications", Academic Press.
- [13] Gupta, S. (2021), "Introduction To Ferroelectrics And Related Materials". In: D. Maurya, A. Pramanick, D. Viehland, Editors, "Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage", Woodhead Publishing.
- [14] Li L., Xie L., Pan X., (2019), "Real-Time Studies Of Ferroelectric Domain Switching: A Review", Reports on Progress in Physics, 82 (12), 126502.
- [15] Petrović M., Chellappan V., Ramakrishna S., (2015), "Perovskites: Solar Cells & Engineering Applications–Materials And Device Developments", Solar Energy, 122, 678-699.
- [16] Chen, Y., Zhou, N., & Zhou, H. (2018), "Organic Inorganic Hybrid Perovskite Materials and Devices". In: B. D. Guenther, D.G. Steel, Editors, "Encyclopedia of Modern Optics", Academic Press.
- [17] Spain, E., & Venkatanarayanan, A. (2014), "Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials.", Comprehensive Materials Processing, 5-46.
- [18] Zhang Y., Chen J., Dan H., Maraj M., Peng B., Sun W., (2021), "Energy Storage and Electrocaloric Cooling Performance of Advanced Dielectrics", Molecules, 26(2), 481.
- [19] Yang L., Li X., Allahyarov E., Taylor P. L., Zhang Q. M., Zhu, L., (2013), "Novel Polymer Ferroelectric Behavior Via Crystal Isomorphism And The Nanoconfinement Effect", Polymer, 54(7), 1709-1728.
- [20] Damjanovic D., (2008), "Lead-Based Piezoelectric Materials". In: A. Safari, E.K. Akdoğan, "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Springer.
- [21] Wang F., Wang H., Yang Q., Zhang Z., Yan K., (2021), "Fine-Grained Relaxor Ferroelectric PMN-PT Ceramics Prepared Using Hot-Press Sintering Method", Ceramics International, 47(11), 15005-15009.
- [22] Choi S. W., Shrout T. R., Jang S. J., Bhalla A. S., (1989), "Morphotropic Phase Boundary in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System", Materials Letters, 8(6-7), 253-255.
- [23] Ghasemifard M., Hosseini S. M., Khorrami G. H., (2009), "Synthesis And Structure Of PMN–PT Ceramic Nanopowder Free From Pyrochlore Phase", Ceramics International, 35(7), 2899-2905.

- [24] Dragomir M., Otoničar M., Vrabelj M., Fulanović L., Drnovšek S., Rojac T., Malič B., (2019), “Seeding Effects On The Mechanochemical Synthesis Of 0.9 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.1 PbTiO₃”, Journal of the European Ceramic Society, 39(5), 1837-1845.
- [25] Mensur-Alkoy E., Okatan M. B., Aydin E., Kilic Y., Misirlioglu I. B., Alkoy S. (2020), “Effect Of Texture On The Electrical And Electrocaloric Properties Of 0.90 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.10 Pbtio₃ Relaxor Ceramics”, Journal of Applied Physics, 128(8), 084102.
- [26] Jabbari M., Bulatova R., Tok A. I. Y., Bahl C. R. H., Mitsoulis E., Hattel J. H., (2016), “Ceramic Tape Casting: A Review Of Current Methods And Trends With Emphasis On Rheological Behaviour And Flow Analysis”, Materials Science and Engineering: B, 212, 39-61.
- [27] Mistler R. E., Twiname E. R., (2000), “Introduction and History”, “Tape casting: theory and practice”, American Ceramic Society.
- [28] Nishihora R. K., Rachadel P. L., Quadri M. G. N., Hotza D., (2018), “Manufacturing Porous Ceramic Materials By Tape Casting-A Review”, Journal of the European Ceramic Society, 38(4), 988-1001.
- [29] Shi J., Han D., Li Z., Yang L., Lu S. G., Zhong Z., Chen J., zhang Q.M., Qian X., (2019), “Electrocaloric Cooling Materials And Devices For Zero-Global-Warming-Potential, High-Efficiency Refrigeration”, Joule, 3(5), 1200-1225.
- [30] Grünebohm A., Ma Y. B., Marathe M., Xu, B. X., Albe K., Kalcher C., Meyer K. C., Shvartsman V. V., Lupascu D. C., Ederer C., (2018), “Origins Of The Inverse Electrocaloric Effect”, Energy Technology, 6(8), 1491-1511.
- [31] Yu Y., Du H., Yang Z., Jin L., Qu S., (2020), “Electrocaloric Effect of Lead-free Bulk Ceramics: Current Status and Challenges”, Journal of Inorganic Materials”, 35.6: 633-646.
- [32] Yu Y., Du H., Yang Z., Jin L., Qu S., (2020), “Electrocaloric Effect Of Lead-Free Bulk Ceramics: Current Status And Challenges”, Journal of Inorganic Materials, 35(6), 633-646.
- [33] Ismail M., Yebiyo M., Chaer I., (2021), “A Review of Recent Advances in Emerging Alternative Heating and Cooling Technologies”, Energies, 14(2), 502.
- [34] Greco A., Aprea C., Maiorino A., Masselli C., (2019), “A Review Of The State Of The Art Of Solid-State Caloric Cooling Processes At Room-Temperature Before 2019”, International Journal of Refrigeration, 106, 66-88.

- [35] Plaznik U., Kitanovski A., Rožič B., Malič B., Uršič H., Drnovšek S., Cilenšek J., Vrabelj M., Poredoš A., Kutnjak Z., (2015), “Bulk Relaxor Ferroelectric Ceramics As A Working Body For An Electrocaloric Cooling Device”, *Applied Physics Letters*, 106(4), 043903.
- [36] Kutnjak Z., Rožič B., Pirc R., (1999), “Electrocaloric Effect: Theory, Measurements and Applications”, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, 1-19.
- [37] Pal S., Biswas P. P., Rath M., Rao M. R., Miryala M., Murakami M., Murugavel P., (2020), “Large Electrocaloric Effect and Energy Storage Performance of Site-engineered Lead-free $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{xTiO}_3$ Ferroelectric Oxides”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(4), 045302.
- [38] Moya X., Mathur N. D., (2020), “Caloric Materials for Cooling and Heating”, *Science*, 370(6518), 797-803.
- [39] Berksoy-Yavuz A., Mensur-Alkoy E., (2018), “Enhanced Soft Character of Crystallographically Textured Mn-Doped Binary $0.675 [\text{Pb}(\text{Mg} \frac{1}{3} \text{Nb} \frac{2}{3}) \text{O}_3] - 0.325 [\text{PbTiO}_3]$ Ceramics”, *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6557-6566.
- [40] Moetakef P., Nemati Z. A., (2008), “Synthesis of Pyrochlore Free PMN–PZT ceramics via a Seeding Method”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 141(2), 463-470.
- [41] Kimura T., (2008), “Processing Of Textured Piezoelectric And Dielectric Perovskite-Structured Ceramics By The Reactive-Templated Grain Growth Method”. In: Z. G. Ye, Editor, “Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials”, Woodhead Publishing.
- [42] Nelson S., (2015), “Theory and Fundamental Processes”, “Dielectric Properties of Agricultural Materials and Their Applications”, Academic Press.
- [43] Poplavko Y. M., (2018), “Dielectrics”. In: K. D. Santos, K. Chan, Editors, “Electronic Materials: Principles and Applied Science”, Elsevier.
- [44] Chen J., Fan H., Ke S., Chen X., Yang C., Fang P., (2009), “Relaxor Behavior and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate–lead Titanate Thick Films Prepared by Electrophoresis Deposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (1-2), 853-857.
- [45] Wang X., Wu J., Dkhil B., Zhao C., Li T., Li W., Lou X., (2017), “Large Electrocaloric Strength and Broad Electrocaloric Temperature Span in Lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ Ceramics”, *Rsc Advances*, 7(10), 5813-5820.

ÖZGEÇMİŞ

2009 yılında başladığı lise eğitimini 2013 yılında bitirdi. Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazanıp 2018 yılında bu bölümden mezun oldu. 2019 yılında Gebze teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2019-2020 yılları arasında AFOSR'un desteklediği Prof.Dr.Ebru Menşur Alkoy yürütücülüğünde FA9550-18-1-0450 nolu proje kapsamında yüksek lisans bursiyeri olarak görev aldı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Mensur-Alkoy, E., Okatan, M. B., Aydin, E., Kilic, Y., Misirlioglu, I. B., Alkoy, S. (2020), “Effect of texture on the electrical and electrocaloric properties of 0.90 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃–0.10 PbTiO₃ relaxor ceramics”, Journal of Applied Physics, 128(8), 084102.