

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ESASLI ELEKTROSERAMİK
TOZLARIN SENTEZLENMESİ,
SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

Erdem AKÇA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ESASLI ELEKTROSERAMİK
TOZLARIN SENTEZLENMESİ,
SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

Erdem AKÇA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Cihangir DURAN

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/12/2009 tarih ve 2009/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/01/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem Akça'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Cihangir DURAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KURŞUN ESASLI ELEKTROSERAMİK TOZLARIN SENTEZLENMESİ, SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

YAZAR ADI : ERDEM AKÇA

Kurşun esaslı ferroelektrik seramikler üstün elektromekanik özellikler sergilerler. İyi özelliklerin birlikte yüksek Curie sıcaklığına (T_c) sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi üzerine artan bir ilgi vardır. Bu çalışmada, hem yüksek Curie sıcaklığını (T_c) yükseltmek hem de sinterleme sıcaklığını düşürmek, aynı zamanda iyi elektromekanik özellikler elde edebilmek için yeni bir kompozisyon olan $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PYbN-PT) sisteminin araştırılması amaçlanmıştır. Farklı PMN/PYbN mol oranları kullanılarak ((25-75), (50/50) ve (75/25)), PMN-xPT ($x=26$ ve 32.5) ve PYb-50PT toz karışımları $950-1200^\circ C$ 'de 4'er saat sinterlenerek $0.535[0.25PMN-0.75PYbN]-0.465PT$ (R-25), $0.575[0.5PMN-0.5PYbN]-0.425PT$ (R-50), $0.621[0.75PMN-0.25PYbN]-0.379PT$ (R-75T) ve $0.66[0.75PMN-0.25PYbN]-0.34PT$ (R-75R) kompozisyonları üretilmiştir. PMN-xPT ve PYbN-50PT ara bileşikleri columbite yöntem ile kalsine edilmiştir. Numuneler 80 MPa soğuk izostatik press (CIP) ile şekillendirilmiştir. Yoğun ($> \%95$) ve tamamıyla perovskit faza sahip elektroseramikler $1000^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenerek üretilmiştir. Bunun yanında, PMN-xPT sistemine eklenen PYbN-50PT kompozisyonun miktarının artmasıyla birlikte, Curie sıcaklığı $186^\circ C$ 'den $336^\circ C$ 'ye kadar çarpıcı bir şekilde yükselmiş ve dielektrik pikler Curie sıcaklığı civarında daha geniş faz geçiş aralığı ve yayılım (dispersion) sergilemişlerdir. Curie sıcaklıkları R-75T, R-75R, R-50, R-25 üçlü sistemleri için sırasıyla 220, 242, 282 ve $336^\circ C$ olarak ölçülmüştür. Bu üçlü sistemler kullanılarak üstün özellikler sergileyen uygulamaların üretimi için değerlendirilebilir çünkü, PMN-xPT sistemine eklenen PYbN-50PT sayesinde ferroelektrik özellikler bozulmaksızın, hem Curie sıcaklığı yükselmiş hem de sinterleme sıcaklığı düşmüştür. Bu sistemler kullanılarak daha yüksek sıcaklıklarda piezoelektrik ile dielektrik özelliklerini koruyan ferroelektrik cihazlar tasarlanabilir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: POWDER SYNTHESIS, FABRICATION AND CHARACTERIZATIONS OF LEAD-BASED ELECTROCERAMICS

AUTHOR : ERDEM AKÇA

Lead-based ferroelectric (FE) ceramics exhibit superior electromechanical properties; therefore, there has been an increased focus on developing new lead-based FE materials with high Curie temperature (T_c) and enhanced electrical properties. The aim of this study was to investigate new compositions in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – PbTiO_3 (PMN–PYbN–PT) system to enhance the electromechanical properties while increasing the T_c and lowering the sintering temperature. 0.535[0.25PMN-0.75PYbN]-0.465PT (R-25), 0.575[0.5PMN–0.5PYbN]-0.425PT (R-50), 0.621[0.75PMN-0.25PYbN]-0.379PT (R-75T) and 0.66[0.75PMN-0.25PYbN]-0.34PT (R-75R) compositions, which were designed by using PMN/PYbN mole ratio ((25/75), (50/50) and (25/75), were prepared by reactive sintering PMN-xPT (x=26 and 32.5) and PYb-50PT powder mixtures between 950–1200°C for 4 h. PMN-xPT and PYbN-50PT powders were prepared via the columbite method. Samples were prepared by cold isostatic pressing at 80 MPa. Dense (> 95%) and fully perovskite ceramics were fabricated near 1000°C for 4 hours without degradation in the electrical properties. Furthermore, Curie temperature (T_c) increased dramatically from 186 to 336°C and dielectric peaks exhibited more diffuse phase transition and more dispersion near T_c with increasing amount of PYbN-50PT, which were added to PMN-xPT. The Curie temperatures were measured for R-75T, R-75R, R-50, R-25 as 220, 242, 282 and 336°C, respectively. It is proposed that this ternary system can be tailored for various applications. Because the addition of PYbN-50PT to the PMN-xPT decreased sintering temperature and increased the Curie temperature without degrading the ferroelectric properties, which is suitable for ferroelectric devices with good piezoelectric and dielectric properties at high temperature.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, maddi-manevi yardımlarını benden esirgemeyip akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan ve böylece gelecekteki akademik hayatım hususunda daha net düşünmemi sağlayıp ilerleyeceğim yol konusunda beni aydınlatan, dahası okul dışındaki yaşamımda da ne zaman ihtiyacım olsa her zaman yanımda olan, birlikte çalışmaktan kıvanç duyduğum saygıdeğer danışmanım ve değerli büyüğüm Doç. Dr. Cihangir DURAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerek derslerde verdikleri teorik bilgiler gerek çalışmalarım sırasında paylaştıkları pratik bilgilerden dolayı, G.Y.T.E. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektronik Malzemeler Laboratuvarı hocalarına teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar, ofis ve okuldaki sevgili arkadaşlarım Ali Özer, Cem Göl, Sinan Dursun, Ezgi Demiralp, Derya Akalp, Dilek Teker, M. Yunus Kaya, Can P. Sağ, Ayşe Berksoy, Mehmet Konyar, Özlem Bahadır, Burcu Genç, Serkan Tekdaş, Mehmet Dinçer, Emre Tekel, İstek Erdağ, Cem Öztürk, İdil Ayan, Salih Durdu, S. Levent Aktuğ ile bir çok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla sayın Adem Şen'e ve ismini burada yazamadığım okul içindeki ve dışındaki diğer bütün arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

En özel teşekkürlerimi ise, benim bugünlere gelmemde en büyük payı olan sevgili anne ve babam Ferizan ve Ahmet AKÇA başta olmak üzere diğer bütün aile fertlerine sunuyorum. Kendimi yaptığım işlere kaptırıp, onları ihmal etsem de, maddi-manevi desteklerinin yanı sıra dualarını hiç bir zaman benden esirgemeyen sevgili anne-baba, kardeşlerim ile beni her halimle seven, bana katlanan, hayatıma renk katan bütün herkese minnettarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bakış	1
1.2. Elektroseramikler	1
1.3. Seramiklerde Dielektrik Davranış	2
1.3.1. Dielektrik Sabit ve Kutuplanma Arasındaki İlişki	2
1.3.2. Polarizasyon (Kutuplanma) Mekanizmaları	6
1.3.3. Kutuplanmanın Frekansa Bağımlılığı	9
1.4. Piezoelektrik Özellik	11
1.4.1. Perovskit Yapı	14
1.4.2. Piezoelektrik Etki Kavramı	15
1.4.3. Piezoelektrik Parametreler	17

1.5. Ferroelektrik Özellikler	22
1.5.1. Kristal Simetrisi	22
1.5.2. Kendiliğinden Kutuplanma	25
1.5.3. Ferroelektrik Domainler ve Dielektrik Histerisiz Döngüsü	26
1.5.4. Faz Dönüşümü ve Curie Sıcaklığının Etkisi	33
1.6 . Kurşun Bazlı Seramikler ve Özellikleri	36
1.6.1. Protatip Ferroelektrik Kurşun Esaslı Katı Çözelti Sistemi: Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT)	36
1.6.2. Kurşun Magnezyum Niobat $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) Relaksör Ferroelektrik Sistemi	40
1.6.3 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ [(1-x)PMN-PT] Katı Çözelti Sistemi	44
1.6.4. $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ [(1-x)PYbN-PT] Katı Çözelti Sistemi	46
2. ÇALIŞMANIN AMACI	48
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
3.1. Kullanılan Hammaddeler	49
3.2. Numune Üretim Süreçleri	49
3.2.1. Toz Hazırlama Yöntemi	50
3.2.2. Bileşimlerin Sinterleme Öncesi Şekillendirilmesi	51
3.2.3. Sinterleme Yöntemi	51
3.2.4. Sinterleme Sonrası Yüzey İşlemleri ve Elektrotlama	52
3.2.5. Faz Oluşumun İncelenmesi	52
3.2.6. Yoğunluk ve Ağırlık Kayıplarının Tayini	53
3.3. Elektriksel Karakterizasyon	54
3.3.1. Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesi	54
3.3.2. P-E Histerisiz Döngüsü Grafiklerinin Eldesi	54
3.3.3. Kutuplama	54
3.3.4. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümü	55

3.4. Tozların Sentezlenmesi	55
3.4.1. (1-x)PMN-xPT (PMNTx) Tozların Sentezlenmesi ..	55
3.4.2. (1-x)PYbN-xPT (PYbNT) Tozunun Sentezlenmesi	57
3.5. Numunelerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi	58
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	62
4.1. Sentezlenen Tozların Karakterizasyonu	62
4.1.1. $MgNb_2O_6$ (MN) Tozunun X-Işını Kırınımı Sonuçları	62
4.1.2. PMN-xPT Tozlarının X-Işını Kırınımı Sonuçları	63
4.1.3. $YbNbO_4$ (YbN) Tozunun X-Işını Kırınımı Sonuçları	64
4.1.4. $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PYbN) ve PYbNT Tozlarının Kırınım Sonuçları	64
4.2. Sinterlenen Seramiklerin Karakterizasyonu .	66
4.2.1. R-25 Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları	66
4.2.2. R-50 Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları	70
4.2.3. R-75T Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları	73
4.2.4. R-75R Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları	75
4.3. Elektrik Ölçüm Sonuçları	80
4.3.1. R-25 Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	81
4.3.2. R-50 Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	82
4.3.3. R-75T Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	83
4.3.4. R-75R Sistemine ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	84
4.3.5. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerin Polarizasyon Ölçümlerinden Çıkan Sonuçların Yorumları	85
4.3.6. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerin Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}), Dielektrik Sabit (K) ve Dielektrik Kayıp (Tan δ) Sonuçları	89
4.3.7. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerin Sahip Olduğu Dielektrik Özelliklerin Sıcaklığa Göre Değişimi	93

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	110
5.1. Genel Sonuçlar	110
5.2. Öneriler	111
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	122

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C	Derece Santigrat
°C/dk	Derece Santigrat/dakika
θ	Theta
ϵ_0	Vakumun Geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ϵ_r	Malzeme geçirgenliği (F/m)
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Mikrokulomb/santimetrekare
MPa	Mega Paskal
N/m^2	Newton/metrekare
mm	Milimetre
gr	Gram
pC	Piko Kulomb
Hz	Hertz
kHz	kilohertz
F/m	Farad/metre
K	Dielektrik sabit (F/m)
C	Kapasitans
kV/cm	Kilovolt/santimetre
X	Gerilim
F	Kuvvet
A	Alan
CIP	Soğuk İzostatik Pres
YbN	YbNbO_4
MN	MgNb_2O_6
PZT	$(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$
PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PMNT	$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PYbN	$\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PYbNT	$(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PT	PbTiO_3

R-25	0.535[0.25PMN-0.75PYbN]-0.465PT
R-50	0.575[0.5PMN-0.5PYbN]-0.425PT
R-75T	0.621[0.75PMN-0.25PYbN]-0.379PT
R-75R	0.66[0.75PMN-0.25PYbN]-0.34PT
t	Tolerans Faktörü
Δx	Elektronegatiflik Farkı
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
T	Tetragonal
R	Rombohedral
T_C	Curie Sıcaklığı
d_{ij}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı
f_r	Rezonans frekansı (Hz)
f_a	Anti rezonans frekansı (Hz)
Z_m	Rezonanstaki impedans (Ω)
k_{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
s_j	Gerinme
E_i	Elektrik Alan
Q_m	Mekanik Kalite Faktörü
Z	Rezonanstaki İmpedans
P_r	Kalıntı Polarizasyon
P_s	Doyum Polarizasyonu
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan (Coercive Field)
k_p	Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı
d_{33}	Piezoelektrik yük katsayısı (pC/N)
T_{max}	Faz Dönüşüm Sıcaklığı
K_{max}	Maksimum Dielektrik Sabit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) Paralel plaka alanı A ve plakalar arası mesafesi d olan kapasitör voltaj kaynağına bağlanmıştır, (b) Paralel plaklar arasına bir dielektrik malzeme yerleştirilip (a)'daki ile aynı şekilde hazırlanmıştır	3
1.2. Fonksiyonel olarak Q'nun uygulanan voltaja olan bağımlılığı. Eğrinin eğimi malzemenin dielektrik katsayısıyla alakalıdır	4
1.3. Dipol moment oluşumu	7
1.4. Mevcut kutuplanma mekanizmaları	9
1.5. Kompleks bir katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizması	10
1.6. (a) Kutuplanmamış malzeme, (b) Düz piezoelektrik etki; (c) Ters piezoelektrik etki; kutuplama yönüyle zıt uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen kısalma, (d) Ters piezoelektrik etki; kutuplama yönüyle aynı uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen uzama	11
1.7. Mekanik gerinimin elektrik alana göre değişimi (a) elektrositriktiflik, (b) ideal piezoelektriklik, (c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektrik ve piezoelektriklik	13
1.8. Rombohedral $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ kafesinde [111] yönünde indüklenmiş kovalent bağlı Pb-O ve Ti-O yerel dipol momentler	13
1.9. Perovskit kristal yapısı. Oktahedronun merkezinde birkaç katyon yerleşebilen basit kübik kafes yapısı. (a) atomik model, (b) polihedron	14
1.10. Simetri merkezi olmayan kristallerdeki mekanik, elektriksel ve ısı özelliklerinin arasındaki ilişkiyi gösteren Heckmann diyagramı	15

- 1.11.** Kutuplu piezoelektrik malzemedeki yöne bağlı özelliklerin notasyonu ve alt semboller 20
- 1.12.** Rezonans frekansı ölçümü için eşdeğer devreye ait tipik bir impedans eğrisi 21
- 1.13.** (a) Gerilimsiz simetri merkezli kristal, (b) üzerine gerilim uygulanmış kristal (c) gerilimsiz simetri merkezli olmayan kristal; örneğin piezoelektrik (d) gerilim uygulanmış kristalde bir kutuplanma meydana gelir, (e) gerilimsiz polar kristal, örneğin bir ferroelektrik, (f) gerilimli ferroelektrik kristal 24
- 1.14.** BaTiO₃ kristal yapısındaki kendiliğinden kutuplanma 26
- 1.15.** Tipik ferroelektrik histerisiz döngüsü 28
- 1.16.** (a) Kare ve (b) oval tipteki histerisiz döngüleri, (c) rochelle tuz'unun sıcaklığa olan bağımlılığı. $T_c=24^\circ\text{C}$ (a), $T=19^\circ\text{C} < T_c$ (b), ve $T=42^\circ\text{C} > T_c$ 28
- 1.17.** Domainlerin şematik gösterimi: (a) 180° 'lik iki domaindeki iyonik yer değişimi, (b) farklı boyuttaki birkaç tane 180° 'lik domainin gösterdiği domain yapısı, (c) 180° ve 90° 'lik domain duvarları, (d) duvar kalınlığı 0.2-0.3 nm 180° 'lik domainler, (e) c ve a doğrultularındaki domainlerin karışımı (a c'ye diktir) 30
- 1.18.** Elektrik alan altında ferroelektrik domainlerin gelişimi 33
- 1.19.** (a) BaTiO₃ polimorflarının sergilediği kutuplanma doğrultuları, (b) BaTiO₃ [100] projeksiyonunda gösterdiği iyonik yer değişimi 34
- 1.20.** (a) BaTiO₃ tek kristalinin, a ve c eksenleri yönlerindeki göreceli dielektrik sabitindeki değişim, (b) polikristal BaTiO₃ için doyum noktasındaki kutuplanmanın sıcaklığa olan bağımlılığı 35

1.21.	PZT katı çözültisi faz diyagramı	37
1.22.	Rydberg iyonun şematik gösterimi	38
1.23.	PZT seramiğine k_p ve ϵ_r değerlerinin bileşime göre değişimi	38
1.24.	(a) Hareket alanı kısıtlı olan düzenli yapı, (b) hareket alanı daha büyük olan düzensiz yapı	41
1.25.	$A(B_{I1/2} B_{II1/2})O_3$ tipindeki kristale ait bileşim değişiminin bilgisayar benzetimi	42
1.26.	PMN'nin değişik frekanslarda ölçülmüş geçirgenlik ve kayıp değerlerinin sıcaklığa göre değişimi (1) 0.4, (2) 1, (3) 45, (4) 450, (5) 500, (6) 4500 kHz	43
1.27.	Çok potansiyelli kuyu modelleri: (a) skanavi tipi ve (b) ferroelektrik relaksörler	44
1.28.	PMN-PT sistemine ait faz diyagramı. C: Kübik, R: Rombohedral, T: Tetragonal ve M: Monoklinik	45
3.1.	Toz sentezi, numune üretimi ve karakterizasyonları gösteren akım şeması	50
3.2.	PMN-PYbN-PT sistemine ait üçlü faz diyagramı	61
4.1.	1150 ⁰ C / 4 saat kalsine edilmiş MN tozuna ait X-ışınları kırınım desenleri	62
4.2.	875 ⁰ C/ 3 saat kalsine edilmiş (a) PMNT32.5 ve (b) PMNT26 tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ C {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları	63

- 4.3.** 1200⁰C / 4 saat kalsine edilmiş YbN tozuna ait X-ışınları kırınım desenleri 64
- 4.4.** (a) 800⁰C / 2 saat kalsine edilmiş PT, (b) 900⁰C / 2 saat kalsine edilmiş PYbN, (c) 875⁰C / 3 saat kalsine edilmiş PYbNT tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları 65
- 4.5.** (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰c / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-25 kompozisyonuna ait x-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) pyroklor faz 67
- 4.6.** R-25 seresinde sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk , % Perovskit oranı ve % Ağırlık kaybı değişimleri 69
- 4.7.** (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C/ 4 saat, (g) 1200⁰C/ 4 saat sinterlenmiş R-50 kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları.(*) pyroklor faz 71
- 4.8.** R-50 seresinde sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri 72
- 4.9.** (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-75T kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) pyroklor faz 74
- 4.10.** R-75T seresinde sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana geleni % Görelî yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri 75

- 4.11.** (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-75R kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^0$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) pyroklor faz 76
- 4.12.** R-75R seresinde sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana gelen % Göreli yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri 77
- 4.13.** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-25 seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri 81
- 4.14.** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-50 seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri 82
- 4.15.** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-75T seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri 84
- 4.16.** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-75R seramiklerinin dielektrik histeris döngüleri 85
- 4.17.** R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin P_r ve E_c değerlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi 86
- 4.18.** 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramikleri ile 1200⁰C’de 6 saat sinterlenmiş PMNT32.5 seramiklerine ait dielektrik histerisiz döngüleri 89
- 4.19.** R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerin 1 kHz ve oda sıcaklığında ölçülmüş dielektrik sabiti ve $\tan \delta$ değerlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi 90
- 4.20.** R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin oda sıcaklığında ölçülmüş olan piezoelektrik yük katsayısı değerlerinin (d_{33}) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi 92

- 4.21.** 1200°C’de 6 saat sinterlenmiş 20 kV/cm elektrik alan altında kutuplanmış PMNT32.5 seramiğinin, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve dielektrik kaybın sıcaklığa bağlı olarak değişimi 94
- 4.22.** 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25 seramiğinin 30 ile 450⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 96
- 4.23.** 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-50 seramiğinin 30 ile 400⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 98
- 4.24.** 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-75T seramiğinin 30 ile 350⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 100
- 4.25.** 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-75R seramiğinin 30 ile 400⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 101
- 4.26.** 1200⁰C’de 6 saat sinterlenmiş PMNT32.5 ile 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte değişen 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve T_c değerlerinin karşılaştırılması 103
- 4.27.** ($K_{\max}/K$) vs ($T-T_{\max}$)^γ grafiğinin PMNT32.5, R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin kompozisyona bağlı olarak değişimi ve yayınma sabiti (γ) ve yayınmanın derecesi (C/K_{max}) 106
- 4.28.** PMNT32.5, R-25, R-50, R75T ve R-75R seramiklerinin içerdikleri PYbN mol oranına göre T_c'lerinde meydana gelen değişimi 108

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Malzeme özellikleri belirlenebilmesi için gerekli geometri örnekleri	20
1.2. Kristallerin simetri merkezi ve kutuplanabilirliklerine göre kristalografik sınıflandırması	23
3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler	49
3.2. Ara bileşiklerin isimlendirilmeleri, sentezlenmez sırasında kullanılan hammaddeler, oluşan kompozisyonlar ve kalsinasyon koşulları	56
3.3. Üretilen asıl numunelerin isimlendirmeleri ile kullanılan başlangıç ve oluşan asıl kompozisyonları	59
4.1. R-25, R-50, R-75T ve R-75R üçlü sistemlerinin B konumunlarında bulunan iyonların teorik olarak hesaplanmış % oranları	80

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Seramik malzemeler, metal ve ametal (metal olmayan) elementlerin birbirine birinci derece iyonik ve/veya kovalent bağıyla bağlandığı inorganik malzemelerdir. Keramik malzemelerin kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir. Keramik malzemelerin özellikleri atomlar arası bağlarına göre değişir. Genel olarak düşük tokluk ve süneklikte olup sert ve kırılganlardır. Keramikler, iletim elektronları olmadığından, elektrik ve ısıyı iyi yalıtır. Güçlü atom bağları nedeniyle çok ağır ortamlarda bile kimyasal olarak kararlıdır ve yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Bu özellikleri seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılar. Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler genellikle iki grupta toplanır: geleneksel seramikler ve mühendislik (teknik) seramikler. Geleneksel seramikler üç temel bileşenden oluşur: kil, silika ve feldispat. Geleneksel seramiklere örnek olarak, yapı endüstrisinde kullanılan tuğla, fayans ve elektriksel endüstrisinde kullanılan elektro porselenleri gösterebiliriz. Mühendislik seramikleri saf veya safa çok yakın olan, oksitli, karburlu ve nitrürlü bileşiklerden oluşur [Smith W. F., 1996].

Yüksek teknoloji mühendislik seramikleri, yüksek mekanik, elektriksel, optik özellikler ile yüksek korozyon/oksidasyon direnci gibi özellikleri sayesinde elektronik, bilgisayar, iletişim, nükleer enerji endüstrisi, yapı sektörü ve uzay gibi alanlarda oldukça geniş bir uygulama alanı bulurlar [Kingery W.D. et al., 1960].

1.2. Elektroseramikler

Seramik malzemeler pek çok elektrik ve elektronik uygulamada yer almaktadır. Pek çok çeşit seramik, düşük ve yüksek gerilim elektrik akımında yalıtkan olarak kullanılır. Keramik malzemelerdeki iyonik ve kovalent bağ, elektron ve iyon hareketliliğini kısıtlar ve dolayısıyla bu malzemelerin iyi bir elektrik yalıtkanı olmalarını sağlar. Bu bağlar seramik malzemelerin çoğunu dayanıklı fakat kırılgan yapar. Elektrik ve elektronik seramiklerin kimyasal bileşimleri ve mikro yapısı tuğla

ve fayans gibi yapı seramiklerinden çok daha titizlikle kontrol edilmelidir. Seramik malzemeler özellikle küçüklüğün istendiği yerlerdeki kapasitör gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Piezoelektrik seramik diye adlandırılan bir grup seramik, zayıf basınç sinyallerini elektrik sinyaline çevirebilmekte ve tersini yapabilmektedir. Bunun yanında elektro-porselen, yarı iletken, elektrik kutuplu seramikler olarak kullanılırlar [Smith W. F., 1996].

1.3. Seramiklerde Dielektrik Davranış

Dielektrik olgusu, elektriksel yalıtkan olarak tanımlanır. Dielektrik davranış seramikler ve polimerle ilgili bir özellik iken metallerde böyle bir davranışın söz konusu olmamasıdır. Bütün malzemeler elektron ve proton gibi elektriksel olarak yüklü parçacıklar içerir; örneğin seramikler yüklü iyonlar içerir. Dielektriklerde, yükler sınırlı hareket kabiliyetine sahiptirler ve ancak yeterli enerjiye sahip olup kendi eylemsizliklerinin üstesinden geldikleri zaman hareket edebilirler. Bir yalıtkan yük aldığı zaman bu yükü içindeki belirli bir yerel bölgeye hapseder. Diğer yandan bir iletken, yükün serbestçe hareket edip malzemenin içinde yeniden yerleşmesine izin verir. Yani iletken ve iletken olamayan arasındaki fark, yükün malzeme içindeki bağıl hareketliliğinden kaynaklanmaktadır [Carter C. B. ve Norton M.G., 2007].

1.3.1. Dielektrik Sabit ve Kutuplanma Arasındaki İlişki

Dielektrik, iletken olmayan ve yalıtkan terimleri çoğunlukla birbiri yerine kullanılmasına rağmen genel olarak dielektrikler sadece elektriksel olarak yalıtkan değil aynı zamanda yüksek dielektrik sabite (K) sahiptirler. Dielektrik sabit malzemeler için önemli bir özelliktir ve malzemenin bir elektrik alana maruz kaldığında yükleri depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Beklenildiği üzere dielektrik sabit direk olarak kutuplanma ile ilişkilidir [Carter C. B. ve Norton M.G.,2007].

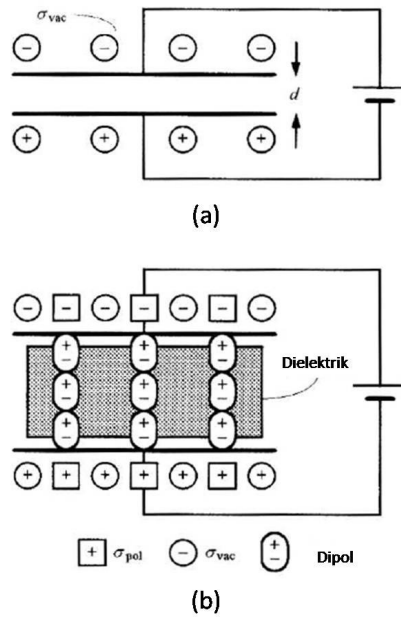
Dielektrik sabit ve kutuplanma arasındaki ilişkiyi, basit paralel plaka kapasitöründen yola çıkarak bir Eşitlikle açıklayabiliriz. Şekil 1.1 (a)'da gösterildiği gibi, A alana sahip iki metal plaka ile ayrıldığını ve aralarında d mesafesi kadar vakum olduğunu farz edelim. Bu iki metal yüzey basit bir elektrik akımına

bağlanması, kapalı akım sistemde geçici olarak elektrik akımının yükselip hızla sıfıra düşmesine neden olacaktır [Barsoum M.W., 2003]. Değişik voltajlarda tekrarlanan deneyler neticesinde Şekil 1.2'deki Q-V lineer ilişki ortaya koyulmuştur. Diğer bir deyişle daha çok bilinen (1.1) deki Eşitlik elde edilmiştir.

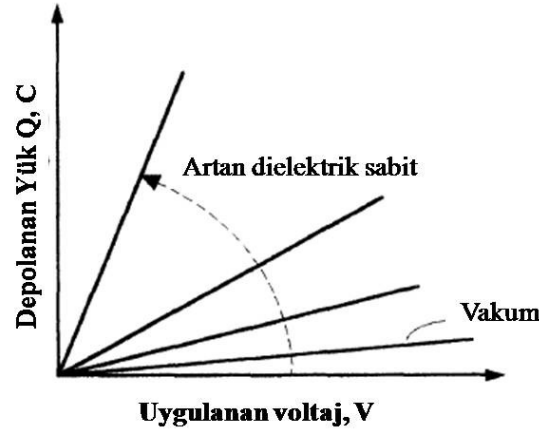
$$Q=C \cdot V \quad (1.1)$$

Q: depolanan yük, C: vakumdaki paralel plakalar kapasitans, V: uygulanan voltaj

Eğer bir dielektrik (katı, sıvı veya gaz) kapasitörün plakaları arasına yerleştirilirse Şekil 1.1 (b) ve daha önceden bahsedildiği gibi deney tekrarlanırsa, akım dış devreden geçer ve kapasitörün plakalarında depolanır ve zamanla artar. Farklı voltajlarda ve kapasitördeki toplam yükün uygulanan voltaja göre grafiği çizilince, yine lineer ama vakumlu sisteme göre daha dik bir eğim elde edilir [Barsoum M.W., 2003].



Şekil 1.1. (a) Paralel plaka alanı A ve plakalar arası mesafesi d olan kapasitör voltaj kaynağına bağlanmıştır, (b) Paralel plakalar arasına bir dielektrik malzeme yerleştirilip (a)'daki ile aynı şekilde hazırlanmıştır [Barsoum M.W., 2003]



Şekil 1.2. Fonksiyonel olarak Q'nun uygulanan voltaja olan bağımlılığı. Eğrinin eğimi malzemenin dielektrik katsayısıyla alakalıdır [Barsoum M.W., 2003]

Şekil 1.2'deki Q-V grafiğinin eğiminden paralel plakalar arasındaki vakumun kapasitansı C_{vac} Eşitlik (1.2) ve dielektrik bir malzeme bulunan paralel plakaların kapasitansı C Eşitlik (1.3)'de verildiği gibi ortaya konmuştur:

$$C_{vac} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1.2)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (1.3)$$

ϵ_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m), ϵ : Dielektrik malzemenin geçirgenliği, A: Plaka alanı (m^2), d : Plakalar arası mesafe (m).

Eşitlik (1.1) ve (1.2) kullanılarak (1.4) nolu Eşitlik elde edilir.

$$\sigma_{vac} = \left[\frac{Q}{V} \right]_{vac} = \frac{\epsilon_0 V}{d} = \epsilon_0 E \quad (1.4)$$

σ_{vac} : Vakumda yüzey yükleri, E: elektrik alan (V/m). Benzer olarak Eşitlik (1.1) ve (1.3)'den Eşitlik (1.5) elde edilir ve dielektrik malzemenin varlığından dolayı metal yüzeylerdeki yüzey yükleri yükselir.

$$\left[\frac{Q}{V} \right]_{die} = \frac{\epsilon_0 KV}{d} = \sigma_{vac} + \sigma_{pol} \quad (1.5)$$

σ_{pol} : Birim yüzeydeki mevcut dielektrik yüzeydeki fazla yük. K: Dielektrik sabit. Ayrıca hem sayısal hem de boyut olarak σ_{pol} , dielektriğin kutuplanması, P (C/m²) 'ye eşittir.

$$P = \sigma_{pol} \quad (1.6)$$

Elektromanyetik teoriye göre dielektrik yer değiştirme D, metal yüzeylerdeki yüzey yüklerinden, D=[Q/A] olarak ifade edilir. Eşitlik (1.4) ve (1.6) daki Eşitliliğin kombinasyonundan (1.7) ve (1.9) nolu Eşitlikler türetilir. Dielektrik sabit K, malzemenin elektrik yükünü depolayabilme kabiliyetidir. Skaler olarak (1.7) deki ilişkiden:

$$D = \epsilon E \quad (1.7)$$

D: elektriksel yer değiştirme (C/m²), ϵ : elektriksel geçirgenlik (F/m) ve E: elektrik alan (V/m). Dielektrik sabit, K, yani bağıl geçirgenlik:

$$K = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1.8)$$

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

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.9)$$

Daha sonra (1.4) ve (1.9) nolu Eşitlikler kullanılarak, elektrik alan ortak paydaya alınarak;

$$P = (K-1)\epsilon_0 E = \chi_{die} \epsilon_0 E \quad (1.10)$$

$$\chi_{die} = \frac{\sigma_{pol}}{\sigma_{vac}} \quad (1.11)$$

χ_{die} , dielektrik duygunluk (suseptibility) olarak tanımlanır ve yük/serbest yük oranının bir ölçüsüdür (örn. P/Q). Dielektrikler için ne kadar kolay kutuplanabileceğin bir ölçüsüdür ve ne kadar büyük olursa o kadar büyük miktarda yük depolanabilir [Barsoum M.W., 2003], [Carter C.B. ve Norton M.G.,2007], [Newnham R. E., 2005].

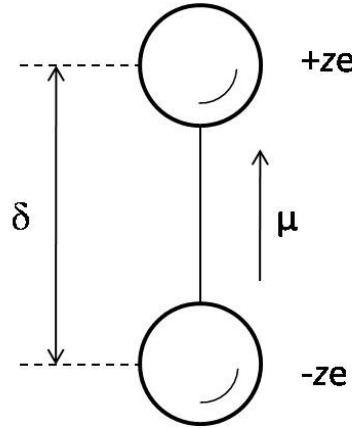
Çoğu malzeme için, dielektrik sabit, mutlak bir kritik elektrik alanın altında elektrik alan şiddetinden bağımsız iken, bu kritik değer veya üzerinde ise malzemedeki taşıyıcılar önemli hale gelmektedir. Dielektrik sabit alternatif akımın frekansına ya da zaman-değişken alanın değişim oranına güçlü bir biçimde bağlıdır. Hatta kimyasal yapı ve malzeme hatalarının yanında sıcaklık ve basınç gibi fiziksel parametrelere de bağlıdır [Kao K. C.,2004]. Havanın dielektrik sabiti 1.0006 iken, çoğu seramik ve polimerin dielektrik sabiti 2 ile 10 arasında değişir. Polietilenin 2.3 ve silika camının ki 3.8 dir. Bu düşük yoğunluklu dielektrikler çoğunlukla kovalent bağlara sahiptir. Oysa NaCl ve Al₂O₃ gibi çoğu iyonik bağlı malzemelerde K ~ 6-10 arasında değişmektedir. Yüksek dielektrik sabitli malzemelerden örneğin su (K ~ 80) ve BaTiO₃ (K ~ 1000), yönelmiş dipol veya ferroelektrik faz dönüşümü içeren özel polarizasyon mekanizmalarına sahiptir [Newnham R. E.,2005].

1.3.2. Polarizasyon (Kutuplanma) Mekanizmaları

Dielektrikler, elektrik alana maruz kaldıklarında hiçbir yük transferi olmamasına karşın, elektrik dipollerinin oluşumu ve hareketi nedeniyle yüklerin yeniden düzenlenmesi gerçekleşir. Eşitlik (1.12)'de dipol moment olan, μ , hem şiddet hem de belirli bir doğrultuya sahip bir vektördür. Şekil 1.3'de dipol moment oluşumu gösterilmiştir.

$$\mu = q\delta \quad (1.12)$$

δ : Dipollerin negatif ve pozitif yüklerin uçları arasındaki uzaklık (d olarak gösterilebilir), q : yük ($\pm ze$). Dipol yönü ise negatif yük merkezinden pozitif yük merkezine doğrudur.



Şekil 1.3. Dipol moment oluşumu [Barsoum M.W. 2003]

Bir dielektrik malzeme elektrik alana yerleştirilirse, indüklenmiş dipoller ve kalıcı dipoller hizalanırlar. Böylece malzeme polarize olmuş olur ve polarizasyon (veya birim hacimdeki dipol moment) şeklinde gösterilir:

$$P = Nqd \quad (N: \text{Dipollerin sayısı}) \quad (1.13)$$

Bir dielektrik malzemede muhtemel dört polarizasyon mekanizması mevcuttur. *Elektronik, iyonik, dipolar* (moleküler veya yönlenmiş) ve *uzay (arayüz) yükleridir*. Bu mekanizmaların şematik olarak Şekil 1.4.'de gösterilmiştir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007], [Newnham R.E., 2005]

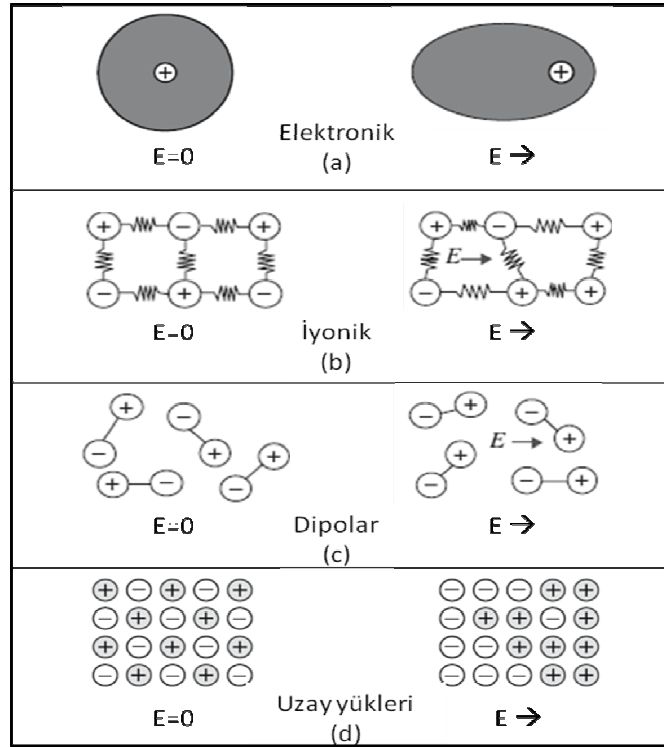
Elektronik; bir atoma elektrik alan uygulandığında, elektronlarda çekirdeğe göre bir yer değişimi meydana gelir. Elektronlar, çekirdeğin pozitif sonu civarında yoğunlaşacaktır. Böylece atom geçici indüklenmiş dipol gibi davranır. Bu etki bütün malzemelerde oluşur (çünkü bütün malzemeler atomlar içerir), ama d (veya δ) çok küçük olduğundan yer değiştirme de çok küçük olur. Tipik bir yer değişimi $\sim 1\text{\AA}$ 'dan $\mu \sim 1.6 \times 10^{-37} \text{ C}\cdot\text{m}$ gibi bir değeri verir. Elektronik polarizasyon sadece kovalent bağlı veya hiç kalıcı dipol içermeyen (elmas, silikon vb.) saf malzemelerde mümkün olan bir polarizasyon mekanizmasıdır. (Şekil 1.4. (a))

İyonik; Bu mekanizma genelde MgO , $NaCl$, Al_2O_3 gibi çoğu iyonik bağlı seramiklerde bir elektrik alan içerisindeyken meydana gelir. İyonlar arasındaki bağlar elastik olarak deforme olur. Sonuç olarak yükler çok küçük ölçüde yeniden dağılırlar. Elektrik alanın yönüne bağlı olarak, anyon ve katyonlar ya birbirlerine yaklaşmış bir araya gelme ya da uzaklaşıp ayrılma suretiyle hareket ederler. Bu geçici olarak indüklenmiş dipoller polarizasyona (kutuplanmaya) sebep olurlar ve malzemenin tüm boyutlarını da değiştirebilirler. Bu dipol momentler yine yer değişiminin küçük olmasından dolayı genellikle küçüktür ve 10-100 Å arasında değişmektedir (Şekil 1.4. (b)).

Dipolar; Kutuplanabilirlik moleküler dipollerin elektrik alanda dönmesi sonucunda oluşur ve genelde organik esaslı maddelerde yaygın olarak görülür. Çoğu kalıcı dipol kristal yapıya zarar vermeksizin yeniden yönlendirilemediğinden dolayı bu mekanizma genellikle seramik malzemede yaygın değildir. Ama $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ve $BaTiO_3$ gibi bazı istisnalarda mevcuttur. Baryum titan at'ın kristal yapısındaki oktahedradaki Ti^{4+} iyonu olması gereken simetrik pozisyonundan hafifçe kayarak kristal yapının tetragonal olmasına ve kalıcı olarak kutuplanmasına neden olur. $BaTiO_3$ kristaline alternatif elektrik alan uygulandığında, Ti^{4+} iyonu uygun ileri ve geri pozisyonları arasında hareket ederek kutuplanmanın elektrik alan ile yönlenmesini sağlar (Şekil 1.4. (c)).

Uzay yükleri; Safsızlıkların varlığının sonucunda, yükler normal olarak tane ya da faz sınırı ve serbest yüzeyler gibi ara yüzeyler arasında meydana gelebilir. Malzeme elektrik alana içerisine koyulduğunda yüzeydeki yükler hareket eder. Pratikte bunun üzerine kayda değer bir ilgi olmasına rağmen bu tip kutuplanma mekanizması tam anlamıyla anlaşılamamıştır çünkü gerçek malzemeler bilhassa birçok seramik saf formda değildir. Toplam P bütün bu mekanizmaların katkılarının toplamına eşittir (Şekil 1.4. (d)) [Carter C. B. and Norton M.G.,2007], [Newnham R. E.,2005].

$$P = P_{\text{elektronik}} + P_{\text{iyonik}} + P_{\text{dipolar}} + P_{\text{arayüzey}} \quad (1.16)$$

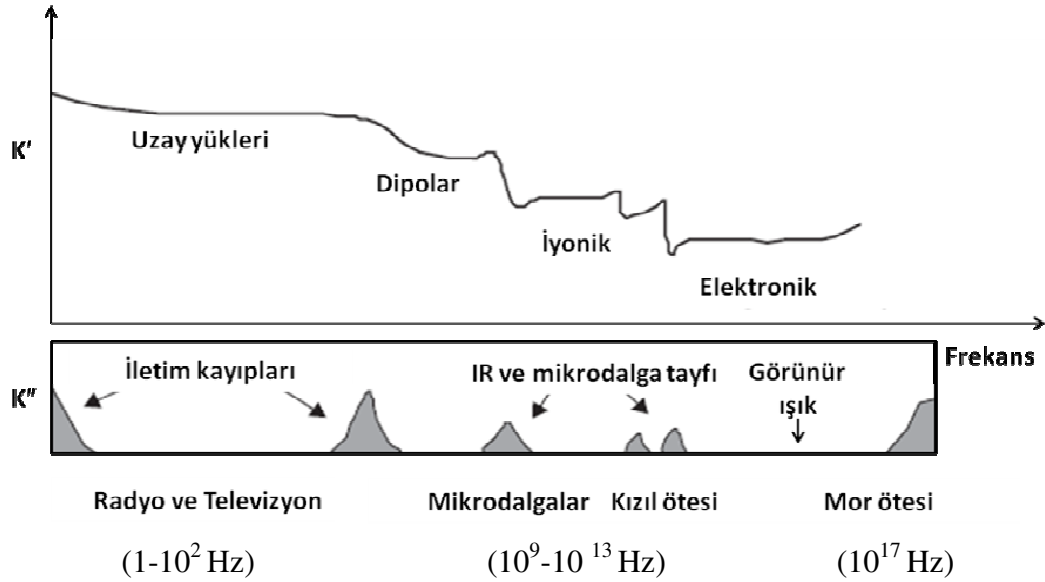


Şekil 1.4. Mevcut kutuplanma mekanizmaları [Carter C. B. and Norton M.G.,2007], [Newnham R. E.,2005].

1.3.3. Kutuplanmanın Frekansa Bağımlılığı

Dielektrik malzeme alternatif elektrik alan içerisine koyulduğunda, dipoller elektrik alanla hizayı korumaya çalışır. Bu işlem her kutuplanma mekanizması için ayrı olmakla birlikte sonlu birer zaman gerektirmektedir. Gevşeme frekansında, dipoller uygulanan elektrik alanından dolayı zamanla yeniden yönlenleneceklerdir. Bu frekansta enerjinin ısı şeklinde kaybolması neticesinde dielektrik malzemede kayıplar meydana gelir. Dışsal elektrik alan bahsedilen kutuplanma mekanizmasının gevşeme frekansıyla aynı zamanda ortaya çıktığında, dielektrik kayıp en yüksek seviyeye ulaşır. Bu mikrodalga fırının çalışma prensibiyle aynıdır. Mikrodalga fırın su moleküllerinin gevşeme frekansında çalıştırıldığında, ısı oluşur ve bu da yiyecekleri ısıtır.

Dielektrik sabit, frekansın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğünde değişik kutuplanma mekanizmaları birbirlerinden ayrılabilir. Her kutuplanma mekanizmasının sınırlayıcı bir karakteristik frekansı mevcuttur. Elektronlar çok küçük kütleye sahiptir ve bu yüzden Şekil 1.5.'deki gibi optik aralık gibi çok yüksek frekanslarda elektrik alanı takip edebilirler.



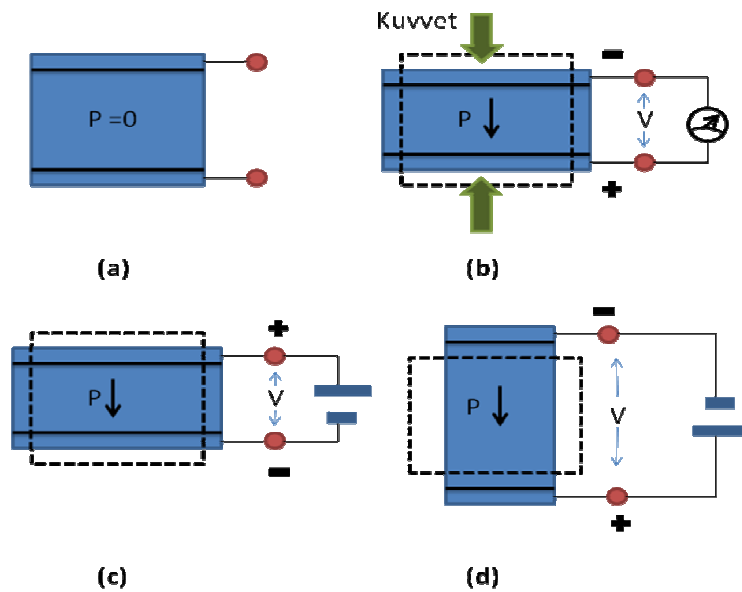
Şekil 1.5. Kompleks bir katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizması [Newnham R. E.,2005]

İyonlar elektronlara kıyasla binlerce kat daha ağırdır ama elektrik alanı kızıl ötesi aralığa kadar takip etmeye devam ederler. Moleküller (özellikle katı ve sıvılardakiler) daha da ağırdır ve şiddetli biçimde moleküller tarafından engellenirler. Örneğin sudaki gibi dönme etkileri mikrodalga frekansı ile sınırlıdır. Uzay yükleri genelde kHz veya daha düşük frekansta etkindirler. Şekil 1.5'de dört tip kutuplanmayı içeren bir dielektriğin tipik frekans spektrumu gösterilmiştir. Dielektrik sabit, gerçekte kısmı (K') ve sanal kısmı (K'') olan kompleks sayılarla ifade edilir [Newnham R. E., 2005].

1.4. Piezoelektrik Özellik

Yunanca kökenli bir kelime olan “piezo” sözcüğü sıkışma ya da mekanik kuvvete karşılık gelmektedir. Piezoelektrik özellik, simetri merkezi olmayan bir malzemeye mekanik gerilim uygulanınca, gerilimin tersi bir doğrultuda kutuplanmanın meydana gelip voltaj oluşmasına neden olması ya da uygulanan elektrik alanla birlikte mekanik gerilimin meydana gelip malzemede, elektrik alanın yönüne bağlı olarak, sıkışma yahut genişlemenin meydana gelmesi durumudur. Piezoelektrik etki geri çevrilebilir özelliğe sahiptir [Kao K. C.,2004].

Şekil 1.6.’de gösterildiği gibi, uygulanan gerilim kutuplanmamış numunede kutuplanmayı değiştirir (Şekil 1.6. (a)) Kutuplanmış malzemede oluşan basma veya çekme gerilimi sayesinde dipol momentlerde bir değişim meydana gelip, yüzeyde yük oluşup böylece bir elektriksel potansiyel farkı ortaya çıkmasına neden olur (Şekil 1.6. (b)). Buna düz piezoelektrik etki adı verilir [Buchanan R. C.,1991]. Bunun tersi olan ve ters piezoelektrik etki adı verilen durumda ise, elektriksel alanın kristal boyutlarda dolayısıyla hacimde bir değişime neden olur (Şekil 1.6. (c) ve(d)).



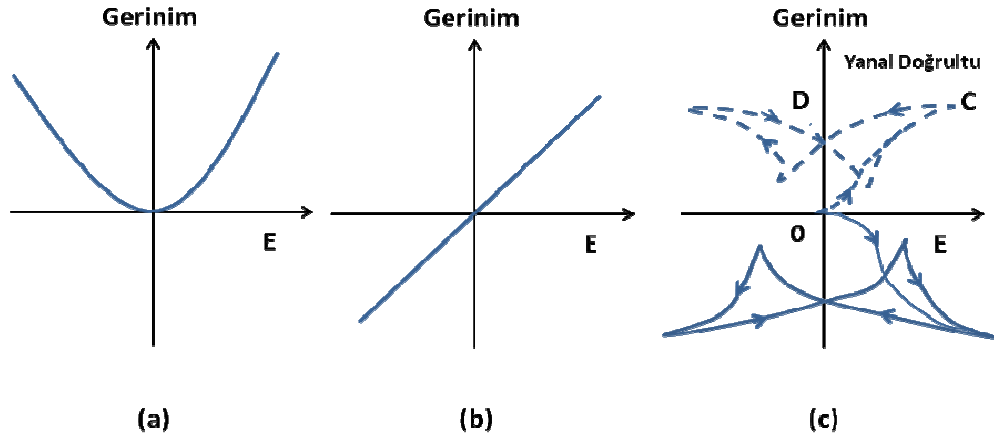
Şekil 1.6. (a) Kutuplanmamış malzeme, (b) Düz piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki; kutuplama yönüyle zıt uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen kısılma, (d) Ters piezoelektrik etki; kutuplama yönüyle aynı uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen uzama [Askeland D. R. and Phule P. P.2006].

Genel olarak uygulanan elektrik alan, malzemenin geometrik şeklinde mekanik bir çarpılmaya neden olur çünkü madde çekirdek ve etrafı elektron bulutu çevrelenmiş olarak karşımıza çıkar. Kutuplanmanın elektrik alan ile uyarılması yüklerde bir değişime meydana gelir. Mekanik çarpılma neticesinde ortaya çıkan gerinim elektrik alanın karesiyle orantılıdır (Eşitlik 1.17) ve bu olgu elektrositriktiflik (Şekil 1.7.(a)) olarak adlandırılır ve kesinlikle tersinir değildir. Bu, mekanik gerilimin dipol momentleri doğal konumlarından uyarıp döndürebilecek bir etkide bulunamayacağı anlamına gelir. Elektrositriktiflik bütün malzemelerde meydana gelir ancak çoğu malzemede ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

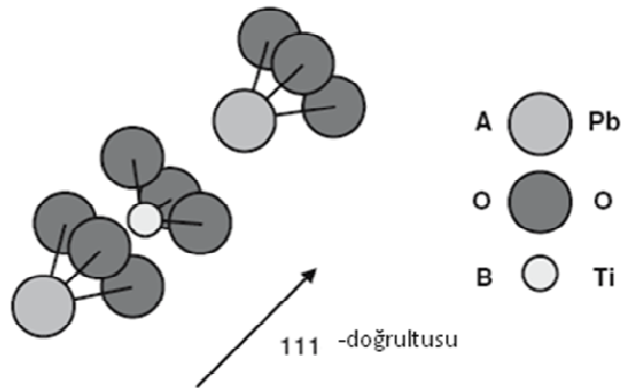
$$x=Q\varepsilon^2E^2 \quad (1.17)$$

x: gerinim, Q: elektrositriktif sabiti, ε : bağıl geçirgenlik E: elektrik alan.

İki temel piezoelektrik mekanizması söz konusudur. Birinci mekanizma, gerinim olmayan durumlarda dipol momentlerin karşılıklı olarak birbirini etkisiz hale getirdiği durumdur. Kutuplu piezoelektrik özellik simetri merkezi olmayan kristallerde meydana gelir ve elektrik alan ve mekanik gerinim arasındaki ilişki doğrusaldır (Şekil 1.7 (b)). Kimi zaman doğrusal ilişki dediğimiz kavram doğrusal piezoelektrik etki olarak karşımıza çıkar. Ancak, ikinci mekanizma, dipol moment bileşenleri kalıcı olabilir, ama bunlar birim hücrenin kutuplanma eksenini boyunca olan momente eklenirler. Bu yüzden, piezoelektrik özellik kendiliğinden kutuplanmaya sahip olan piroelektrik özellik ile beraber ortaya çıkar ve ferroelektrik piezoelektriklerde Şekil 1.7.(c)'deki gibi mekanik gerinim uygulanan elektrik alanla birlikte histerisiz döngüsüyle karşımıza çıkar. Kutuplama işlemi sırasında, kutuplama eksenini boyunca genişleme ve buna dik (yanal doğrultuda) daralma meydana gelir. Böylece gerinim kutuplama eksenini boyunca pozitif olur. Şekil 1.7.(c)'de kutuplanma ile gerinim 0 noktasından doyum noktası olan C'ye ve kalıcı olarak D noktasında oluşur. Yanal gerinimler ise negatif olup kutuplanma ve yanal gerinim-elektrik alan ilişkisi kelebek histerisizi şeklinde karşımıza çıkar ve elektrositriktif ve doğrusal piezoelektrik etkiden temel farklarla ayrılırlar. Şekil 1.8'de [111] yönünde uyarılmış yerel dipol momentler gösterilmiştir [Kao K. C.,2004].



Şekil 1.7. Mekanik gerininin elektrik alana göre değişimi (a) elektrositrikteflık, (b) ideal piezoelektriklik, (c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektrik piezoelektriklik [Kao K. C.,2004]

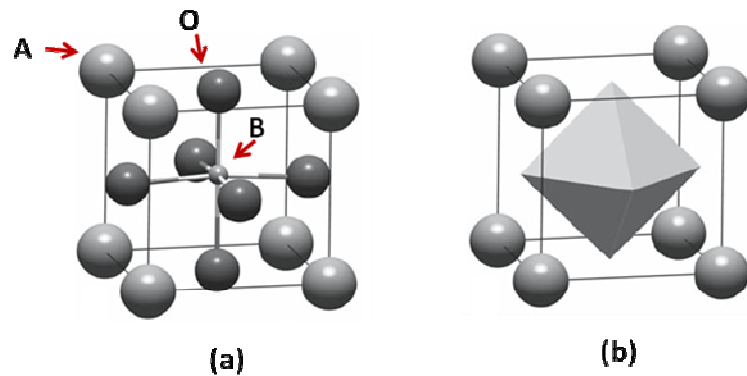


Şekil 1.8. Rombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ kafesinde [111] yönünde indüklenmiş kovalent bağlı Pb-O ve Ti-O yerel dipol momentler [Heywang W. et al, 2008]

1.4.1. Perovskit Yapı

ABO_3 genel formülüne sahip olan bu yapıda, A konumundaki katyonlar etkin biçimde YMK dizilimdeki büyük oktahedronun merkezinde oluşurlar ama bu durum tetrahedralarda geçerli değildir (yüklerden dolayı). İdeal perovskit genel olarak basit kübik yapıdadır ve mineral olarak $CaTiO_3$ olarak karşımıza çıkar. A konumundaki büyük Ca^{2+} katyonu 12 O^{2-} atomu tarafından kuşatılmış olup, B konumundaki Ti^{4+} atomu 6 koordinasyon sayısına sahiptir (Şekil 1.9.). Gerçekte bu mineral oda sıcaklığında ortorombik bir yapıya sahiptir 900 °C üzerinde kübik yapıya dönüşür.

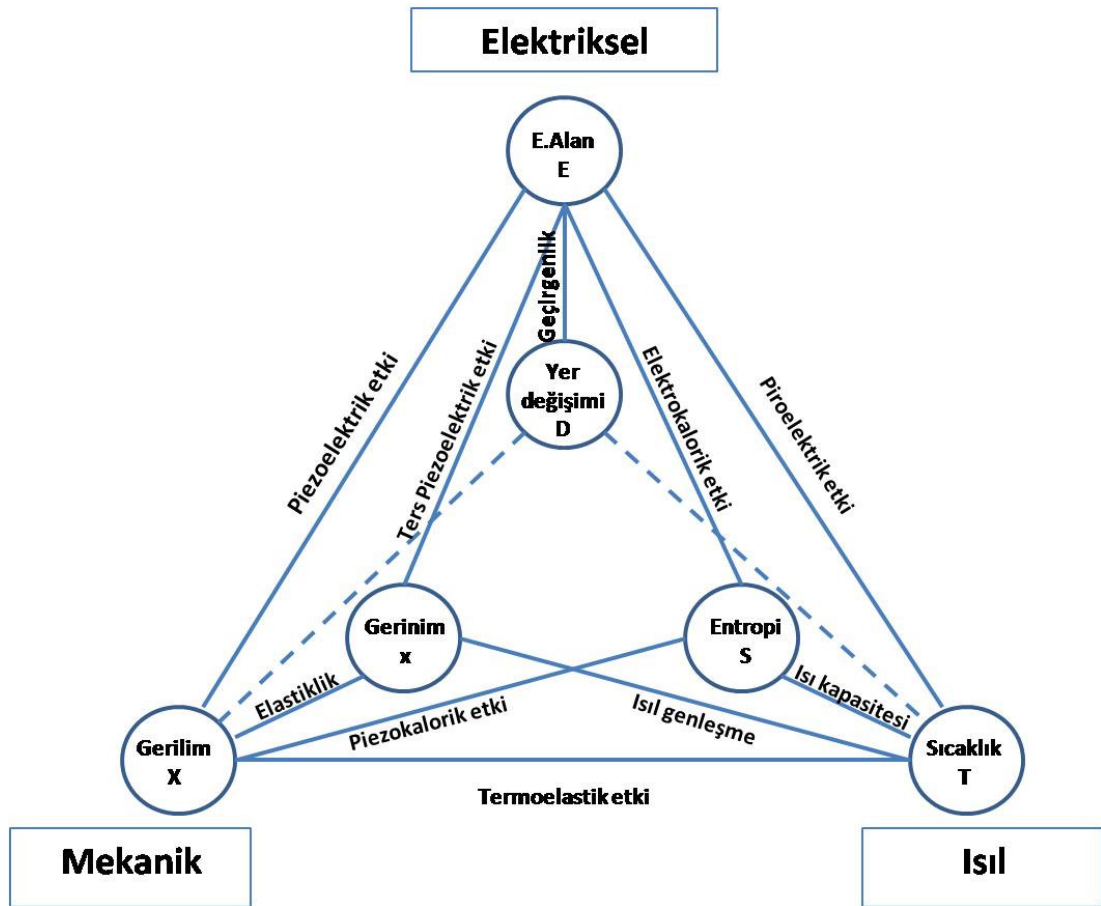
Perovskitler, kristal yapı nötral olduğu sürece $NaWO_3$, $CaSnO_3$ ve $YAlO_3$ gibi birçok katyonik kombinasyon veya modifiye versiyonları olarak karşımıza çıkar. Modifiye versiyonlar genellikle daha büyük olan katyonun küçük olması durumunda ortaya çıkar ve B oktahedra eksenin diğer komşularına nazaran eğilemeye (tilt) meyilli olmasına neden olur. Sonuç olarak B oktahedrası ile bağlantılı ağların büzülmesiyle bu alışılmadık durum, piezoelektrik etki diye adlandırılan elektriksel özelliğin temelini teşkil eder. İdeal mevkisinden kayan merkez atomu, elektrik dipollerin oluşmasına dolayısıyla elektriksel olarak kutuplanmış kübik olmayan bir yapıya dönüşmesine neden olur. İşte bu yüzden, bütün perovskitler yüksek dielektrik sabiti ile birlikte ferroelektrik ve piezoelektrik özellik sergiler [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].



Şekil 1.9. Perovskit Kristal yapısı. Oktahedronun merkezinde birkaç katyon yerleşebilen basit kübik kafes yapısı. (a) Atomik model, (b) Polihedron [Carter C. B. and Norton M.G.,2007]

1.4.2. Piezoelektrik Etki Kavramı

Elektriksel, mekanik ve ısı özelliklerinin termodinamik olarak tersinir ilişkileri Şekil 1.10.'da gösterilmiştir. Daireleri birbirine bağlayan çizgiler, değişkenlerin birinde meydana gelen ufak bir değişikliğin diğeri üzerinde neden olduğu değişimi gösterir. Elektriksel ve elastik değişkenler arasındaki piezoelektrik etkiler aşağıda tanımlanmıştır. Elektrik alan, E [V/m], ve yer değişimi, D [m] arasındaki ilişki geçirgenliktir, ϵ , Eşitlik 18 ve 19'daki gibi ifade edilir. Düz etki diye tanımlanan olgu ise, piezoelektrik katsayı, d [C/N] ve gerilim, X [N/m²] , arasındaki ara ilişkiden uygulanan gerilime karşı oluşan kutuplanma, P [C/m²] ortaya çıkar [Kao K. C.,2004]



Şekil 1.10. Simetri merkezi olmayan kristallerdeki mekanik, elektriksel ve ısı özelliklerinin arasındaki ilişkiyi gösteren Heckmann diyagramı [Kao K. C.,2004]

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} X_{jk} \quad (1.18)$$

$$P_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (\text{Düz etki}) \quad (1.19)$$

Eşitlik 1.20 ve 1.21’de, gerilim (X) ve gerinim (x) arasındaki ilişki, y olarak tanımlanmış elastiklik ya stiffness (s) ya da compliance (c) olarak Eşitlik deki gibi ifade edilir.

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E X_{kl} \quad (1.20)$$

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (\text{Ters etki}) \quad (1.21)$$

Üst indis olarak yazılmış parametreler sabit tutulmuştur, bu yüzden ε_{ij}^T de geçirgenlik sabit iken elastik sabit olan s_{ijkl}^E elektrik alan sabit tutulmuştur. Bu durumda, d’nin birimi m/V şeklinde olur (Eşitlik 1.22). Hatta piezoelektrik ve ters piezoelektrik etki için d sabiti Eşitlikteki gibi tanımlanmıştır.

$$d = \frac{D}{X} = \frac{x}{E} \quad (1.22)$$

Mekanik gerilim sayesinde oluşan elektrik alan, Eşitlik 1.23 gibi ifade edilir.

$$E = gX \quad (1.23)$$

g ise piezoelektrik voltaj sabiti olup birimi [V/m]/[N/m²]’dir ve Eşitlik 1.24’deki gibi tanımlanır.

$$g = \frac{d}{\varepsilon} = \frac{d}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.24)$$

1.4.3. Piezoelektrik Parametreler

Piezoelektrik yük katsayısı (d), malzemeye uygulanan birim mekanik gerilme karşılık oluşan kutuplanma ya da malzemeye uygulanan birim elektrik alana karşılık oluşan mekanik gerinim olarak ifade edilir. Birinci alt indis (d_{ij}) elektrik alan sıfır iken malzemedeki mevcut kutuplanmanın doğrultusunu ya da uygulanan alan kuvvetinin doğrultusunu gösterir. İkinci alt indis ise uygulanan gerilim ya da uyarılmış (induced) geriniminin doğrultusunu gösterir. d sabiti, malzemenin gerinim-bağımlı uygulamalara (eyleyici) uygunluğunun önemli bir göstergedir.

d_{33} ; 3 doğrultusunda uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ifade eder ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanın, yine 3 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

d_{31} ; 1 doğrultusunda (kutuplanma yönüne dik) uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ifade eder. Ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanın, yine 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

Piezoelektrik voltaj katsayısı (g), piezoelektrik malzemede uygulanan birim mekanik gerilme karşı oluşan elektrik alanı ya da uygulanan birim elektrikselsel yer değişimine karşı oluşan mekanik gerinimi ifade eder. Birinci alt indis (g_{ij}) malzemede oluşan elektrik alanın doğrultusunu ya da uygulanan elektrik yer değişiminin yönünü gösterir. İkinci alt indis ise sırasıyla uygulanan gerilimin veya oluşan gerinimin doğrultusudur. g sabiti malzemelerin sensör uygulaması olarak uygun olup olmadığının bir ölçüsüdür.

g_{33} ; 3 doğrultusunda uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu elektrik alanı ifade eder ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik yer değişiminin, yine 3 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

g_{31} ; 1 doğrultusunda (kutuplanma yönüne dik) uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu elektrik alanı ifade eder ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik yer değişiminin, yine 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

Elastik esneklik (s), piezoelektrik malzemede uygulanan birim gerilim başına oluşan gerinimdir ve 11 ve 33 doğrultuları için, Young Modülü'nün (Y) tersi olarak karşımıza çıkar. s^D sabit elektrik yer değişimi sabit olduğunda, s^E ise elektrik alan altında ölçülmüş olan esnekliği ifade eder. İlk indis gerinimin, ikinci indis gerilimin doğrultusunu gösterir.

s_{11}^E ; Sabit elektrik alan altında (kısa devre), 1 doğrultusundaki (kutuplama doğrultusuna dik) gerilim ve 1 doğrultusunda oluşan gerinme sahip elastik esnekliktir.

s_{33}^D ; Sabit elektrik yer değişimi altında (açık devre), 3 doğrultusundaki (kutuplama doğrultusuna paralel) gerilim ve 3 doğrultusunda oluşan gerinme sahip elastik esnekliktir [APC Int. Ltd.,2002].

Elektromekanik bağlaşma faktörü (k), piezoelektrik etkinin gücünü belirlemek için, yaygın olarak kullanılan faktör bir piezoelektrik malzemede bir enerjinin diğerine çevrilebilmesinin ölçüsü olan elektro-mekanik bağlaşma faktörüdür (k).

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Depolanan elektrik enerjisi miktarı}}{\text{Uygulanan mekanik enerji}} \quad (1.25)$$

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Depolanan mekanik enerjisi miktarı}}{\text{Uygulanan elektrik enerji}} \quad (1.26)$$

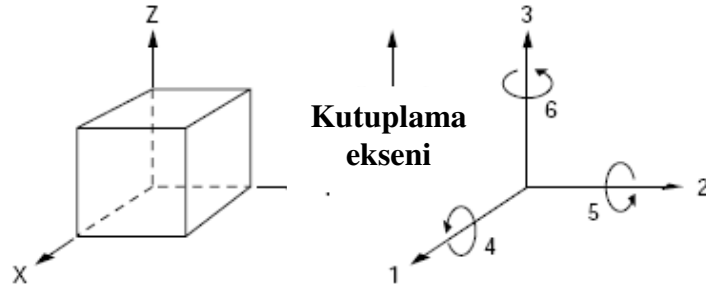
Elektro-mekanik dönüşüm hiçbir zaman tamamıyla gerçekleşemez. Tipik olarak k değeri kuvars için 0.1, BaTiO₃ için 0.4, PZT için 0.7 ve Rochelle tuzunda 0.9 kadardır [Kao K. C.,2004].

Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p), daha yüksek bir şekilde enerji dönüşümüne olanak sağlayan ve malzemenin iki boyutlu düzlemsel moda katkısını veren bir ölçüttür. İnce bir diskin elektromekanik bağlaşma katsayısı radyal titreşimlere sebep olan, 3 yönündeki elektrik alan ile 1 ve 2 yönündeki (Şekil 1.11) eş zamanlı mekanik etkiyi temsil eder. Bu da radyal bağlaşma olarak bilinir.

$$k_p = \sqrt{2.51 \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left[\frac{f_a - f_r}{f_a} \right]^2} \quad (1.27)$$

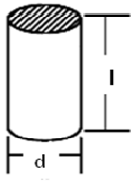
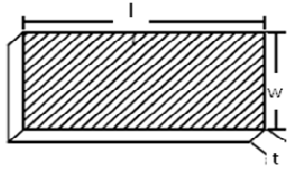
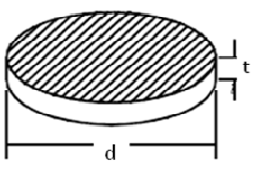
k_p : Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı, f_r : Rezonans frekansı (Hz), f_a : Antirezonans frekansı (Hz)

Genelde, piezoelektrik özellikler yönlenme doğrultularına bağımlıdırlar, bu yüzden bunlar tensörler olarak adlandırılır. Bunu belirleyeceğimiz ve yaygın biçimde kullanılan yol ise doğrultu ve oryantasyonu tanımlayan alt indislerin kullanılmasıdır (Şekil 1.11) [Jordan T.L. and Quanies Z.,2002]. Alt indislerden 3 kutuplama eksenini tanımladığını var sayarsak, 1 ve 2 eksenleri, 3'e dik olan rastgele seçilmiş ortogonal eksenleridir. Alt indis 4, 5 ve 6 ise sırasıyla 1, 2 ve 3'e paralel olan mekanik gerilim ve gerinimin kayma düzlemlerini ifade eder. Örneğin alt indis 4, ilk ortagonal eksenler olan 2 ve 3'ün dikey konumundaki 1 eksenindeki kayma düzlemi ile gerilim veya gerinim arasındaki açısal değişimi ifade eder. Benzer olarak 5 ve 6'da geçerlidir. Kayma neticesinde oluşan gerilim ve gerinime kayma gerilimi ve kayma gerinimi adı vermektedir. Örneğin k_{31} , 1 yönünde uygulanan mekanik enerjiyle 3 yönünde oluşturduğu depolanmış elektrik enerjisine dönüşümünü ifade eder (tersi durumda geçerlidir). Kalınlık modundaki elektro-mekanik bağlaşma faktörü (k_t), ince bir disk, kutuplanma yönüne paralel 3 ekseninde uygulanan elektrik alanın (kalınlık yönünde), yine 3 yönünde meydana getirdiği mekanik salınımları tanımlar fakat k_{33} 'de ise 3 yönünde oluşan boyuna salınımlar ölçülür. Yüzey boyutları kalınlığa nazaran daha yüksek olduğundan k_t 'de meydana gelen yanal salınımlar yüksek frekanslarda daha güçlü olarak olduğundan k_t , k_{33} 'den daha düşüktür [Kao K. C.,2004]. Tablo 1.1'de ise malzeme özelliklerinin belirlenebilmesi için gerekli geometrik örnekler verilmiştir. [Jordan T.L. and Quanies Z.,2002].



Şekil 1.11. Kutuplu piezoelektrik malzemelerdeki yöne bağlı özelliklerin notasyonu ve alt semboller [Kao K. C.,2004]

Tablo 1.1. Malzeme özellikleri belirlenebilesi için gerekli geometri örnekleri [Jordan T.L. and Quanyies Z.,2002]

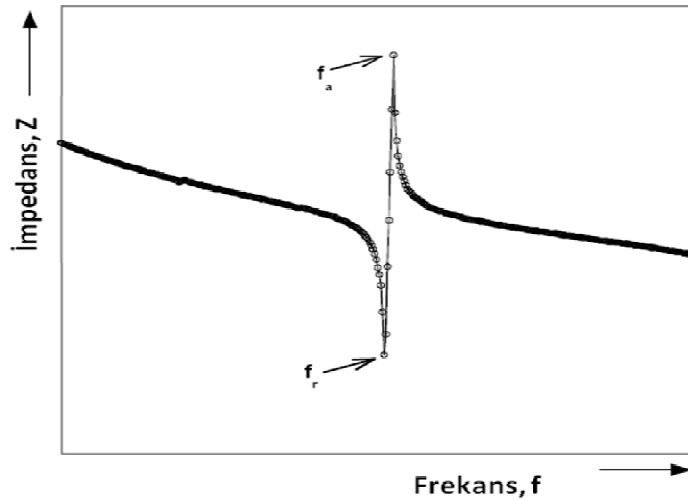
			
Boyutsal gereksinimler	Uzun silindir Boyca kutuplu çubuk $l > 3d$	İnce, düz plaka, kalınlık doğrultusunda kutuplu $l > 3.5 t, w$	İnce, düz disk, kalınlık doğrultusunda kutuplu $d > 10 t$
Ölçülebilen özellikler	$K_3^T, k_{33}, \tan \delta, s_{33}^D,$ $s_{33}^E, d_{33}, g_{33}, Q_M$	$K_3^T, k_{31}, \tan \delta, s_{31}^D,$ $s_{11}^E, d_{31}, g_{31}, Q_M$	$K_3^T, k_p, \tan \delta, Q_M$

Dielektrik yayınma ya da dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$), bir malzemedeki dielektrik kayıp açısının tanjantıdır. Paralel devreye bağlanan ve impedans köprüsü kullanarak ölçülen $\tan \delta$ değeri etkin iletkenliğin etkin duygunluğa olan oranından hesaplanır. Bu değer genelde 1 kHz’de ölçülür. $\tan \delta$ (dielektrik kayıp) yüksek ise net bir iletim söz konusudur ve malzemedan akım geçiyor demektir.

Mekanik kalite faktörü (Q_m), seri eşdeğer bir devredeki malzemenin gösterdiği tepkinin dirence oranıdır. Piezoelektrik malzemenin rezonans (tınlaşım) özelliklerini bulmada yaygın olarak kullanılan metod frekansa bağlı olarak malzeme impedansının ölçülmesidir. Piezoelektrik malzemenin impedansı rezonans frekansında (f_r) minimumdan; anti rezonans frekansında (f_a) ise maksimumdan geçer (Şekil 1.12). Rezonans frekansı altında ve antirezonans frekansı üzerinde piezoelektrik malzeme bir kapasitör gibi davranırken, bu frekanslar arasında malzeme indükleyici gibi davranır. Mekanik kalite faktörü (Q_m) piezoelektrik malzemenin titreşim elemanı olarak kalitesini tanımlar ve rezonans pikinin keskinliği saptamada kullanılır. Mekanik kalite faktörünün değeri ne kadar yüksek ise pik o kadar keskin, ne kadar düşük ise pik de o kadar yuvarlaktır [Jordan T.L. and Quanies Z.,2002].

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \quad (1.28)$$

f_r : Rezonans frekansı (Hz), f_a : Antirezonans frekansı (Hz), Z_m : Rezonanstaki impedans (Ω), C : Kapasitans (F)



Şekil 1.12. Rezonans frekansı ölçümü için eşdeğer devreye ait tipik bir impedans eğrisi [Jordan T.L. and Quanies Z.,2002]

1.5. Ferroelektrik Özellikler

Esasen ferroelektrikler piroelektrik kristallerin çok sınırlı sayıda ve fazladan özelliklere sahip özel bir grubudur. Piroelektrikler kendiliğinden kutuplanmaya sahip olan kristallerden biridir ve bu sıcaklıkla beraber değişmektedir. Ferroelektrikler ise herhangi bir dış etki olmasa bile bir elektrik dipol moment sergilerler ve bu momentlerin yönleri uygulanan bir elektrik alan ile çevrilebilir. Yani ferroelektriklerin sahip olduğu bir kalıcı kutuplanma elektrik alan ile yönlendirilebilir [Barsoum M.W. 2003]. Ferroelektriklik sadece seramik malzemelerde değil, bazı PVDF gibi bazı polimerler, Rochelle tuzu gibi inorganik malzemelerde de karşımıza çıkabilir [Carter C. B. and Norton M.G.,2007].

1.5.1. Kristal Simetrileri

Fiziksel özellik ölçümlerinin ölçek olarak birim hücre boyutlarından daha büyük olduğunun kabul edilmesiyle kristallerin makroskopik özellikleri daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Bu yüzden 230 uzay grubundan ziyade 32 nokta grubu üzerine çalışılmış ve çevrimsel simetriyle ilgilenilmemiştir. Bu kristal fiziğindeki yapı-özellik ilişkilerini basitleştirmiştir. Bütün simetriler aynı oranda yaygın değildir. İncelenmiş olan 127,000 inorganik ve 156,000 organik bileşik çok düşük simetriye sahiptir [Newnham R. E.,2005].

Simetrinin fiziksel özellikler üzerindeki etkisini tanımlamada, dört simetri göz önüne alınmıştır, bunlar; (1) malzeme simetrisi, (2) dış kuvvetlerin simetrisi, (3) değişim ya da yer değiştirme sonucu oluşan simetri ve (4) fiziksel özelliğin ilgili yer değişiminden dış kuvvete kadar olan ilişkisi. Genel bir ifadeyle kullanılan kuvvet ve yer değişimi terimleri mekanik etkilerin yanında elektrik, manyetik ve ısı nicelikler içerir. Kristalin olsun olmasın bütün malzemeler bu benzer simetrileri gösterirler. Tek kristaller 32 nokta sınıfındakilerden birine sahiptirler [Newnham R. E.,2005].

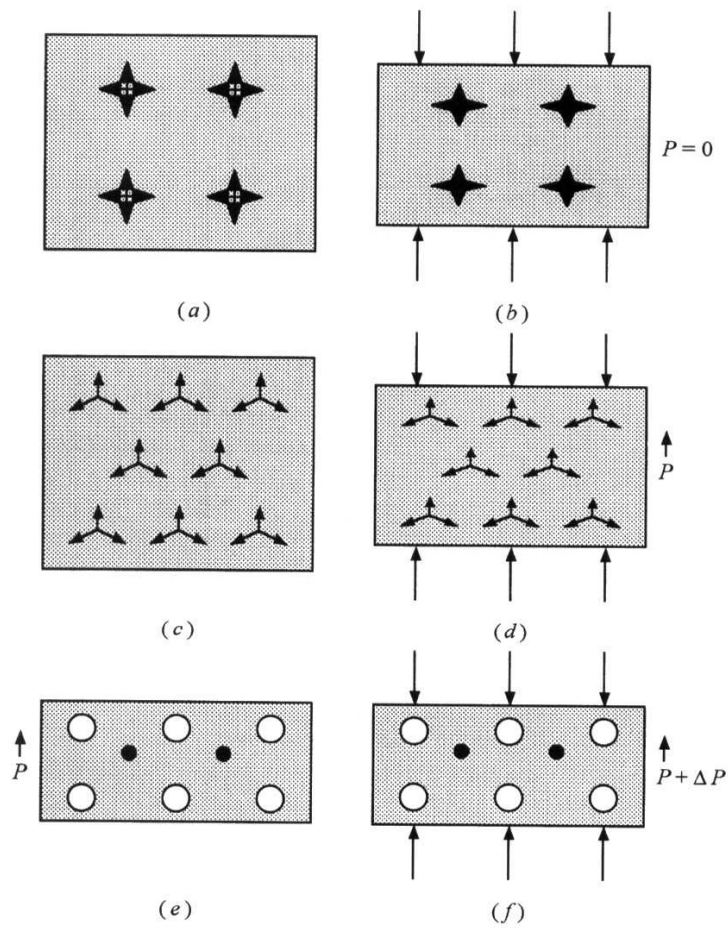
Tablo 1.2.'de gösterilen 32 kristal sınıf ya da nokta gurubunun 11'i simetri merkezlidir ve nitekim polarda değildirler (Şekil 1.13a ve b). Kalan 21'i ise simetri merkezli değildir, bunların 20'si bir veya daha fazla polar eksenlere sahip piezoelektrikler olup 10 tanesi polar özellik sergiler. Geriye kalan gruptaki kristaller ise polar kristaller olarak adlandırılırlar çünkü bunlar kendiliğinden kutuplanabilir özelliğe sahiptir, kutuplanmanın şiddeti sıcaklığa bağlıdır. Polar modada, pozitif ve negatif yük merkezleri çakışmaz (Şekil 1.13c); örneğin kristal kalıcı bir dipola sahiptir.

Tablo 1.2. Kristallerin simetri merkezi ve kutuplanabilirliklerine göre kristalografik sınıflandırması [Uchino K., 2000]

Polarite		Polar olmayan (22)			Polar (10)
Simetri		Simetri merkezli (11)	Simerti merkezli olmayan (21)		
KRİTSAL SİSTEM	Kübik	m3m	432	$\bar{4}3m$	-
		m3	23		-
	Hekzagonal	6/mmm	622 $\bar{6}m2$		6mm
		6/m	$\bar{6}$		6
	Tetragonal	4/mmm	422 $\bar{4}2m$		4mm
		4/m	$\bar{4}$		4
	Rombohedral	$\bar{3}m$	32		3m
		$\bar{3}$	-		3
	Ortorombik	mmm	222		mm2
	Monoklinik	2/m	-		2 M
	Triklinik	-	-		1

*Kalın çerçeve içerisine alınmış olanlar piezoelektrik, koyu yazılmış olanlar piroelektrik özellik gösterir

Bu 10 sınıfın her biri piroelektriktir ve bunların pek az bir kısmı ferroelektrik özelliğe sahiptir. İşte bu yüzden diyebiliriz ki, bütün ferroelektrik kristaller piroelektrik, bütün piroelektrik kristaller piezoelektriktir, ama tersi durum söz konusu değildir. Piezoelektrik ve ferroelektrik kristallerin farklarını kavramak için Şekil 1.13c ve e karşılaştırılmalıdır. Üzerinde herhangi bir gerilim bulunmayan piezoelektrik kristalde (Şekil 1.13c) yalnızca üzerine gerilim uygulandığında (Şekil 1.13d) simetrisinin sonucu olarak dipoller gelişir. Bir ferroelektrik kristal ise (Şekil 1.13e) gerilim olmayan bir durumda olsa bile dipoller mevcuttur. Uygulanan gerilimle birlikte sadece kutuplanmanın değeri değişir (Şekil 1.13f). Örneğin, kuvars piezoelektriktir ama ferroelektrik değildir, oysaki BaTiO_3 'da ikiside mevcuttur [Barsoum M.W. 2003].



Şekil 1.13. (a) Gerilimsiz simetri merkezli kristal, (b) Üzerine gerilim uygulanmış örnek kristal, (c) Gerilimsiz simetri merkezli olmayan kristal; örneğin piezoelektrik. (d) Gerilim uygulanmış kristalde bir kutuplanma meydana gelir, (e) Gerilimsiz polar kristal, örneğin bir ferroelektrik, (f) Gerilimli ferroelektrik kristal [Barsoum M.W. 2003]

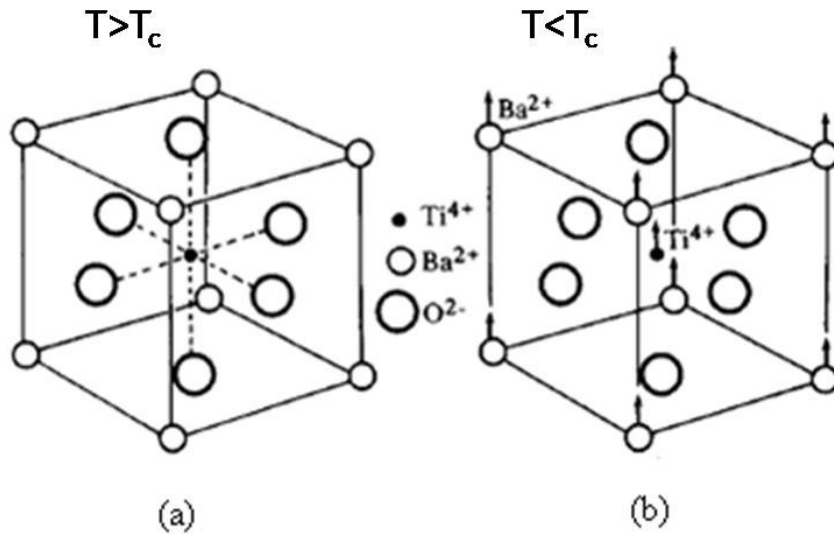
1.5.2. Kendiliğinden Kutuplanma

Bölüm 1.3.2’de bahsedildiği gibi elektronik ve iyonik kutuplanmalar, valans elektron bulutunun çevrilmesi (ya da deformasyonu) nedeniyle, olması gereken denge pozisyonundan yeni bir denge pozisyonuna geçmesi nedeniyle oluşur. Bu tip kutuplanma mekanizmaları molekül içi olgusu nedeniyle çok az olarak sıcaklığa bağlıdır. Ancak dipolar (ya da oryantasyonsal) kutuplanma yalnızca, kütle merkezleri kesişmeyen negatif yük (genelde elektronlar) ve pozitif yüklerin (genelde çekirdek) malzeme içerisinde oluşturduğu asimetrik yapıli molekülle ile oluşurlar. Bu yüzden bunlar dış kuvvet olmaksızın kalıcı dipol momentlere sahiptirler. Dipol momentler malzeme içerisinde rastgele dağılmış vaziyette bulunurlar. Elektrik alan bunların uygulanan alan doğrultusunda yeniden yönlenmesine neden olup, sonuçta dipolar kutuplanmanın oluşmasına neden olacaktır. Elektrik alanın ortadan kalkmasıyla birlikte net kutuplanma sıfıra döner çünkü ısıli karıştırma hızayı rastgele dağıtmaya meyillidir. Bu, sıcaklığın yükselmesiyle kutuplanmanın düşmesinin sebebidir. Ancak bir başka kutuplanma çeşidi var ki bu kendiliğinden kutuplanma olarak anılır. Manyetizasyon ile benzerliğinden, elektriksel kutuplanma iki ana guruba ayrılabilir. Paraelektrik kutuplanma, temel olarak elektronik, iyonik ve dipolar kutuplanmayı içerir, ayrıca bunlar her zaman pozitif χ değerine sahiptirler. Ferroelektrik polarizasyon, çok büyük χ değerine sahip olup, ferromanyetizma ile benzer özellik gösterir.

Kendiliğinden kutuplanma kristal yapısı elektriksel bir düzen sergileyen malzemelerde meydana gelir. Bu, kendiliğinden kutuplanmanın sadece tek kristallerde ya da simetri merkezli olmayan çok kristalli kristalin malzemelerde oluştuğu anlamına gelir, çünkü simetri merkezi olmayan yapılarda negatif yüklerin ve pozitif yüklerin kütle merkezleriyle çakışmazlar.

Ferroelektrik malzemelerde, elektriksel kutuplanma, Curie sıcaklığı (T_c) diye isimlendirilen kritik bir sıcaklıktaki faz dönüşümleri nedeniyle herhangi bir dış elektrik alan olmaksızın oluşur. Bu sıcaklığın altında, kristal genellikle polar olmayan kübik yapıdan polar bir yapıya kavuştuğu bir faz dönüşümüne maruz kalır. Tipik ferroelektrik bir kristal olan BaTiO_3 $T > T_c$, olan bir sıcaklıkta kristalin negatif

ve pozitif yük merkezlerinin çakıştığı farz edilir, bu yüzden molekülde herhangi bir dipol moment meydana gelmez. Ama Şekil 1.14'de gösterilmiş olan $T < T_c$ bir sıcaklıkta kübik yapının köşelerindeki A konumundaki (Ba^{2+}) ve merkezinde bulunan (B konumundaki (Ti^{4+}) iyonlarının yer değişmesiyle birlikte kristal yapıda çok az bir çarpılma meydana gelir. Bu yer değiştirme çok küçük ($0.15\text{\AA}$) olmuş olsa bile negatif yüklerin merkeziyle ve pozitif yüklerin merkezi farklılık göstererek elektrik dipol momentin meydana gelmesine neden olur. Her birim hücre komşu hücrelerdeki dipol momentlere paralel olarak kendiliğinden yönelmiş tersinir bir dipol moment taşır. Bu zincirleme reaksiyon işlemi kendiliğinden polarizasyon olarak addolunur [Barsoum M.W. 2003].



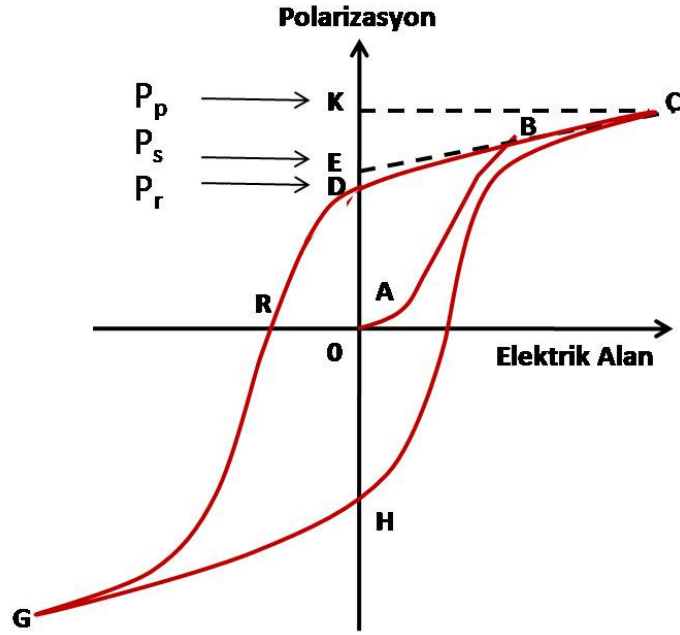
Şekil 1.14. BaTiO₃ kristal yapısındaki kendiliğinden kutuplanma [Xu, Y.,1991]

1.5.2. Ferroelektrik Domainler ve Dielektrik Histerisiz Döngüsü

Tersinir sözcüğü daha öncede bahsettiğimiz üzere, kendiliğinden kutuplanmanın karşıt yöndeki elektrik alan etkisiyle tersine çevrilebileceği anlamına gelmektedir. Kendiliğinden kutuplanma (P_s) genellikle karşı geçiş noktasına kadar hızla yükselir ve daha sonra düşük sıcaklıklarda yavaşça bir doyum noktasına ulaşır. Ferroelektrik özelliklerin en belirgin öğeleri histerisiz ve kutuplanma (P) ve uygulanan elektrik alan (E) arasındaki doğrusal olmayan ilişkidir.

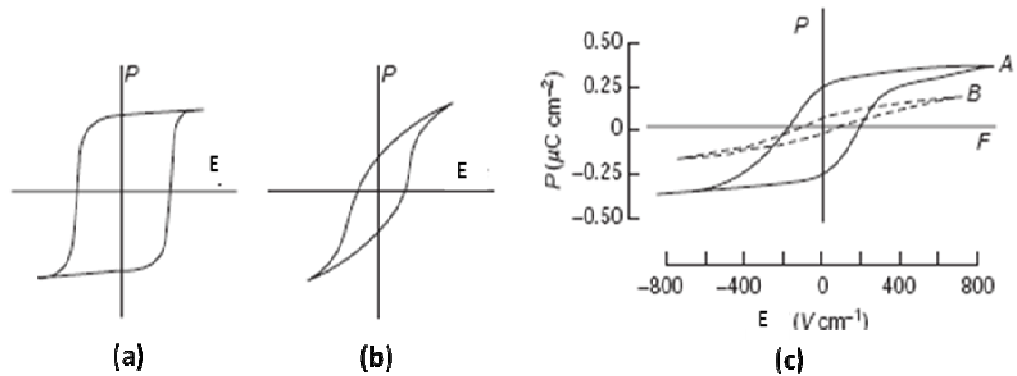
Tipik histerisiz döngüsü şematik olarak Şekil 1.15’de gösterilmiştir. Elektrik alan küçük olduğunda, kutuplanma alan ile birlikte doğrusal olarak artar. Bu temel olarak alan-uyarılma (field-induced) kutuplanması yüzünden meydana gelir çünkü elektrik alan domainlerin yönlenebilmesi için yeteri kadar büyük değildir (OA kısmı). Düşük elektrik alan aralığından daha da yüksek olan bölgelerde, kutuplanma artan alan ile birlikte doğrusal olmayarak artar çünkü bütün domainler elektrik alan yönünde yönlenmeye başlarlar (AB kısmı). Yüksek elektrik alan altında ise, kutuplanma BC kısmına karşılık gelen doyum durumuna ulaşacaktır, bu bölgede iken domainlerin çoğu kutuplama alanının yönünde hizalanır. Eğer elektrik alan git gide sıfıra düşerse, kutuplanma CBD yolunu izleyerek düşecektir. CB kısmından E’deki kutuplanma eksenine (veya sıdır-alan eksenini) kadar olan doğrudan yola çıkarak, OE’nin kendiliğinden kutuplanma (P_s) ve OD’nin ise kalıcı kutuplanma (P_r) olarak tanımlarız. Temel olarak normal alan-uyarılma dielektrik kutuplanması (field-induced) yüzünden doğru P_s ’dan P_p ’ye yükselir. P_r , P_s ’den daha küçüktür çünkü alan sıfıra düştüğünde, bazı domainler gerinim mevzusundan dolayı orijinal konumlarına geri dönerler, bu yüzden bu domainlerin net kutuplanma üzerindeki katkısı da düşer. Çoğu ferroelektrik malzeme için, normal alan-uyarılma dielektrik kutuplanmasından dolayı bu bileşen (P_r) kalıcı kutuplanmaya kıyasla çok düşüktür. Bundan dolayı, çoğu uygulamada bu bileşen göz ardı edilir. Şekil 1.15’de gösterilmiş olan P_p ve P_s ’lerin şiddetleri arasındaki abartılı fark olayın görsel olarak daha iyi anlaşılması adınadır.

Kutuplanmayı sıfırlayabilecek yeterli alana ise zorlayıcı elektrik alan (E_c) (sıfır kutuplanma eksenini üzerindeki OR kısmı) adı verilir. E_c sadece sıcaklık değil ölçüm frekansına ve uygulanan alanın dalga boyunda bağlıdır. Ters yönde, uygulanan elektrik alan sıfıra düştüğünde, kutuplanma tersine döner, domainler kutuplanmadan önceki şekle kavuşur ve domain duvarlarındaki hareket kutuplanma yönünün değişmesine neden olur. Histerisiz, çevrilebilir yarı kararlı dipollerin, uygulanan alan döngüsü esnasında ihtiyaç duyulan enerji ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Genelde, histerisiz döngüsü, ısınmanın engellenmesi adına 60 Hz veya daha düşük alternatif akımlar ile ölçülür.



Şekil 1.15. Tipik ferroelektrik histerisiz döngüsü [Kao K. C.,2004].

Ferroelektriklik genellikle çok kristalli malzemelerde örneğin seramiklerde, rastgele yönlü kristal kafesler nedeniyle tek kristallere nazaran daha zordur. Bu nedenle Şekil 1.16.(a)'da gösterildiği gibi neden bazı tek kristallerdeki kutuplanmanın çevrilmesiyle daha büyük ve dik kare şeklinde bir histerisiz döngüsü elde ortaya çıkar. Şekil 1.16.(b)'de ise birim hücre eksenlerinin kısmen düzenli olmayan dizilimlerinin sonucu olarak ortaya çıkan daha ağır işleyen çevirimler yüzünden, bazı seramiklerde döngü karemsi olmayan bir hal alır.

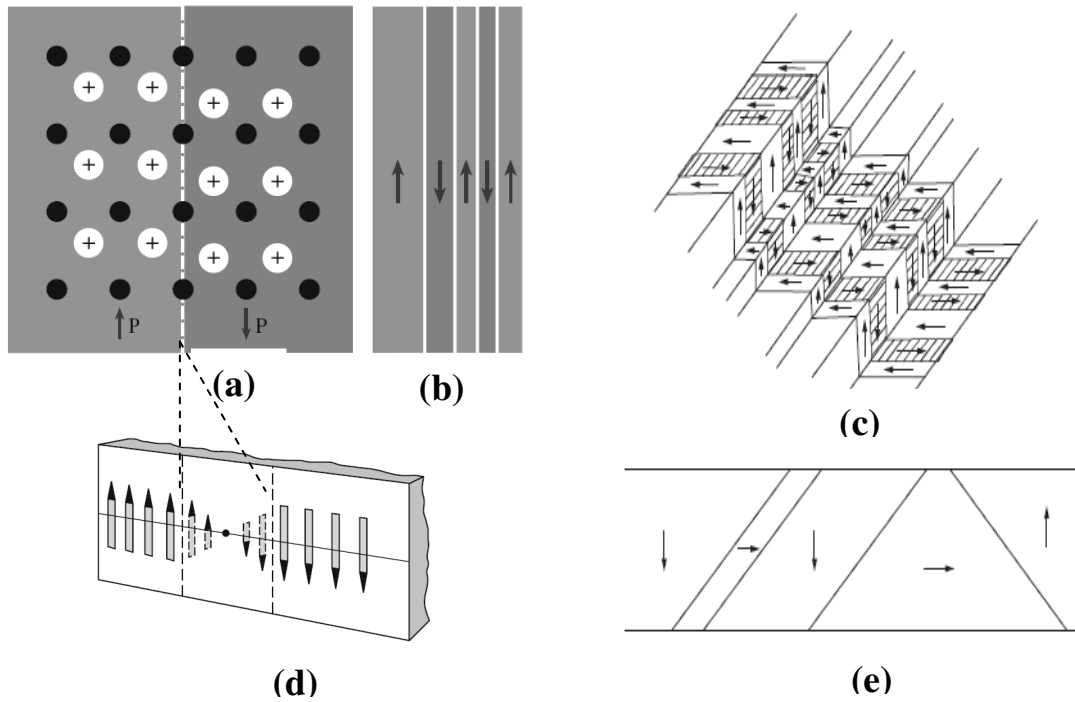


Şekil 1.16. (a) Kare ve (b) oval tipteki histerisiz döngüleri, (c) Rochelle tuz'unun sıcaklığa olan bağımlılığı. $T_c=24^\circ\text{C}$ (A), $T=19^\circ\text{C} < T_c$ (B), ve $T=42^\circ\text{C} > T_c$ [Kao K. C.,2004].

Ferroelektrik malzemeler T_c altında ferroelektrik özellik gösteren polar yapıda iken bu sıcaklığın üzerinde polar olmayan bir yapıdadırlar. Histerisiz döngüsünün şekli sıcaklığa bağımlı olduğu aşikârdır. Şekil 1.16. (c)'de gösterilen Rochelle tuzunuza ait iki farklı sıcaklıkta belirlenmiş histerisiz döngüsünün şekli vardır. $T > T_c$ üzerinde döngü git gide azalarak T_c 'den çok daha yüksek sıcaklıklarda ise düz bir doğru şekline gelir ve ferroelektrik özellik tamamen yok olur. Ama bazı ferroelektrikler vardır ki uygulanan elektrik alandan daha yüksek bir kritik alan (E_c) ile $T > T_c$ 'de paraelektrik durumdan ferroelektrik duruma geçirilebilir. Başka bir deyişle uygulanan elektrik alan kritik alandan daha yüksek ise T_c , daha yüksek bir sıcaklık değerine kaydırılabilir. Yani uyarılmış ferroelektriklik için daha yüksek bir elektrik alan gerekmektedir. Eğer bir ferroelektrik malzeme T_c 'den çok az yüksek bir sıcaklıkta, çok yüksek bir alternatif akım alana maruz bırakılırsa, iki küçük histerisiz döngüsü oluşur. Örneğin BaTiO_3 'nın tetragonal ortorombik dönüşümün meydana geldiği 5°C 'deki dönüşüm sıcaklığında, kritik elektrik alandan daha yüksek bir alternatif akım alanı ile üçlü histerisiz döngü oluşur; ortada ana bir döngü ile çok yüksek alanlarda oluşan iki küçük döngüden oluşan bir yapı meydana gelir [Kao K. C., 2004].

Ferroelektrik olan tek kristal, T_c 'nin altında kendiliğinden kutuplanmaya sahiptir. Eğer kutuplanmanın bütün dipolleri tek bir yöne doğru yönlendirse, sistemin elektrostatik enerjisi çok büyük olur ve sistem kararsız hale gelir. Doğal olarak, bir sistem domain diye adlandırılan, her biri aynı yöne doğru sıralanmış çok sayıda dipol içeren kristaldeki belli bölgeleri oluşturarak, potansiyel enerjisini düşürmeye meyillidir. Domainler, farklı domain kutuplanmalarının bir diğerini kompanse etmesiyle düzenlenir ve bütün kristaldeki her yönde net kutuplanma yok olur. Farklı yönlerde yönlendirilmiş dipoller nedeniyle iki komşu domainin arasında oluşan domain duvarı denilen bölge ile domainler birbirinden ayrılırlar. Tek kristalde domain duvarı olmayabilir böyle bir durumda net kutuplanma sıfır olur ama tek kristalin bütün dipollerinin aynı yönde hizalanmasıyla oluşacak tek domainli bir yapı için muazzam kuvvette bir elektrik alan gerekmektedir. Böyle bir durumda, bütün domainlerin tek bir domain oluşturduğu bir durumdur. Seramik gibi çok kristalli yapılar için, tanelerin kristal eksenleri rastgele konumlandığı için, elektrik alan ile tek domain elde etmemiz imkansızdır [Kao K. C., 2004].

Domainler kristal içinde birkaç yerde çekirdeklenmeye başlayınca, faz dönüşümü başlar ve ferroelektrik eksenlerde dönüşüm yeni fazın her yerinde tamamlanana kadar domain çekirdeklerinin gelişimi devam eder. Tek eksenli TGS kristali gibi ferroelektrik de, domainler iki muhtemel dipol yönüne sahiptirler, bu yüzden komşu domainlerin karşıt yönlerde olmasıyla meydana gelen ikizlenme neticesinde kutuplanma meydana gelir. Bu durumdaki domain duvarlarına Şekil 1.17 (a), (b) ve (d)'de gösterilmiş olan 180° lik domain duvarları adı verilir. BaTiO_3 gibi çok eksenli ferroelektriklerde ise ikiden daha çok dipol yönü mevcuttur [Kao K. C.,2004]. Örneğin, tetragonal fazda, kutuplanma c-ekseninde meydana gelir başka bir deyişle kübik yapının uzamasıyla oluşmuştur. Ancak ferroelektrik fazda, kübik yapıdan türetilmiş altı kolay yön mevcuttur, yani, c eksenini $\pm x$, $\pm y$ ve $\pm z$ yönlerinde olabilir. Bunun anlamı ise küp köşeleri boyunca mevcut üç çift paralel olmayan yönlerin olmasıdır ve domainler altı farklı kutuplanma yönüne sahiptirler.



Şekil 1.17. Domainlerin şematik gösterimi: (a) 180° 'lik iki domaindeki iyonik yer değişimi, (b) farklı boyuttaki birkaç tane 180° 'lik domainin gösterdiği domain yapısı, (c) 180° ve 90° 'lik domain duvarları (d) duvar kalınlığı 0.2-0.3 nm 180° 'lik domainler, (e) c ve a doğrultularındaki domainlerin karışımı (a c'ye diktir) [Carter C. B. and Norton M.G.,2007], [Kao K. C.,2004].

Burada değişik tipteki domain duvarlarının oluşmasına neden olacaktır. Paralel olmayan dipoller ile ayrılanlar 180° 'lik, dik olarak ayrılmış olanlar ise 90° lik domain duvarlarıdır (Şekil 1.17 (c)). Benzer olarak rombohedral birim hücreli ferroelektrik fazlarda, kutuplanma hacim köşegenleri boyunca olur. Bu durumda, kendiliğinden kutuplanma için sekiz kolay yön vardır. Komşu domainler 70.5° ve 110° domain duvarlarıyla ayrılırlar. Kristal içindeki tipik domain desenleri Şekil 1.17 (e) 'de gösterilmiştir [Kao K. C.,2004].

Elektrostatik enerji, depolarizasyon alanının azalması yüzünden oluşan domainlerin sayısının artmasıyla azalır. Ancak domain oluşum işlemi, sonsuza kadar devam etmez, çünkü belli miktarda enerji farklı domain duvarları arasındaki duvarlarda depolanır [Kao K. C.,2004].

İdeal kristalde, domain duvarı enerjisi depolarizasyon alanın enerjisindeki düşüşü dengeleyen belli bir değere ulaştığında, kristaldeki toplam potansiyel enerji minimum seviyeye ulaşır. Bu gibi bir durumda, domain dizilimi dengeye ulaşır ve bu sıcaklıkta istikrarlı bir hale ulaştığı düşünülür. Fakat tamamen iletken olmayan ve çeşitli kusurlar içeren gerçek kristallerde, domain kofigürasyonu herhangi bir sıcaklıkta çok zor istikrarlı hale gelir çünkü kendiliğinden kutuplanma ile indüklenmiş yükler malzemelerdeki iletken taşıyıcılar tarafından kısmen kompanse edilir, depolarizasyon alanı ve kutuplanmanın homojenliği çeşitli kusurlar tarafından çarpıtılır. Benzer kusur ve gerçek kristallerin iletkenliği nedeniyle, domain desenleri hiçbir zaman mutlak minimum serbest enerjiye eş değer olamazlar. Bunun anlamı ise domain dizilimin yarı kararlı olup yaşlanmaya sebebiyet vermesidir [Kao K. C.,2004].

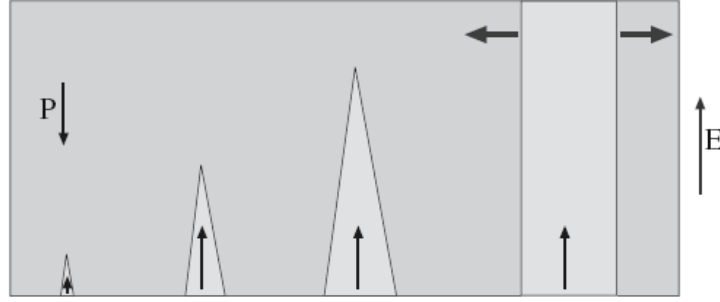
Genelde, gerinim enerjisi ferroelektriklerdeki domain duvar yığınınındaki baskın bileşendir ve bu yüzden 180° ve 90° 'lik duvarlar belirgin biçimde farklı davranış sergilerler. Uygulanan elektrik alanın etkisiyle 180° 'lik duvarlar daha kolay hareket eder. 180° 'lik duvar, çevirici herhangi bir kutuplanma vektör ve kristalde herhangi bir şekil değişimi olmaksızın, katyonları elbirliğiyle kafesin diğer yük sonlarına doğru taşımak için çok az hareket gerektirir. Bunun anlamı, duvarların elektrik alana karşıt doğrultudaki kutuplanma ile domainlere doğru hareket etmesi, sonunda büzölüp yok olarak, domainlerin elektrik alan doğrultusundaki kutuplanma ile yana

doğru genişlemesidir. Diğer bir deyişle, iki ters yöndeki paralel domainler birleşir ve bütün dipolleri elektrik alan yönünde hizalanmış büyük bir domain oluştururlar. Fakat iki 180° 'lik duvar yeteri kadar yakınsa, bunlar birbirine doğru hareket etmez ve aralarında bir çekim oluşur. Bu çekim, elektrik alan uygulandığında çok dar yarı kararlı aniden kaybolan bir bölgenin oluşmasına sebebiyet verir [Kao K. C.,2004].

90° 'lik duvarları hareket ettirmek nispeten daha zordur ve genellikle belli bir eşik değerin daha üstünde elektrik alan gerektirir. Genelde, hareket çekirdeklenme ve kutuplu yeni domainlerin elektrik alan yönünde oluşumu içerir. Bundan dolayı, uygulanan elektrik alana dik kutuplu domainlerin kutuplanma boyunca alan yönüne değişimi kimi zaman kristalin şeklinde değişime sebebiyet verir. Çok eksenli ferroelektriklerin uygulanan elektrik alan doğrultusunda kutuplanma işlemi oldukça karmaşık olabilmektedir [Kao K. C.,2004].

Basit bir örnek vermek gerekirse, c-ekseni boyunca kutuplanmış olan tetragonal fazdaki tek domainli kristalde, elektrik alan a-ekseni boyunca (c-eksenine dik) uygulanırsa, yeni birçok iğnemsî domain yüzeyde çekirdekleşir ve elektrik alan doğrultusunda kutuplanır, bir çivi şeklinde oluşur. Bu yeni domainlerin oluşumu bütün kristalde elektrik alan doğrultusunda aynı yönde kutuplanıncaya kadar devam eder [Kao K. C.,2004].

Bu yeni formdaki domainler kristal numunenin yüzeyinde (genellikle elektrot yüzeyinde) meydana gelir ve yana doğru çok az hareket eden duvarlar ile uygulanan elektrik alan doğrultusunda gelişirler (Şekil 1.18). Ancak yeni domainlerin çekirdekleşmesinin çok zor olduğu düşünülebilir çünkü özellikle çok domainli kristallerdeki çok sayıdaki elektro-mekanik etkileşimler nedeniyle hali hazırda birçok çekirdek mevcuttur [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].



Şekil 1.18. Elektrik alan altında ferroelektrik domainlerin gelişimi [Carter C. B. and Norton M.G.,2007]

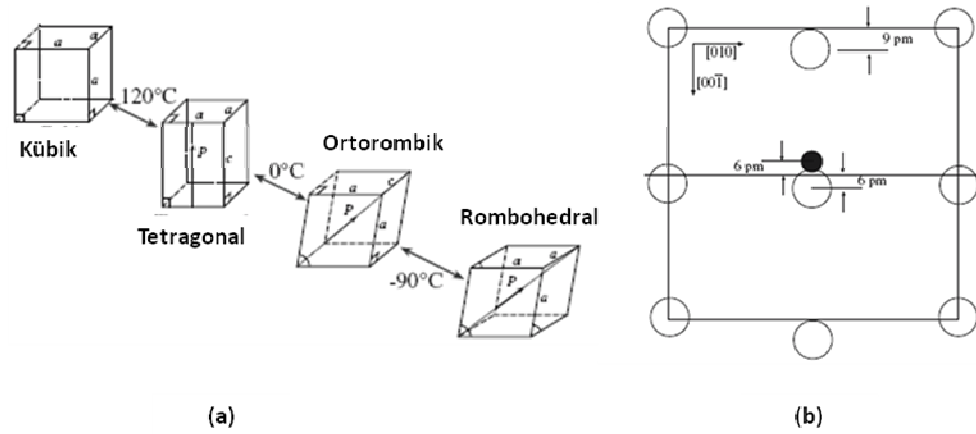
Yana doğru hareket eden 90° 'lik duvarların uygulanan elektrik alan doğrultusunda olduğu gözlenmiştir. 90° 'lik duvarlar sadece birkaç kafes sabiti kadar olduğundan, duvar hareketi için gereken aktivasyon enerjisi toplam duvar enerjisine oranla çok küçüktür [Kao K. C.,2004].

90° 'lik duvarların hareketi için gereken kritik alan çekirdekleşme ve yeni domainlerin oluşması için gerekenden daha küçüktür [Kao K. C.,2004]. Ama hareket kristalin şeklinde değişikliklere neden olur. Birbirinden ayrılırlar ve dönüşüm bölgesinde polarizasyon yönleri değişir. Ama domain duvar kalınlığı sıcaklık ve kristal saflığıyla değişebilir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

1.5.3. Faz Dönüşümü ve Curie Sıcaklığının Etkisi

Ticari olarak, en önemli ferroelektrik malzemeler Ti bazlı perovskit yapıdaki seramikler olan BaTiO_3 ve PbTiO_3 'dür. Ferroelektrik malzemelerdeki faz dönüşümü T_c 'de simetri merkezli polar olmayan bir yapıdan simetri merkezli olmayan polar yapıya dönüşmesi şeklindedir. Tipik olarak perovskit yapı yüksek sıcaklıklarda kübik hale gelir ve sıcaklık düşürüldüğünde yapı tetragonal olur. Kristalografik değişimler, BaTiO_3 'da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sonuçta kutuplanma oluşur ve kristal kafesin değişmesine neden olur [Kao K. C.,2004].

Şekil 1.19 (a)'da BaTiO_3 polimorflarının sıcaklığın artmasıyla birlikte sergilediği kutuplanma doğrultuları gösterilmiştir. BaTiO_3 , 0°C 'nin altındaki bir sıcaklıkta ortorombik birim hücreye sahiptir ve polar eksen bir yüzey köşegenine paraleldir $[011]$ yönünde uygulanan bir elektrik alan Ti^{4+} iyonlarının merkezden ayrılmasına neden olur. -90°C 'nin üzerinde ise yapı polar eksenini hacim köşegeni boyunca uzanmış bir hale gelir. Ti^{4+} merkezden ayrılıp $[111]$ yönünde uzanır. BaTiO_3 da orijinal kübik yapıda kendiliğinden polarizasyon yönündeki genleşme ve dik yönde meydana gelen daralmayla karakterize edilir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

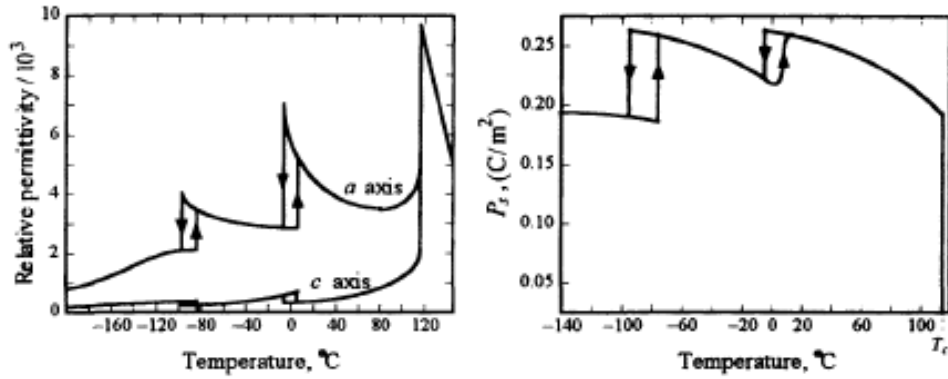


Şekil 1.19. (a) BaTiO_3 polimorflarının sergilediği kutuplanma doğrultuları, (b) BaTiO_3 $[100]$ projeksiyonunda gösterdiği iyonik yer değişimi [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

Kübik yapıda, TiO_6 oktahedronu simetri merkezine ve birbirini etkisiz hale getiren paralel ama karşıt yöndeki altı tane Ti-O dipol moment çiftine sahiptir. T_c 'nin altında Ti iyonları merkezi terk ederek, birim hücrede kalıcı bir dipol momentin oluşmasına neden olur (Şekil 1.19 (b)). Bununla birlikte Şekil 1.20'de gösterildiği gibi dielektrik sabit ve doyum noktasındaki kutuplanmada değişiklikler meydana gelir ve en belirgin özelliği ise k' değerinin tetragonal kübik dönüşümün meydana geldiği sıcaklık civarında keskin bir artış sergilemesidir. Paraelektrik ferroelektrik dönüşümünün ve yapısal faz dönüşümünün temelini iyi anlaşılabilmesi için, öncelikle kafesin kutuplanmasının yerel alanları nasıl etkilediği anlaşılmalıdır. Eşitlikte (1.29), E_{loc} : yerel alanın uygulanan elektrik alanının (E) ve kutuplanma ile ilişkisi gösterilmiştir. Burada β : yerel alandaki artışın bir ölçüsüdür

(Kutuplanabilirliğin a sıcaklıkla ters orantılı olarak değiştiği varsayılırsa, örneğin $Na = C/T$).

$$E_{loc} = E + \frac{\beta P}{\epsilon_o} \quad (1.29)$$



Şekil 1.20. (a) BaTiO₃ tek kristalinin, a ve c eksenleri yönlerindeki göreceli dielektrik sabitindeki değişim (b) Polikristal BaTiO₃ için doyum noktasındaki polarizasyonun sıcaklığa olan bağımlılığı [Carter C. B. and Norton M.G., 2007]

Eşitlik (1.30) de Curie-Weiss eşitliği olan $\chi_{diel} = C/(T - T_c)$ ve $T_c = \beta C$, $T_c = \beta C' / \epsilon_0$ türetilmiştir.

$$k' - 1 = \frac{N\alpha}{\epsilon_o - \beta N\alpha} = \frac{(T / \beta)}{T - T_c} \quad (1.30)$$

C , ise ferroelektrik malzemenin Curie sabitidir. Eşitlik (1.30) faz dönüşümünü tahmin edebilmek adına önemli bir yere sahiptir, T sıcaklığı Curie sıcaklığına ulaştığında, ya da $\epsilon_0 = \beta Na$ olduğunda, kristalde değişiklikler meydana gelir. Bütün bağlar itici ve çekici kuvvetlere sabittir ve bunlar toplam bağ enerjisinin bir parçasıdır. Sıcaklık düştüğünde, çekici güçler zayıflar ve yumuşaklaşır, harmonik olmayan bağın artması bunu izler ve iyonların yer değiştirme şiddetleri de artmasıyla sonuçta dielektrik sabitte bir artış meydana gelir. Harmonik olmayan bağlarda sonsuza kadar bir artış olamayacağından, belli kritik bir sıcaklıkta birim hücrenin

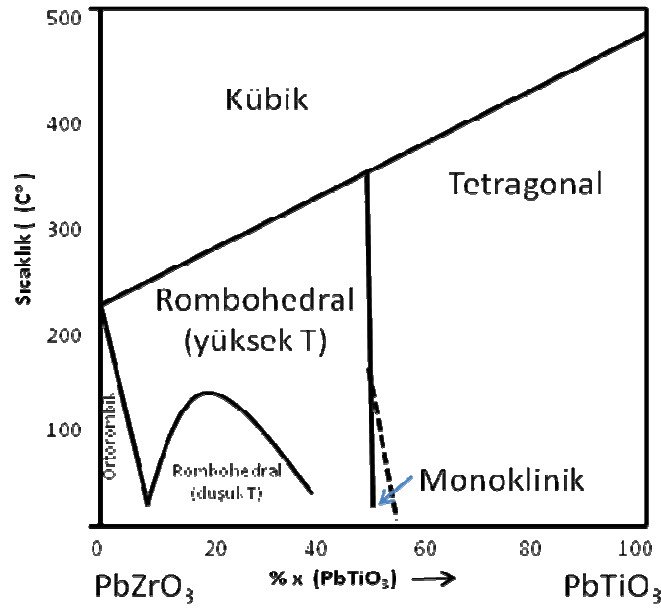
merkezinde bulunan Ti^{4+} iyonlarının enerji kuyuları ikiye ayrılırlar. İyonlar bir tarafta toplandığında, aynı tarafa oturmuş olan iyonların etkileşimlerin meydana gelmesiyle kendiliğinden kutuplanmaya neden olur [Carter C. B. and Norton M.G.,2007].

1.6 . Kurşun Bazlı Seramikler ve Özellikleri

1.6.1. Protatip Ferroelektrik Kurşun Esaslı Katı Çözelti Sistemi: Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT)

PZT seramik ailesi, genel olarak kurşun oksit (PbO), zirkonya (ZrO_2) ve titanyum oksit (TiO_2) bileşiklerinden oluşur. $BaTiO_3$ perovskit yapısıyla benzer ferroelektrik özellikler taşır çünkü eşit sayıda çift valanslı (Pb^{2+}), dört valanslı (Zr^{4+} ve Ti^{4+}) katyonlara sahiptir. PZT bileşiklerinin bileşim ve mikroyapıları kontrol edilerek, özel uygulamalar için istenen özelliklerde ayarlanabilir. PZT bileşikleri $PbZrO_3$ ve $PbTiO_3$ bileşiklerinin karışımından meydana gelir.

Genel formülü $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ olmakla birlikte x değeri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Ferroelektrik seramiklerin faz diyagramları genelde bileşimlerin fonksiyonu olarak faz geçiş sıcaklıklarına göre çizilmiştir. Tipik PZT denge faz diyagramı Şekil 1.21’de gösterilmiştir [Carter C. B. and Norton M.G.,2007].



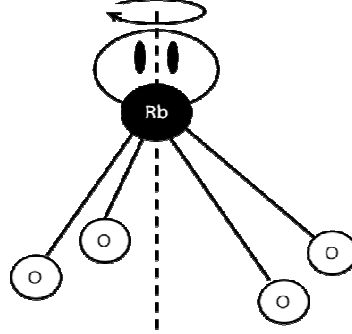
Şekil 1.21. PZT katı çözeltisi faz diyagramı [Izyumskaya N. et al, 2007]

PbZrO_3 oda sıcaklığında kafes parametreleri $a = 0.588$ nm, $b = 1.176$ nm, ve $c=0.820$ nm olan bir ortorombik yapıdır. Anti ferroelektrik özelliği sahip olup $T_c=231^\circ\text{C}$ 'dir. Zr^{4+} iyonunun merkezdeki oktahedral konumdan komşu birim hücredeki Zr^{4+} ile ters yönde dipol momente sahip olduğundan (anti paralel) net kutuplanma sıfır olur. PbTiO_3 ise BaTiO_3 ile izomorf olup kafes parametreleri $a =0.390$ nm ve $c = 0.415$ nm'dir. Oda sıcaklığında perovskit yapıdaki ferroelektrikler içinde en yüksek Curie sıcaklığına (495°C) sahiptir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

Fazın kübik paraelektrik yapıda olması, uygulanan elektrik alanın sistemi çarpıtarak kutuplu olmayan bir durumdan kutuplu duruma taşıması anlamına gelir ama elektrik alan kaldırılıncaya çabuk bir şekilde sistem ısı karışma(thermal agitation) nedeniyle gevşeyerek orijinal kutuplu olmayan durumuna döner [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

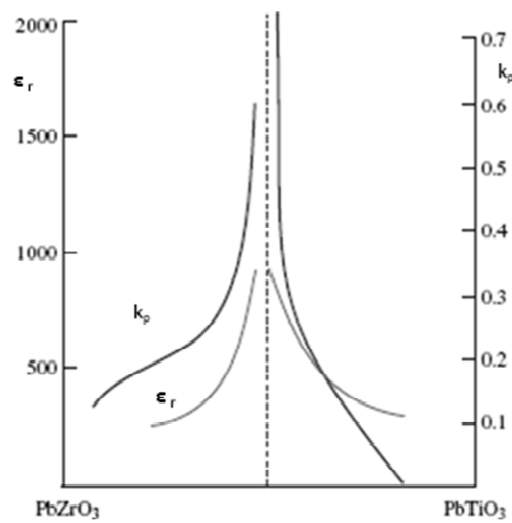
Şekil 1.21.'de gösterilmiş olan PZT' nin bütün Curie sıcakları BaTiO_3 'dan daha yüksektir. Bunun temel nedeni ise, Pb^{2+} iyonlarının son dolu kabuklarının ötesinde bulunan iki dış elektrona (yalnız çift elektronlar) sahip olmasıdır Bu tür iyonlar Rydberg iyonları diye isimlendirilir (Şekil 1.22). Bu dış elektronlar komşu oksijen iyonları ile kovalent bağ yapılmasına katkıda bulunurlar. Oluşan ekstra bağların kutuplu durumdan kutuplu olmayan duruma dönüşebilmesi için büyük ısı

enerjiye ya da yüksek sıcaklığa gereksinim duyulur. Bu sayede PZT yüksek T_c 'a sahiptir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].



Şekil 1.22. Rydberg iyonun şematik gösterimi [Özgül M.,1998]

PZT'de tetragonal-rombohedral fazların birlikte bulunduğu morfotrofik faz sınırı (MFS) $x=0.5$ civarındadır, düşük sıcaklıklarda ise morfotrofik faz sınırı monoklinik faza dönüşür. Çoğu piezoelektrik cihazda kullanılan PZT sistemleri, MFS civarında avantajlı kristalografik morfolojiye sahiptir. Şekil 1.23'de ticari bir MFS civarındaki PZT seramiğine ait özelliklerde meydana gelen ani değişim gösterilmiştir. PZT seramikleri MFS civarında yüksek k_p ve yüksek ϵ_r değerlerine sahiptir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].



Şekil 1.23. PZT seramiğinin k_p ve ϵ_r değerlerinin bileşime göre değişimi [Kao K.C., 2004]

PZT seramikleri genelde dopantlar (ek ilaveler) (0.05 ile 0.5 at% arasında) kullanılarak çok özel uygulamalar için özellikleri modifiye edilebilir. Donor (verici), örneğin B konumundaki Zr^{4+} ile Nb^{5+} veya A konumundaki Pb^{2+} ile La^{3+} yer değiştirmesi ile elektriksel nötrallite Pb^{2+} boşlukları sayesinde sağlanır. Donorlar, domainlerin yeniden oryantasyonunu sağlar ve malzeme bu ilave ile düşük zorlayıcı alan (E_c), yüksek kalıcı kutuplanma (P_r), yüksek elektriksel bağlaşma faktörü (k), yüksek dielektrik kayıp ($\tan \delta$), yüksek elastik esneklik ve düşük yaşlanmaya sahip dikdörtgenimsi histerisiz döngüsü sergiler. Yüksek hassasiyet gerektiren hidrofona, ses yükseltici vb. uygulamalarda kullanılırlar [Carter C. B. and Norton M.G., 2007]. Akseptör (alıcı), örneğin B konumundaki Zr^{4+} ile Fe^{3+} yer değiştirmesiyle birlikte oksijen boşlukları oluşur. Domain yeniden oryantasyonu sınırlanır ve bu yüzden düşük elektriksel bağlaşma faktörü (k), düşük dielektrik kayıp ($\tan \delta$), düşük elastik esneklik ve yüksek yaşlanmaya sahip zayıf histerisiz döngü sergiler. Sonar ve ultrasonik dönüştürücü gibi yüksek güç cihazlarında kullanılırlar [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

İzovalans (eş valanslı), örneğin; A konumundaki Pb^{2+} ile Ba^{2+} veya Sr^{2+} veya B konumundaki Zr^{4+} ile Sn^{4+} ile yer değiştirir ve yer alan iyon diğeriyle eş valanslı ve benzer iyonik boyuta sahiptir [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

Katı çözeltiler genelde çok yüksek oranda bu tür ilavelerden içerir ve T_c değeri düşebilir. Histerisiz döngüsü, ilave içermeyen bir yapıya göre çok az gelişir. Düşük $\tan \delta$ ve elastik esneklik ile yüksek yaşlanma oranı sergilerler. Bu tür seramikler güdümlü torpido gibi yüksek harekete geçirici uygulamalarda kullanılır [Carter C. B. and Norton M.G., 2007].

1.6.2. Kurşun Magnezyum Niobat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) Relaksör Ferroelektrik Sistemi

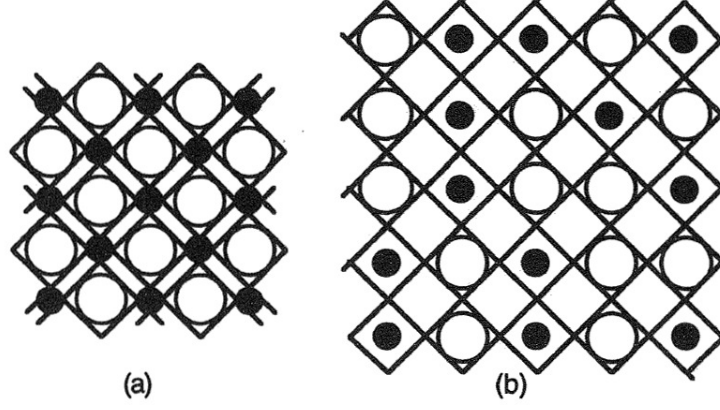
BaTiO_3 bazlı çoğu bileşimin dielektrik özellikleri 500 Hz ile Ghz'lere kadar olan aralıkta frekansla birlikte pek değişmez. Oysaki dielektrik relaksör ferroelektriklerin geçirgenliklerinin gerçek kısımları sıcaklığının fonksiyonu olarak güçlü bir frekans dağılımlıyla geniş pik şeklinde oluşur [Moulson A. J. and Herbert J.M., 2003]

Relaksör ferroelektrik özellikler birçok perovskit ve tungsten bronz yapısına sahip bileşim ve katı çözeltilerde oluşur. Perovskit yapıdaki özellikler çoğunlukla, ABO_3 yapısındaki kafes konumların birinde yerleşmiş olan farklı valanslı katyonların karışımıyla ilintilidir. Tipik A-konumu yer alan örnekleri olarak bizmut stronsiyum titanat, $(\text{Bi}_{2/3x}\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$, ve Kurşun lantanyum zirkonyum titanat, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2/3x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLZT), B-konumu yer alan bileşik örnekleri olarak kurşun magnezyum niobat, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), kurşun çinko niobat, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PZN), kurşun skandiyum tantalatı, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) gösterebiliriz. A-konumu sistemlerinde relaksör özelliklerin açığa çıkması için kimyasal formüldeki x kritik bir değer üzerinde olmalıdır [Heywang W.et al, 2008].

Relaksörlerin düşük sinterlenme sıcaklığı ve yüksek geçirgenliğe sahip olduklarının farkına varılmasıyla birlikte çok katlı seramik kapasitörlerin üretimi ucuzlamakla kalmamış aynı zamanda yüksek hacimsel verimli hale gelmiştir. Diğer yandan yüksek elektrositriktif katsayılarından dolayı eyleyiciler için itici güç olmuştur [Smolenskii G.A. and Agranovuskaya A.I., 1959]. Relaksörlerin göze çarpan üç önemli özelliği yüksek geçirgenlik, bulanık faz geçişi ve dielektrik gevşemedir.

Düzenli olmayan perovskitlerin muazzam yüksek geçirgenliğinin kaynağını anlayabilmek için öngörülen kristalografik model hareket eden iyon modelidir. Şekil 1.24 (a) ve (b)'de düzenli ve düzensiz $\text{A}(\text{B}_{11/2}\text{B}_{11/2}\text{O}_3)$ perovskit kristaller gösterilmiştir. Şekil 1.24 (a)'da düzenli bir yapıda küçük B atomlarının etrafı komşu atomlar tarafından çepeçevre sarıldığından ötürü daha az hareket alanının olması

beklenir. Şekil 1.24 (b)'de gösterilen düzensiz yapıda, iyon modelinin rijit olduğunu varsayarsak, küçük boyutlu B iyonları için daha büyük hareket alanı olması beklenir çünkü büyük B iyonları kafes çerçevesini açmıştır.

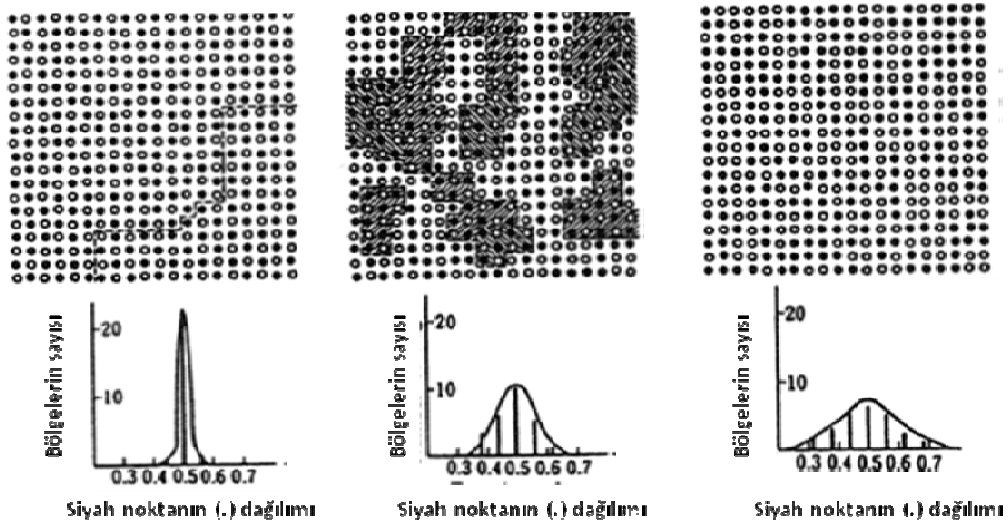


Şekil 1.24. (a) Hareket alanı kısıtlı olan düzenli yapı, (b) hareket alanı daha büyük olan düzensiz yapı [Uchino K., 2000].

Düzensiz bir perovskit yapıya elektrik alan uygulandığında, çok hareket alanına sahip B iyonları (genelde yüksek değerlikli) oksijen çerçevesini çarpıtmaksızın kolayca yer değiştirebilir. Birim elektrik alana göre daha yüksek kutuplanma olması beklenir. Diğer bir deyişle, yüksek dielektrik sabit ve yüksek Curie-Weiss sabiti oluşan tipik durumlardandır. Diğer yandan, az hareket alanına sahip düzenli perovskitlerde, B iyonları oktahedronu çarpıtmadan kolayca hareket edemezler. Bu yüzden daha düşük geçirgenlik ve Curie-Weiss sabiti oluşur.

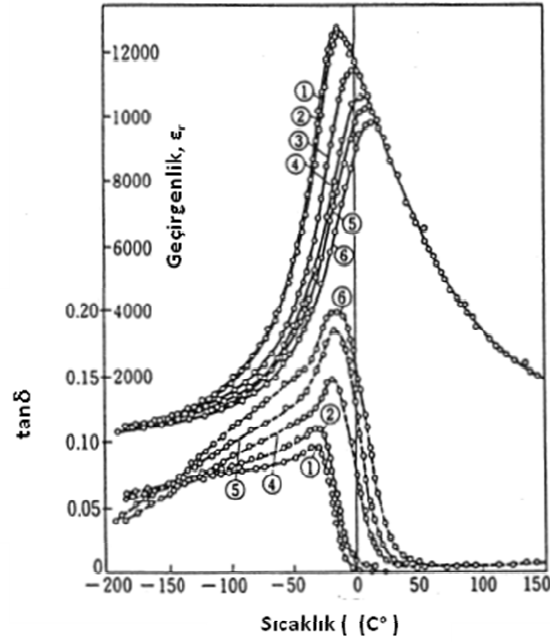
Relaksör ferroelektriklerdeki bulanık faz geçişinin tam olarak nasıl oluştuğu henüz netlik kazanmamıştır. “Mikroskobik bileşim değişimi” adı verilen model şu an en yaygın olarak kabul gören bir modeldir. Kaenzig adı verilen tek bir bölge içerisinde (minimum polar bölge boyutu içerisinde kutuplanma oluşabilir), genelde 10-100 nm boyutundaki B_I^{2+} ve B_{II}^{5+} iyonlarından oluşmuş yerel değişim bölgecikleri mevcuttur. Şekil 1.25’de bilgisayar benzetimiyle elde edilmiş $A(B_{I/2}B_{II/2})O_3$ tipindeki kristale ait bileşim değişiminin, çeşitli iyonik düzen dereceleri gösterilmiştir. B_I/B_{II} oranının değişimi x eksenli Gaussian hata dağılımını izler. Kısa aralık iyon düzeni elektron mikroskopuyla gözlemlenmiş ve sonuçta $(PbMg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ bileşimde 2-5 nm’lik düzenli adacıkların var olduğu ve her birinin çok az farklı ama değişik dönüşüm sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır. Böyle bir

durumda geçirgenlik, örneğin, farklı Curie sıcaklıklara sahip bölgecikler Curie-Weiss kanununda yerine koyulursa, daha geniş bir geçirgenlik piki elde etmiş oluruz. Bu yüzden kimi zaman Curie noktası yerine Curie aralığı kullanılır. Mg/Nb oranı 0.5 olan stokiyometrik bileşime sahip malzemede domainler bütün matris içinde düzenli olarak dağılmış olarak bulur [Uchino K., 2000].



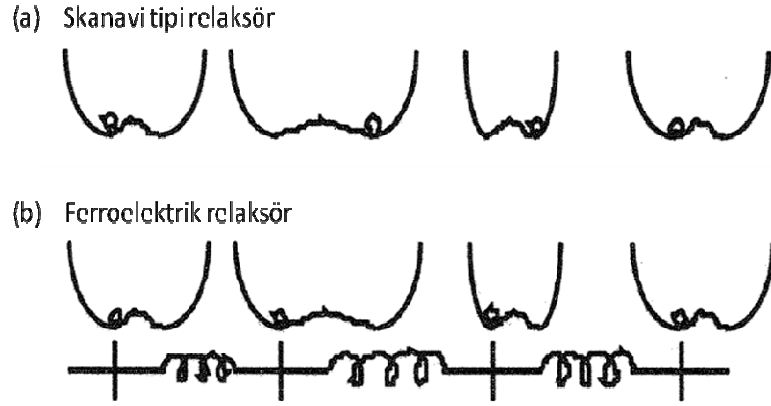
Şekil 1.25. $A(B_{1/2} B_{n1/2})O_3$ tipindeki kristale ait bileşim değişiminin bilgisayar benzetimi [Uchino K., 2000]

Domain boyutları arttığında negatif yüklü domain menzili de artar. Bu da elektrostatik enerjiyle birlikte, domain yapılarının yüksek sıcaklıklardaki kararlılığını izah eder [Moulson A. J. and Herbert J.M., 2003]. Dielektrik gevşeme ise bir başka önemli relaksör ferroelektrik özellik olup geçirgenliğin frekansa bağımlılığıdır olarak tanımlanabilir. Şekil 1.26’de değişik frekans değerlerinde ölçülmüş $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ait geçirgenliğin sıcaklığa olan bağımlılığını göstermektedir [Uchino K., 2000].



Şekil 1.26. PMN'nin değişik frekanslarda ölçülmüş geçirgenlik ve kayıp değerlerinin sıcaklığa göre değişimi: (1) 0.4, (2) 1, (3) 45, (4) 450, (5) 500, (6) 4500 kHz [Uchino K., 2000]

Artan frekansla beraber, düşük sıcaklık ferroelektrik fazının geçirgenliği düşer ve pik yaklaşık 0 C° civarında daha yüksek sıcaklığa kayar. Bu durum BaTiO₃ gibi normal ferroelektriklerle karşılaştırıldığında pikin frekansla birlikte çok az değiştiği görülür. Buradan anlaşılabacağı üzere genellikle ferroelektrik faz dönüşümü olgusuna ek olarak yerel olarak dağılmış düzensiz iyonik yerleşimler ile sığ çoklu potansiyel kuyularının birlikte sebep olduğu bir durumdur (Skanavi tipi gevşeme). Şekil 1.27'da Skanavi ve normal ferroelektrik relaksörler ait modeller gösterilmiştir. Skanavi tipi yerel dipolleri geliştirir ve elektret gibi özellik sergiler. Uzun aralık kooperatif olgusu (ferroelektriklik) şeklindeki gibi üst üste koyulunca, net kutuplanma görülmektedir (Resmedilen yaylar oluşmuş iyonları bağlantılarını gösterir) [Uchino K., 2000].



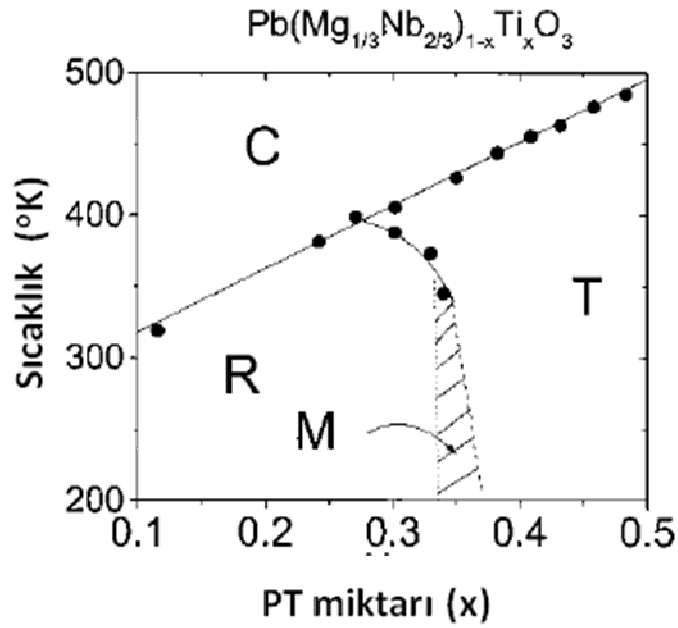
Şekil 1.27. Çok potansiyelli kuyu modelleri: (a) Skanavi tipi ve (b) Ferroelektrik relaksörler [Uchino K., 2000]

Diğer bir dielektrik gevşeme ise, PZN tek kristali üzerinde yapılan bir çalışmada ortaya çıkmıştır. Kutuplanmamış malzemede belli kritik sıcaklıkların altında makroskobik domainler gözlemlenmez, böyle bir durumda iken Curie sıcaklığının altındaki bir değerde yüksek dielektrik geçirgenlik ve düşük kayıp gözlemlenir. Makro domainler elektrik alan ile uyarıldığında, belli kritik sıcaklığın altında dielektrik dağılım kaybolur ve kayıp daha da düşer (çünkü, dielektrik davranış daha da normal hale gelir). Sıcaklık artırıldığında, belli kritik sıcaklığa ulaşıldığı zaman kutuplu malzemedeki makroskobik domainler yok olur, bu sıcaklığın üzerinde ise yüksek dielektrik dağılım ve kayıp ani bir şekilde ortaya çıkar. Bu yüzden malzemede mikro domainlerin oluşmasıyla birlikte dielektrik gevşemede ortaya çıkar [Uchino K., 2000].

1.6.3 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [(1-x)PMN-PT] Katı Çözelti Sistemi

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) iyi voltaj kararlılığı, üstün elektrositriktif etki, düşük sinterlenme sıcaklığı ($<1000^\circ\text{C}$) ve Curie sıcaklığında 1 kHz frekansta 15000 gibi yüksek dielektrik sabitine sahip relaksör ferroelektrik malzemedir [Shroust T.R. and Halliyal A., 1987]. Ama ne yazık ki, -15°C 'lik Curie sıcaklığı, sıcaklığa bağlı birçok uygulamada PMN'in kullanımını sınırlamaktadır [Swartz S.L. and Shourt T.R., 1982]. Curie sıcaklığı 490°C olan normal ferroelektrik PbTiO_3 (PT) eklenmesiyle

PMN'nin Curie sıcaklığı daha yüksek değerlere yükselir [Park S.E. and Shrout T.R., 1997]. PMN ve PT'nin arasında oluşan katı çözeltinin T_c 'si yükselmekle kalmaz, dielektrik özellikler, elektromekanik özellikler ve faz dönüşümleri de değişir [Shrout T. R. and Fielding J. Jr.,1990], [Bokov V.A. and Myl'nikova I.E., 1960]. Şekil 1.28' de faz diyagramı gösterilen (1-x)PMN-xPT sistemi $x=0.3$ ile 0.35 civarındaki rombohedral-tetragonal MFS'de iyi piezoelektrik ve piroelektrik özellikler sergiler [Bokov V.A. and Myl'nikova I.E., 1960].



Şekil 1.28. PMN-PT sistemine ait faz diyagramı. C: Kübik, R: Rombohedral, T: Tetragonal ve M: Monoklinik [Ye Z.-G. et al, 2001]

Reaktif sinterlenme prosesi faz oluşumu ve yoğunlaşmanın birlikte elde edildiği bir ısıtma işlemidir. İki aşamalı bu prosesler malzeme veya proses değişkenlerine bağlı olarak ardı ardına ya da eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir [Rahaman M. N. and Dojenghe L. C., 1993]. PMN-0.32PT seramikleri ağırlıkça % 4 fazla kurşun oksit ilavesiyle Columbite metodu kullanılarak 1250°C'de reaktif olarak sinterlendiğinde, kalıcı kutuplanma (P_r) $\sim 21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, zorlayıcı elektrik alan (E_c) $\sim 8.8 \text{ kV}/\text{cm}$, Curie sıcaklığı $T_c \sim 190^\circ\text{C}$ ve piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) $\sim 325 \text{ pC}/\text{N}$ olarak ölçülmüştür [Kumar P. et al, 2004]. Ancak aynı kompozisyon için ağırlıkça % 0.5 fazla kurşun oksit kullanıldığında ise d_{33} değeri $590 \text{ pC}/\text{N}$ olarak ölçülmüştür [Kelly J. et al, 1999]. Oysaki PMN-32PT seramikleri herhangi fazlardan kurşun oksit olmadan tek aşamalı kalsinasyon ile üretildiğinde ise $P_r \sim 26.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c \sim 4.1$

kV/cm, $T_c \sim 138^\circ\text{C}$ ve $d_{33} \sim 458$ pC/N olduğu bildirilmiştir [Cao L. et al, 2004]. Dielektrik ve piezoelektrik özellikler mevcut kutuplanma sayılarının çokluğu nedeniyle MFS civarında daha yüksek olur. MFS'da üretilmiş seramik bileşimlerin yüksek T_c 'ye sahip olması arzu edilir çünkü yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler düşük T_c birlikte var olursa sıcaklığa daha çok bağımlı olan özelliklerin zarar görmesine ve düşük depolarizasyon (kutuplanmanın kaybolması) sıcaklığına sebep olur [Park S.E. and Shrout T.R., 1997]. PMN-PT seramikleri çok iyi ferroelektrik özelliklerine sahip olmasına rağmen T_c düşük olması nedeniyle PMN-PT bazlı malzemelerinin çalışma sıcaklığını sınırlar.

1.6.4. $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [(1-x)PYbN-PT] Katı Çözelti Sistemi

$(\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PYbN) perovskit yapıya sahip anti ferroelektrik (AFE) bir malzemedir [Smolenskii G.A. et al, 1984]. PYbN yüksek düzenli kompleks bir perovskit yapıya sahip olmasının yanında, Curie sıcaklığı olan yaklaşık 280 ile 302°C civarında keskin bir anti ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığına sahiptir [Poplavko Y.M. and Tasykalov V.G., 1968], [Kwon J.R. et al, 1991]. Bu bileşik geçiş sıcaklığında ise perovskit alt hücresi monoklinik olan ortorombik simetrili düzenli bir yapıya sahiptir. ABO_3 perovskit yapısındaki B konumunda bulunan Yb^{2+} ve Nb^{5+} iyonlarının düzeni, PbZrO_3 'deki anti paralel kayma sergileyen Pb^{2+} iyonları ile benzer olup bu durum X-ışınları kırınım desen çizgilerinde süper kafes yapıya düşük şiddetli ait piklerin oluşmasına neden olur. Yani faz geçiş sıcaklığının altında anti paralel katyon yer değişimi sebebiyle oluşan bu ekstra çizgiler süper kafes yapısı şeklinde adlandırılır [Kwon J.R. and Choo W.K., 1991]

$(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PYbN-PT) katı çözeltisi sistemi artan PT miktarıyla birlikte üç temel faz geçişi sergiler. Bunlar, $0 \leq x < 0.1$ aralığında AFE, $0.1 \leq x < 0.3$ aralığında relaksör FE ve $x > 0.3$ ise normal FE şeklindedir [Yoon K.H. et al, 2000]. PYb-xPT bileşimi $x=0.5$ 'de MFS sahip olup, mükemmel piezoelektrik özellikler sergiler. Artan PT miktarıyla birlikte, B konumundaki Yb^{2+} ve Nb^{5+} iyonlarının düzeni bozulur ve sonunda süper kafes yapısı tamamen yok olup normal FE yapıya geçer [Yamamoto T. and Ohashi S., 1995]. PYbN-xPT seramikleri % 3 ağırlıkça fazla kurşun oksit kullanılarak 950°C gibi düşük bir sıcaklıkta reaktif olarak

sinterlenmiş, $Pr \sim 36 \mu C/cm^2$, $E_c \sim 22 \text{ kV/cm}$, $d_{33} \sim 508 \text{ pC/N}$ ve en önemlisi $Pb(B', B'')O_3$ -PT tipi seramikler arasında en yüksek Curie sıcaklığına sahip (371°C) olan geleneksel yöntemle kıyasla daha iyi dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergileyen seramikler üretildiği bildirilmiştir [Duran C. et al, 2003]. MFS bileşimleri mevcut yüksek sayıdaki kutuplanma doğrultuları nedeniyle yüksek dielektrik ve piezoelektrik özelliklere sahiptirler. Yüksek Curie sıcaklığının tercih edilmesinin sebebi ise mevcut dielektrik ve piezoelektrik özellikler bozulmaksızın daha yüksek sıcaklıklarda çalışan malzemelerin, yani sıcaklık konusunda daha stabil ferroelektrik cihazların dizayn edilebilmesine olanak sağlamasındandır [Park S.E. and Shrout T. R., 1997].

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, gelişmiş dielektrik ve piezoelektrik özellikler elde edebilmek için $(1-x)[(1-y)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y(\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PYbN-PT) üçlü sistemindeki farklı bileşime sahip tozların sentezlenmesi, katı hal sinterleme yöntemiyle seramiklerinin üretilmesi ve elektriksel özelliklerinin saptanması amaçlanmıştır. Mevcut yüksek sayıdaki kutuplanma yönlerinden dolayı morfortrofik faz sınırı (MFS) civarında seramik kompozisyonların yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergiledikleri bilinmektedir. Ancak, iyi elektriksel özelliklere sahip seramiklerin yüksek Curie sıcaklığına (T_c) sahip olmaması durumunda oluşacak düşük depolarizasyon sıcaklığı yüzünden sıcaklığa bağımlı özellikler meydana gelmektedir. Örneğin iyi özelliklere sahip fakat düşük T_c 'ye sahip PMN-xPT seramiklerinin kullanıldığı cihazların çalışma aralığı kısıtlıdır. Bu yüzden, sıcaklık bakımından stabil olan ferroelektrik cihazların dizaynı sırasında dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin yanı sıra T_c 'de göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu amaçla, yüksek T_c , iyi piezoelektrik ve dielektrik özelliklere sahip PYbN-PT (50:50) (PYbNT), MFS civarındaki PMN-PT (68.75:32.5) (PMNT32.5) eklenerek, elektriksel özellikler zarar görmeksizin daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen, daha yüksek T_c ve depolarizasyon sıcaklığına sahip PMN-PYbN-PT üç bileşimli seramiklerin oluşturulması hedeflenmiştir. Değişik PMN/PYbN oranları (25/75, 50/50, 75/25) kullanılarak oluşacak kompozisyonlardaki faz oluşumu ve yoğunlaşma davranışlarının incelenmesi, dahası farklı PMN/PYbN oranlarda hazırlanan bileşimlerin ferroelektrik özelliklerin üzerindeki etkilerinin tayin edilmesi ve birbirleriyle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca farklı PMN-xPT tozları kullanılarak üretilen, PMN/PYbN (75/25) oranına sahip iki farklı seramik üretilerek rombohedral ve tetragonal özelliklerin karşılaştırılması ve üçlü sistemin 75/25 oranına sahip PMN-PYbN-PT sisteminin MFS'nın yaklaşık olarak belirlenebilmesi amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan ham maddeler, içerikleri ve ticari isimleriyle birlikte Tablo 3.1.'de verilmiştir. Bu tozlar kullanılarak PMN-xPT ve PYbNT ana bileşikleri sentezlenmiştir ve daha sonra da sentezlenen ana bileşiklerden asıl üçlü kompozisyonlar üretilmiştir.

Tablo 3.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

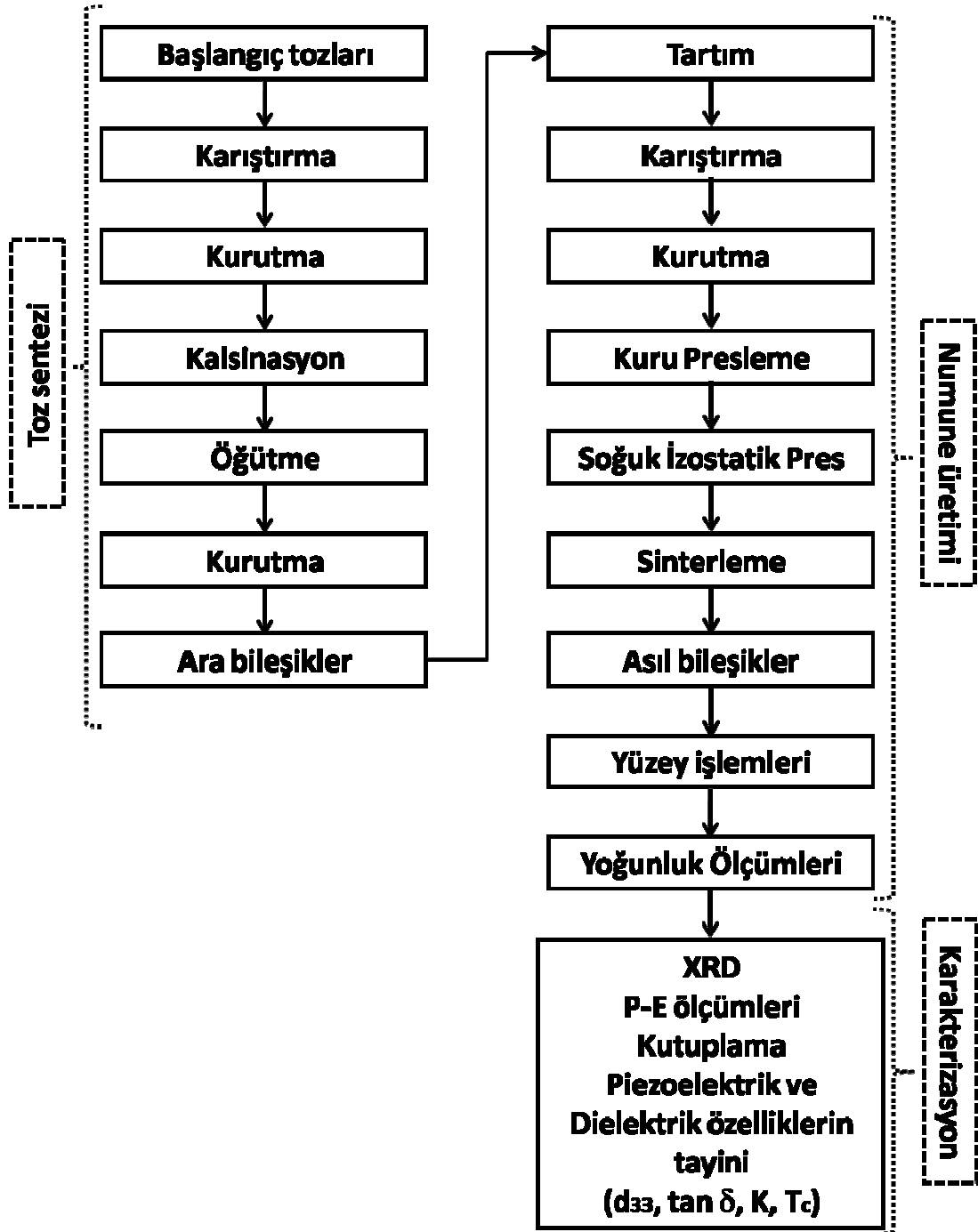
Ham maddeler	Ticari ismi	Özellik
$(\text{PbCO}_3)_2.\text{Pb}(\text{OH})_2$	Alfa Aesar, Almanya	% 99
$(\text{MgCO}_3)\text{Mg}(\text{OH})_2.5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, Almanya	% 99.5
TiO_2^*	Degussa, Danimarka	P25 (yüzey alanı: $49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)
$\text{TiO}_2^\#$	Merck, Almanya	$\geq\%99$
Yb_2O_3	Alfa Aesar, Almanya	(Reacton®); %99.9 (REO)
Nb_2O_5	Alfa Aesar, Almanya	%99.5

* : PbTiO_3 tozunun sentezinde kullanılmıştır.

: (1-x)PMN-xPT tozlarının sentezi sırasında kullanılmıştır.

3.2. Numune Üretim Süreçleri

Tüm bileşimlerin üretiminde Şekil 3.1.'de gösterilmiş olan akım şemasındaki adımlar takip edilmiştir. Öncelikle ara bileşikler diye adlandırdığımız tozlar sentezlenmiş, ardından ara bileşikler kullanılarak asıl bileşikler üretilmiş, en son aşamada ise elektriksel karakterizasyonlar yapılmıştır. Adımların detayları ayrı başlıklar halinde anlatılmıştır.



Şekil 3.1. Toz sentezi, numune üretimi ve karakterizasyonları gösteren akım şeması

3.2.1. Toz Hazırlama Yöntemi

Tozların sentezlenmesi sırasında gerekli karıştırma, öğütme ve tane boyutu küçültme işlemleri için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Kap döndükçe bilyalar tozlara sürekli olarak çarparak ve küçük parçacılara ayrılıp belli bir süre sonrasında homojen olarak karışımın oluşması sağlanır. Bütün tozlar, aşınma direnci ve tokluğu

yüksek olan 3 ve 5 mm çapındaki ZrO_2 bilyalar kullanılarak, NalganeTM yüksek yoğunluklu polietilen kaplar içerisinde, öğütmeyi kolaylaştırıcı Isopropilen, Etanol veya Distile su gibi akışkanlar kullanarak 24 ile 48 saat arası sürelerde bilyalı değirmende karıştırılıp kurutulduktan sonra ara bileşikler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyona tabi tutulan tozlar, toz topaklarının dağıtılması amacıyla öğütülmüştür. Bilyalar kabın yarısını ve öğütülecek tozlar ve akışkan sıvı ise kap hacminin %25'ini dolduracak şekilde ayarlanmıştır. Karıştırma ve öğütme işlemi takiben yapılan kurutma işlemi ise içerisinde manyetik balık bulunan cam beher içerisinde, dönme hızı 200 rpm ve yüzey sıcaklığı 50°C olan (Heidolf marka) manyetik karıştırıcının kullanılarak akışkan sıvı uçuncaya dek devamlı olarak karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Bileşimlerin Sinterleme Öncesi Şekillendirilmesi

Herhangi polimerik bağlayıcı kullanılmaksızın hazırlanan asıl tozlar, sinterleme işleminden önce basınç esaslı yoğunlaştırma esasına dayanılarak şekillendirilmiştir. Öncelikle homojen olarak hazırlanmış toz karışımı, 1 gramlık yığınlar halinde 12 mm çapa sahip çelik kalıp içerisine doldurulmuş ve elle basılarak disk şeklinde hazırlanmıştır. Daha sonra yaş soğuk izostatik pres ile 3 dakikalık 80 MPa basınca maruz bırakılmıştır. Böylece izostatik olarak preslenmiş numunelerdeki yoğunluk değişimleri en aza indirilerek büyük sinterleme sırasında meydana gelen daralmalar sonucu ortaya çıkan çarpılmaların önüne geçilmiştir.

3.2.3. Sinterleme Yöntemi

Tüm bileşimlerin farklı oranlarda PMN/PYbN içerdikleri göz önünde bulundurularak her bileşim serisi için 5°C/dk ısıtma ve 10 °C/dk soğutma hızı ile 950°C, 975°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C ve 1200°C'lik sıcaklıklarda 4'er saat bekleme süreleri ile sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelecek kurşun kaybını önlemek amacıyla numunelerin PbO- ZrO_2 atmosfer tozundan numunelerin etrafına konulmuş ve iç içe geçen çift alümina pota sistemi ile kapatılarak sinterlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşabilecek değişken farklılıklarını en aza indirmek amacıyla aynı sıcaklıkta sinterlenecek tüm bileşimlerin

her birinden en az 3'er adet numune olacak şekilde aynı pota sistemi içerisine yerleştirilmiştir.

3.2.4. Sinterleme Sonrası Yüzey İşlemleri ve Elektrolama

Sinterleme sonrasında tüm numunelerin elektrolama aşamasına geçmeden önce elektriksel ölçümlerinin doğruluk oranının artması için yüzeylerin paralelliklerinin sağlanması ve yüzey pürüzlülüklerinin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, tüm numuneler sırasıyla 600, 800 ve 1200 numaralı SiC zımparalar kullanılmıştır.

Numunelerin üzerlerine homojen bir elektrik alanının uygulanabilmesi için yüzeylerinin iletken hale getirilmeleri gerekmektedir. Zımparalanmış numuneler aseton ile ultrasonik titreştiricide temizlenerek etüvde kurutulmuş ve ardından numunelerin yüzeylerinde herhangi bir kirlilik meydana getirmeden ince bir katman halinde gümüş pasta ile kaplanmıştır. Gümüşün numune yüzeyine iyi tutunabilmesi için numuneler 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında, 600°C'de 30 dakika ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.5. Faz Oluşumunun İncelenmesi

Kalsine edilen ara bileşikler ve sinterlenen asıl bileşiklerdeki fazların tayini için CuK_α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı, adım aralığı 0.02° ve tarama hızı 1 derece/dakika olacak şekilde $2\theta = 20-70^\circ$ arası alınmıştır. Sinterleme sonrası yüzey işlemleri sırasında meydana gelen gerilimleri ortadan kaldırmak adına X-ışını analizine gönderilmeden önce muhtemel T_c sıcaklıklarının üzerinde olacak şekilde 400°C sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Numunelerin faz incelemelerinde göz önünde bulundurulacak iki önemli faz pyroklor ve perovskit fazlarıdır. Perovskit fazının oranı X-ışınları kırınım desenlerinden elde edilen en güçlü perovskit ve pyroklor pikleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1.) [Swartz S.L. and Shourt T.R., 1982]. Kalsine edilen tozlarda ise herhangi bir safsızlığın olup olmadığı incelenmiştir.

$$\% \text{ Perovskite} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{pyroklor}}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.6. Yoğunluk ve Ağırlık Kayıplarının Tayini

Sinterlenmiş numunelerin oda sıcaklığındaki yoğunlukları Arşimet tekniği ile ölçülmüştür. Her bir bileşimin literatürdeki teorik yoğunlukları ile karşılaştırılarak, yüzde olarak ne kadar yoğun oldukları belirlenmiştir. Bu işlem için öncelikle numunelerin kuru ağırlıkları (W_{kuru}) ölçülmüş ardından numunelerin sahip oldukları açık gözeneklerin ölçümü etkilememesi adına numuneler distile su içerisinde 20 dakika vakum altında bekletilmiştir. Bu işlemi takiben, distile su içerisindeki asılı haldeki ağırlıkları ($W_{\text{asılı}}$) ölçülmüştür. Son olarak numunelerin yüzeyindeki sular temizlenerek ıslak ağırlıkları ($W_{\text{ıslak}}$) ölçülmüştür. Bu işlemlerin doğruluğunun yükseltmek amacıyla her bir ölçüm beşer kez tekrarlanıp ortalamaları alınarak Eşitlik 3.2. ve 3.3. kullanılarak numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir. Ağırlık kayıpları ise numunelerin sinterleme öncesi yaş ağırlığı ($W_{\text{önce}}$) ve sonraki ağırlıkları (W_{sonra}) karşılaştırılarak, yüzdelik olarak belirlenmiştir (Eşitlik 3.4.)

$$\rho_{\text{deneysel}} = \frac{W_{\text{kuru}}}{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{asılı}}} \times \rho_{\text{su}} \quad (3.2)$$

$$\% \rho_{\text{görelî}} = \frac{\rho_{\text{deneysel}}}{\rho_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = \frac{W_{\text{önce}} - W_{\text{sonra}}}{W_{\text{önce}}} \times 100 \quad (3.4.)$$

3.3. Elektriksel Karakterizasyon

3.3.1. Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesi

Hioki-Japan model indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre ile 1 kHz frekans ve oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde, numunelerin kutuplama öncesi ve kutuplama yapıldıktan 48 saat sonraki kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri belirlenmiş, ardından Eşitlik 1.7 ve 1.12 ile dielektrik sabit (K) hesaplanmış, $\tan \delta$ ise bulunan D değerinin 100 ile çarpılması ile yüzde kayıp olarak hesaplanmıştır. Curie sıcaklığı (T_c), dielektrik sabit ve kaybın sıcaklığa göre değişimi $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısınma hızıyla 1, 10 ve 100 kHz’de frekanslarda ölçülmüştür.

3.3.2. P-E Histerisiz Döngüsü Grafiklerinin Eldesi

Elektrotlanan numunelerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) ölçümleri ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin saptanması için Radiant–Precision marka cihaz kullanılmıştır. P-E ölçümleri sırasında PMN/PYbN mol oranı 25/75 olan (R-25) ile 50/50 olan (R-50) numunelere 5–50 kV/cm arasında değişen elektrik alan; 75/25 mol oranına sahip (R-75R ve R-75T) numunelere ise 5–40 kV/cm arasında değişen elektrik alan histerisiz zamanı 1.3 Hz olarak uygulanmıştır. PMNT seramiklerinin P-E ölçümleri ise 5-30 kV/cm; PYbNT seramikleri için 5-50 kV/cm arasında değişen elektrik alan histerisiz zamanı 1 Hz olarak uygulanmıştır.

3.3.3. Kutuplama

Tüm numuneler Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu içinde 120°C sıcaklıkta 15 dakika süresince, P-E histerisiz döngülerinden elde ettiğimiz E_c değerlerinin yaklaşık 2–3 katı kadar bir elektrik alan altında kutuplanmıştır. Uygulanan elektrik alan ise Trek Model 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır.

3.3.4. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümü

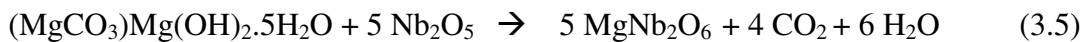
Numunelerin kutuplandıktan 48 saat sonra Pennebaker Model 8000 Piezo Test Berlincourt d_{33} metre kullanılarak d_{33} ölçümleri alınmıştır. d_{33} ölçümünün hassas yapılabilmesi için her bir numunenin farklı noktalarından 10'ar kez ölçüm yapıp ardından da bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

3.4. Tozların Sentezlenmesi

Kurşun esaslı sistemlerin sinterlenmesinde ya geleneksel yöntem (yani, faz oluşumunun kalsinasyon ile elde edilip sonra sinterleme işleminin yapılması) yada reaktif yöntem (yani, kompozisyon karışım halinde hazırlanıp faz oluşumu ve yoğunlaşmanın aynı anda olduğu) kullanılmaktadır. Bu bakımdan, toz sentezleme kısmında her bir bileşenin hazırlanması ve geleneksel yöntem için kalsine edilip tek faz haline getirilmesiyle açıklanacaktır. Hedeflenen son bileşimleri elde etmek için kullanılan başlangıç tozları uygulanan kalsinasyon sıcaklıkları ve bekleme sıcaklıkları ile beraber Tablo 3.2'de özetlemiştir.

3.4.1. (1-x)PMN-xPT (PMNTx) Tozların Sentezlenmesi

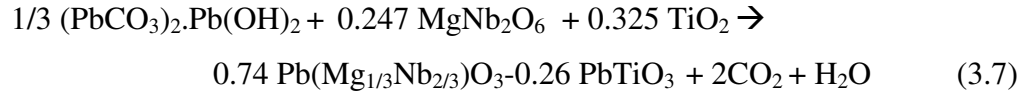
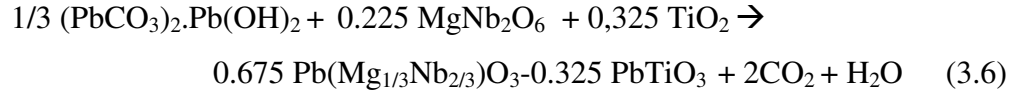
Columbite metot kullanılarak iki farklı çeşit PMN-xPT tozları hazırlanmıştır (PMNT32.5 ve PMNT26) [Swartz S.L. and Shourt T.R., 1982]. Tablo 3.2'deki veriler ve Eşitlik 3.5 baz alınarak öncelikle MgNb_2O_6 (MN) için gerekli başlangıç tozların tartımları yapılmış, 24 saat isopropanol ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra 1150°C 'de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Daha sonra parçacık boyutunu küçültmek için öğütme işlemi yapılarak MgNb_2O_6 (MN) tozu elde edilmiştir.



Tablo 3.2. Ara bileşiklerin isimlendirmeleri, sentezlenme sırasında kullanılan hammaddeler, oluşan son kompozisyonlar ve kalsinasyon koşulları

İsimlendirme	Başlangıç kompozisyonları	Son kompozisyon	Kalsinasyon Koşulları
MN	$(\text{MgCO}_3)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	MgNb_2O_6	1150 °C -4h
YbN	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	YbNbO_4	1200 °C -4h
PT	$(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$	PbTiO_3	800 °C -2h
PYbN	$(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{YbN}$	$\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	900 °C -2h
PYbNT	$\text{PYbN} + \text{PT} + 3\% \text{wt PbO}$	$0.5\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.5\text{PbTiO}_3$	875 °C -3h
PMNT32.5	$(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{MN} + \text{TiO}_2$	$0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.325\text{PbTiO}_3$	875 °C -3h
PMNT26	$(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{MN} + \text{TiO}_2$	$0.74\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.26\text{PbTiO}_3$	875 °C -3h

İkinci aşamada, PT % 32.5 ve % 26 mol oranında olacak şekilde, PMNTx kompozisyonları PMNT32.5 ve PMNT26, Tablo 3.2. ile Eşitlik 3.6. ve 3.7'deki oranlar baz alınıp, uygun miktarlardaki $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, MN ve TiO_2 (Degussa P25) 48 saat de-iyonize ile su karıştırılıp kurutulduktan sonra, 875°C 'de 3 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Daha sonra parçacık boyutunu küçültmek için öğütme işlemi yapılarak PMNT32.5 ve PMNT26 ara bileşikleri elde edilmiştir.

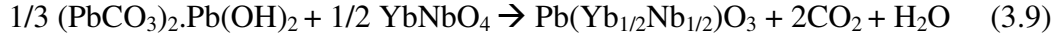


3.4.2. (1-x)PYbN-xPT (PYbNT) Tozunun Sentezlenmesi

PYbNT tozu, sentezlenen $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PYbN) ve PbTiO_3 (PT) ara bileşenleri ile oluşturulmuştur. İlk olarak YbNbO_4 (YbN) tozu, Tablo 3.2 ve Eşitlik 3.8'deki oranlar baz alınarak, gerekli başlangıç tozlarının tartımları yapılmış, 24 saat etanol ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra, 1200°C 'de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Daha sonra parçacık boyutunu küçültmek için öğütme işlemi yapılarak YbN elde edilmiştir.



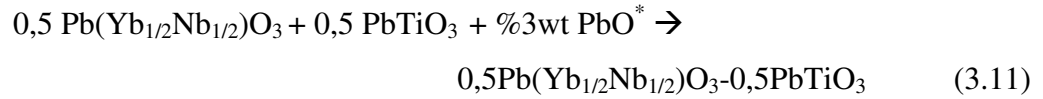
PYbN tozu, $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ve ilk adımda sentezlenen YbN tozları kullanılarak (Tablo 3.2), Eşitlik 3.9. baz alınarak etanol ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra 900°C 'de 2 saat kalsine edilmiştir. Parçacık boyutunu küçültmek için öğütme işlemi yapılarak PYbN tozu elde edilmiştir.



PT tozu, $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ve TiO_2 (Merck,%99) tozları (Tablo 3.2) ile Eşitlik 3.10'daki oranlar baz alınarak, 24 saat aseton ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra 800°C 'de 2 saat kalsine edilerek sentezlenmiş ve parçacık boyutu küçültme amacıyla kalsinasyon sonrası öğütme işlemi yapılarak elde edilmiştir.



Son adımda ise $0,5\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $0,5\text{PbTiO}_3$ (PYbNT) kompozisyonu, Eşitlik 3.11 baz alınarak ağırlıkça %3 fazla PbO, PYbN ve PT tozları kullanılarak (Tablo 3.1), 24 saat etanol ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra 875°C 'de 3 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Parçacık boyutu küçültme amacıyla öğütme işlemi yapılarak PYbNT ara bileşiği elde edilmiştir.



*: Kaynak olarak $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ kullanılmış ve tozun bozunması ile oluşacak CO_2 ve H_2O 'da göz önüne alınarak ağırlıkça %3 kadar fazla kurşun oksit stokiyometrik olarak hesaplanmıştır.

3.5. Numunelerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Uygun miktarlardaki PMNTx (PMNT32,5 veya PMNT26) ve PYbNT ara bileşikleri kullanılarak, PMN-PYbN-PT bazlı üçlü kompozisyonlar hazırlanmış ve reaktif sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Tasarlanan asıl bileşikler Tablo 3.3'de özetlenmiştir. PMN:PYbN % mol oranı 25:75, 50:50 ve 75:25 olacak şekilde üç ana bileşik ve buna ek olarak tetragonal ve rombohedral fazlara sahip seramiklerin özelliklerini karşılaştırmak amacıyla farklı PMNTx kaynağı kullanılarak PMN:PYbN % mol oranı 75:25 olan iki farklı kompozisyon tasarlanmıştır. Reaktif sinterleme yöntemi kullanıldığı için isimlendirmelerin başında "R" harfi kullanılmıştır. PMN % mol oranı baz alınarak kodlamalar yapılmıştır. Örneğin; PMN:PYbN % mol oranı

25:75 olan üçlü kompozisyon R-25 olarak adlandırılmıştır. Tetragonal faza sahip seramikleri tanımlamak için R-75 kodunun sonuna “T” harfi (R-75T), rombohedral faza sahip seramikleri tanımlamak için ise R-75 kodunun sonuna “R” harfi eklenmiştir (R-75R).

Tablo 3.2’deki uygun miktarlardaki başlangıç tozlarının tartımları yapılmış, 24 saat etanol ortamında karıştırılıp kurutulduktan sonra, hazırlanan karışımlar elle preslenip soğuk izostatik preslemeyle şekillenildikten sonra 5°C/dk ısıtma ve 10°C/dk soğutma hızıyla 950 °C, 975 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C ve 1200 °C’er saat sinterlenmiştir.

Tablo 3.3. Üretilen asıl numunelerin isimlendirmeleri ile kullanılan başlangıç ve oluşan asıl kompozisyonları

İsimlendirme	Başlangıç tozları	Oluşan asıl kompozisyonlar
R-25 #	PMNT32.5 + PYbNT	0.535[0.25PMN-0.75PYbN]-0.465PT
R-50 ♦	PMNT32.5 + PYbNT	0.575[0.5PMN-0.5PYbN]-0.425PT
R-75T †	PMNT32.5 + PYbNT	0.621[0.75PMN-0.25PYbN]-0.379PT
R-75R †	PMNT26 + PYbNT	0.66[0.75PMN-0.25PYbN]-0.34PT

♦, †, # : Toplam fazla PbO (#: 1.58wt%, ♦: 1.15wt%, † : 0.67wt%)

Sonuçların karşılaştırılması sırasında başka parametrelerin ortaya çıkmaması için aynı sıcaklıkta sinterlenecek bütün kompozisyonlar aynı pota içerisinde sistematik olarak sinterlenmiştir. Sadece PYbNT tozunun üretimi sırasında fazla kurşun oksit kullanıldığı için, kullanılan PYbNT miktarına bağlı olarak son bileşimdeki toplam fazla PbO miktarı değişmektedir. PYbNT miktarına göre en fazladan en aza doğru sıralanmış bileşimlerden R-25 seramiklerinde ağırlıkça % 1.58, R-50 seramikleri % 1.15 ve R-75T ve R-75R seramikleri % 0.67 fazla PbO vardır. Eşitlik 3.13-16’da üçlü sistemler oluşturulurken esas alınan denklemler ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

$$\mathbf{0.3704 \text{ mol } [0,675 \text{ Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,325 \text{ PbTiO}_3] +} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{1.5 \text{ mol } [0,5 \text{ Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0,5 \text{ PbTiO}_3]}$$

$$\rightarrow \mathbf{1 \text{ mol } [(Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \text{ 0.25} - \text{Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \text{ 0.75)]} - 0.8704 \text{ PbTiO}_3] \text{ *}}$$

Eşitlik 3.13’de R-25 kompozisyonun kütle denkliği verilmiştir. * : formül daha sade bir gösterim olan (1-x) [PMN0.25-PYbN0.75]-x PT şeklinde ifade edilerek; **[0.535 (PMN0.25-PYbN0.75)-0.465 PT]** olarak kullanılmıştır.

$$\mathbf{0.7407 \text{ mol } [0,675 \text{ Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,325 \text{ PbTiO}_3] +} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{1 \text{ mol } [0,5 \text{ Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0,5 \text{ PbTiO}_3]}$$

$$\rightarrow \mathbf{1 \text{ mol } [(Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \text{ 0.50} - \text{Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \text{ 0.50)]} - 0.7407 \text{ PbTiO}_3] \text{ #}}$$

Eşitlik 3.14’de R-50 kompozisyonun kütle denkliği verilmiştir. # formül daha sade bir gösterim olan (1-x) [PMN0.50-PYbN0.50]-x PT şeklinde ifade edilerek; **[0.575 (PMN0.50-PYbN0.50)-0.425 PT]** olarak kullanılmıştır.

$$\mathbf{1.111 \text{ mol } [0,675 \text{ Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,325 \text{ PbTiO}_3] +} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{0.5 \text{ mol } [0,5 \text{ Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0,5 \text{ PbTiO}_3]}$$

$$\rightarrow \mathbf{1 \text{ mol } [(Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \text{ 0.75} - \text{Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \text{ 0.25)]} - 0.6111 \text{ PbTiO}_3] \text{ †}}$$

Eşitlik 3.15’de R-75T kompozisyonun kütle denkliği verilmiştir. † formül daha sade bir gösterim olan (1-x) [PMN0.75-PYbN0.25]-x PT şeklinde ifade edilerek; **[0.621 (PMN0.75-PYbN0.25)-0.379 PT]** olarak kullanılmıştır.

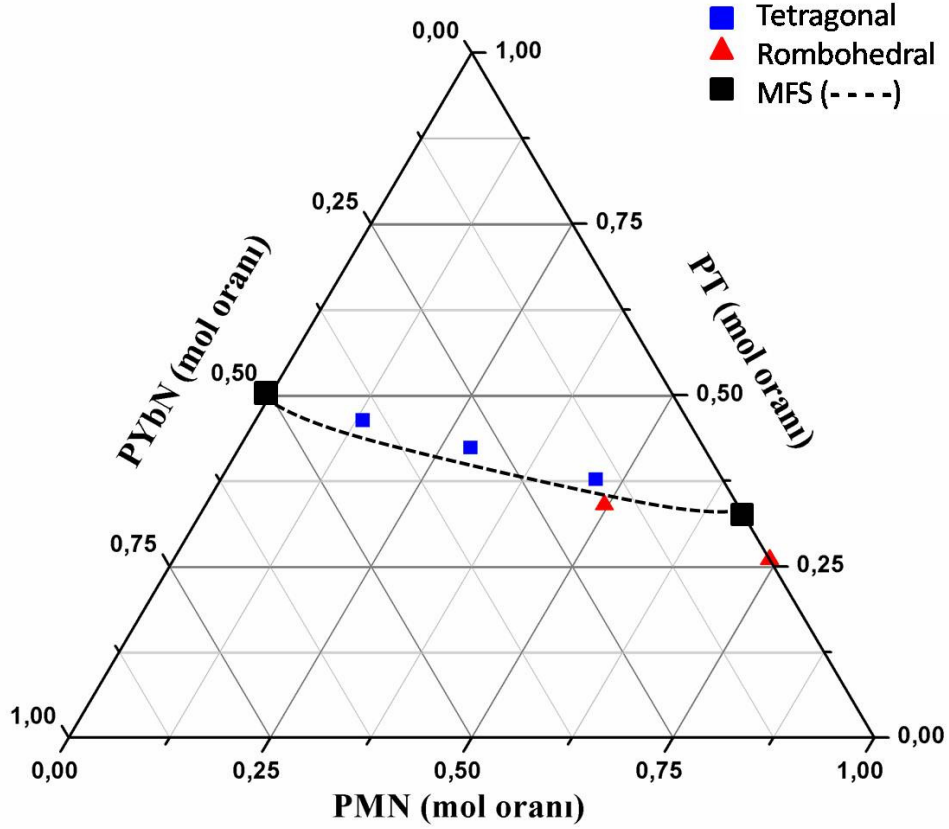
$$\mathbf{1.014 \text{ mol } [0,74 \text{ Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,26 \text{ PbTiO}_3] +} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{0.5 \text{ mol } [0,5 \text{ Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0,5 \text{ PbTiO}_3]}$$

$$\rightarrow \mathbf{1 \text{ mol } [(Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \text{ 0.75} - \text{Pb(Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \text{ 0.25)]} - 0.5136 \text{ PbTiO}_3] \text{ ♦}}$$

Eşitlik 3.16’da R-75R kompozisyonun kütle denkliği verilmiştir. ♦ formül daha sade bir gösterim olan (1-x) [PMN0.75-PYbN0.25]-x PT şeklinde ifade edilerek; **[0.66 (PMN0.75-PYbN0.25)-0.34 PT]** olarak kullanılmıştır.

Şekil 3.2’de ise PMN-PYbN-PT sistemine ait faz diyagramında, dizayn edilen üçlü kompozisyonların sahip oldukları fazlar gösterilmiştir. R-25, R-50 ve R-75T’de tetragonal, R-75R ‘de ise rombohedral fazın ağırlıkta olduğu görülmektedir. PMN-PYbN-PT üçlü sisteminin tahmini MFS ise kesikli çizgi (- - -) ile gösterilmiştir.



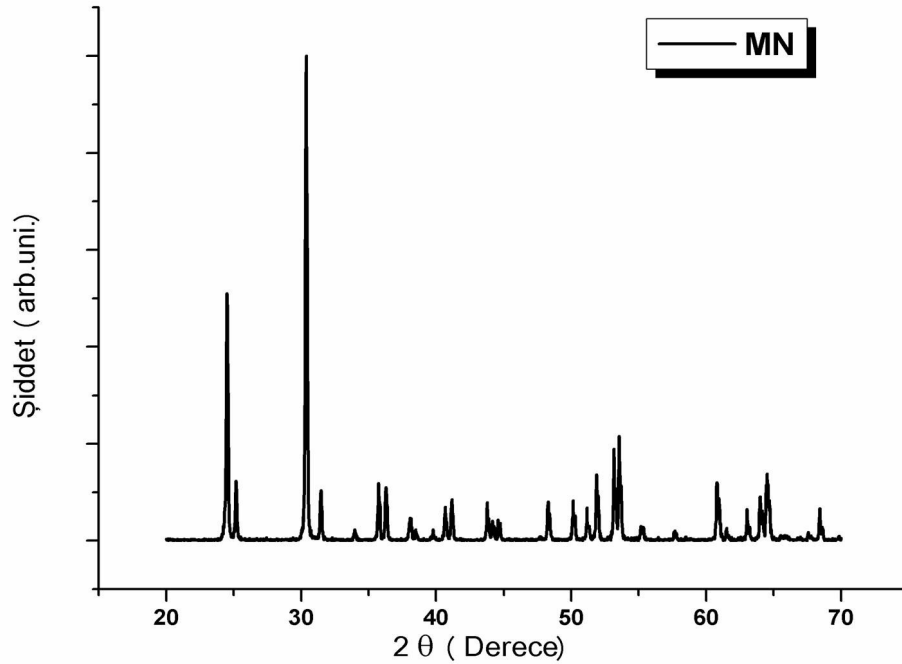
Şekil 3.2. PMN-PYbN-PT sistemine ait üçlü faz diyagramı

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Sentezlenen Tozların Karakterizasyonu

4.1.1. MgNb_2O_6 (MN) Tozunun X-Işını Kırınımı Sonuçları

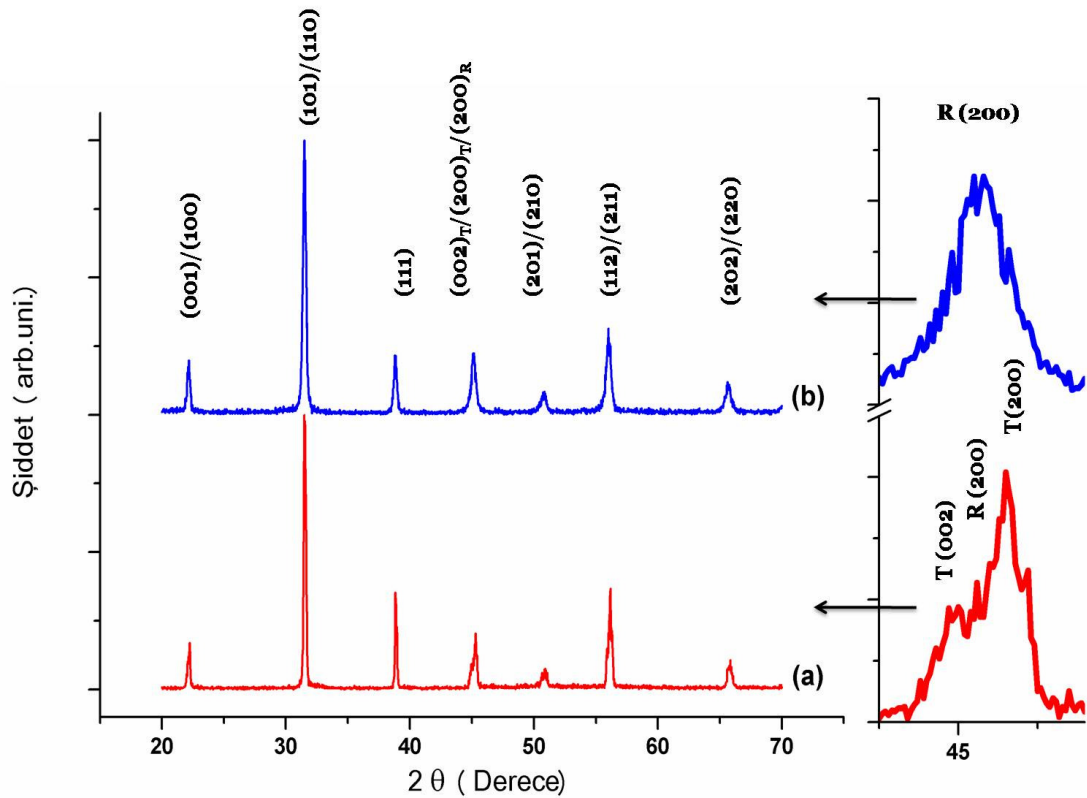
Şekil 4.1 'de PMN-xPT kompozisyonlarının Columbite yöntemi [Swartz S.L. and Shourt T.R., 1982] ile oluşturulması sırasında, başlangıç tozu olarak kullanılan ve 1150°C 'de 4 saat kalsine edilerek sentezlenen MN tozuna ait X-ışını kırınım deseni gösterilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere katı hal reaksiyon ile üretilen MN tozu tamamen columbite tipi MgNb_2O_6 fazını içermektedir. Herhangi bir safsızlık içermeyen tek faz MN tozu üretmek kolay değildir [Ananta S., et al, 1999]. Zira dört muhtemel magnezyum-niobiyum oksit fazı oluşabilmektedir; bunlar columbite tipi MgNb_2O_6 , corundum tipi $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ile $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ve $\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{11(1/3)}\text{O}_{29}$ fazlarıdır [Pagola S. et al, 1997]. Corundum tipi $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ fazı, MgNb_2O_6 yanı sıra oluşan önemli bir fazdır [Saha D.and Maiti H.S., 1994]. Yüksek saflığa ve reaktiviteye sahip $(\text{MgCO}_3)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tozu kullanılarak tek faz MgNb_2O_6 üretilenmiştir [Ananta S. et al, 1999].



Şekil 4.1. 1150°C / 4 saat kalsine edilmiş MN tozuna ait X-ışınları kırınım desenleri

4.1.2. PMN-xPT Tozlarının X-Işını Kırınımı Sonuçları

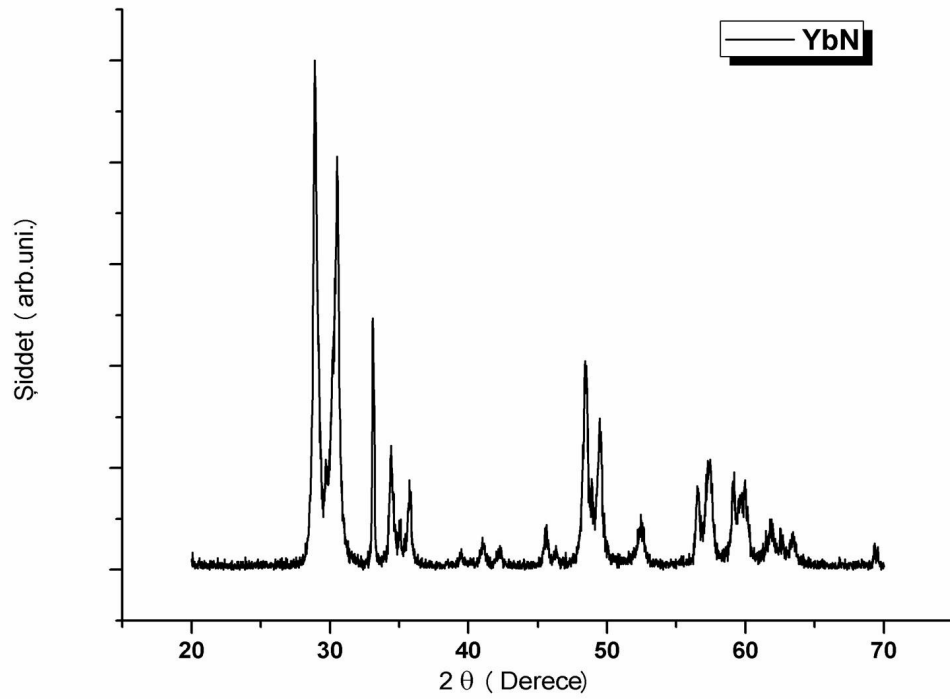
Şekil 4.2 (a) ve (b)'de 875⁰C'de 3 saat kalsine edilerek sentezlenmiş, sırasıyla MFS'daki PMNT32,5 ile MFS'nın rombohedral tarafındaki PMNT26 ara bileşiklerine ait X-ışınları kırınım desenleri gösterilmiştir. Pikler perovskit ve karakteristik piki $2\theta=28-29^\circ$ civarında oluşan olası pyroklor fazları ($Pb_3Nb_4O_{13}$ [Rittidech A. et al, 2007] ve $Pb_2Nb_2TiO_9$ [Bruno J.C. et al, 2006]) açısından incelendiğinde, herhangi bir pyroklor faz içermeyen diğer bir deyişle tek faz perovskit fazının oluştuğu saptanmıştır. Bunun yanında, (002)-(200) düzlemlerinden yansımış ve $2\theta=45^\circ$ civarındaki pikler incelendiğinde, PMNT32.5 kompozisyonu beklenildiği üzere tetragonal ve rombohedral fazları birlikte barındırmakta, buda PMNT32.5 kompozisyonun MFS olduğunu bize kanıtlamaktadır [Shrout T.R. and Fielding J.Jr., 1990]. Diğer taraftan, ilgili piklere bakılınca PMNT26 kompozisyonun sadece rombohedral faz içerdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.2. 875⁰C / 3 saat kalsine edilmiş (a) PMNT32.5 ve (b) PMNT26 tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^\circ$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları.

4.1.3. YbNbO₄ (YbN) Tozunun X-Işını Kırınımı Sonuçları

Şekil 4.3’de stokiyometrik oranlardaki Yb₂O₃ ve Nb₂O₅ hammaddeleri kullanılarak 1200⁰C’de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiş, wolframit tipteki YbN tozuna ait X-ışınları kırınım desenleri gösterilmiştir. Şekildeki bütün pikler YbN kompozisyonuna ait olmakla birlikte, incelemeler sonucunda ekstra fazlara rastlanmamıştır.

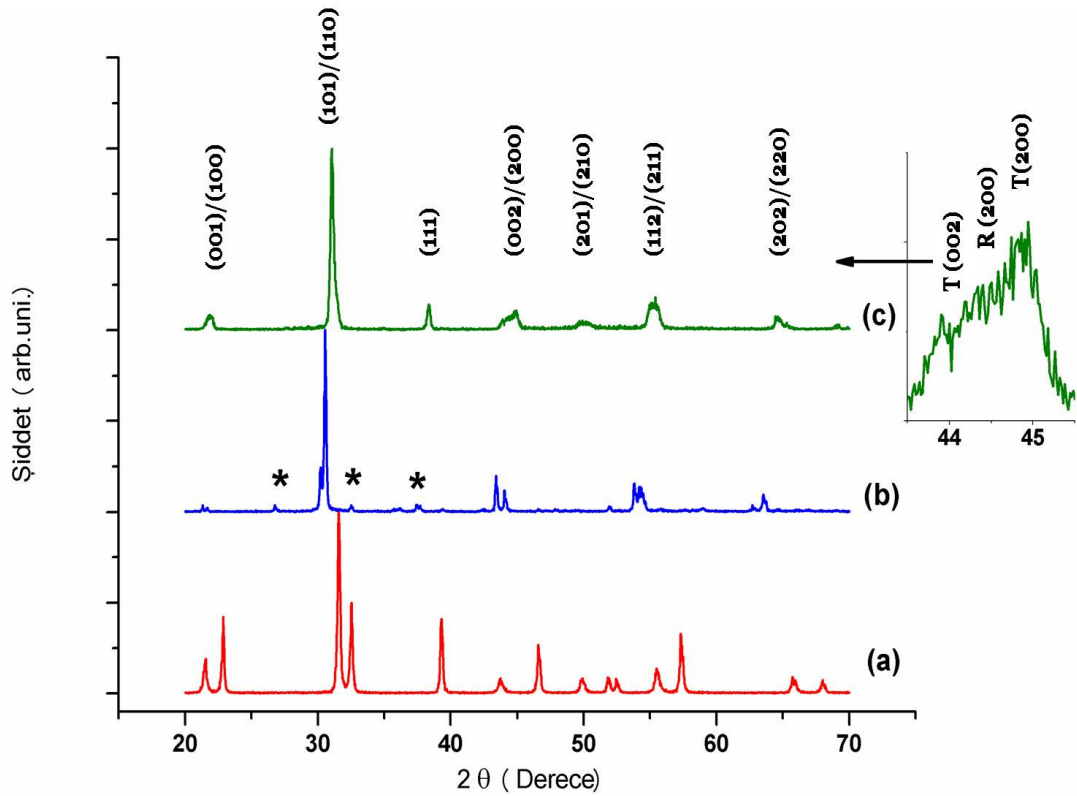


Şekil 4.3. 1200⁰C / 4 saat kalsine edilmiş YbN tozuna ait X-ışınları kırınım desenleri

4.1.4. PbTiO₃ (PT), Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PYbN) ve PYbNT Tozlarının X-Işını Kırınım Sonuçları

Şekil 4.4 (a)’da kalsine edilmiş titanyum kaynağı olarak TiO₂ (Merck) kullanılarak hazırlanan ve 800⁰C/2 saatlik bir kalsinasyon rejimi uygulanarak sentezlenen PT tozuna ait XRD paterni gösterilmektedir. X-ışınları incelemeleri neticesinde tüm piklerin PT fazına ait olduğu saptanmıştır. Bu aşamada sentezlenen PT tozları, PYbNT kompozisyonun hazırlanmasında kullanılmıştır.

Şekil 4.4 (b)'de 900°C 'de 2 saat kalsine edilmiş PYbN bileşiğinin X-ışını kırınım profillerini göstermektedir. İşaretlenmiş (*) düşük şiddetli pikler kediliğinden kutuplanma yönleri farklı sekiz perovskit alt hücrenin birleşimiyle oluşmuş etkin ortorombik birim hücre nedeniyle meydana gelmiş süper kafes yansımalarıdır [Smolenskii G.A. et al, 1984]. Diğer bir deyişle, bu düşük şiddetli ekstra pikler geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta anti paralel katyonların yer değiştirmeleri nedeniyle oluşmuştur. Bunların şiddetleri perovskit yapının oktahedral konumlarındaki Yb ve Nb atomları arasındaki atomik saçılım faktörüne bağlıdır [Kwon J.R. et al, 1991]. Bütün bunları göz önüne alırsak, tamamıyla saf haldeki PYbN fazının oluştuğu sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 4.4. (a) 800°C / 2 saat kalsine edilmiş PT, (b) 900°C / 2 saat kalsine edilmiş PYbN, (c) 875°C / 3 saat kalsine edilmiş PYbNT tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri ve $2\theta=45^{\circ}$ {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları

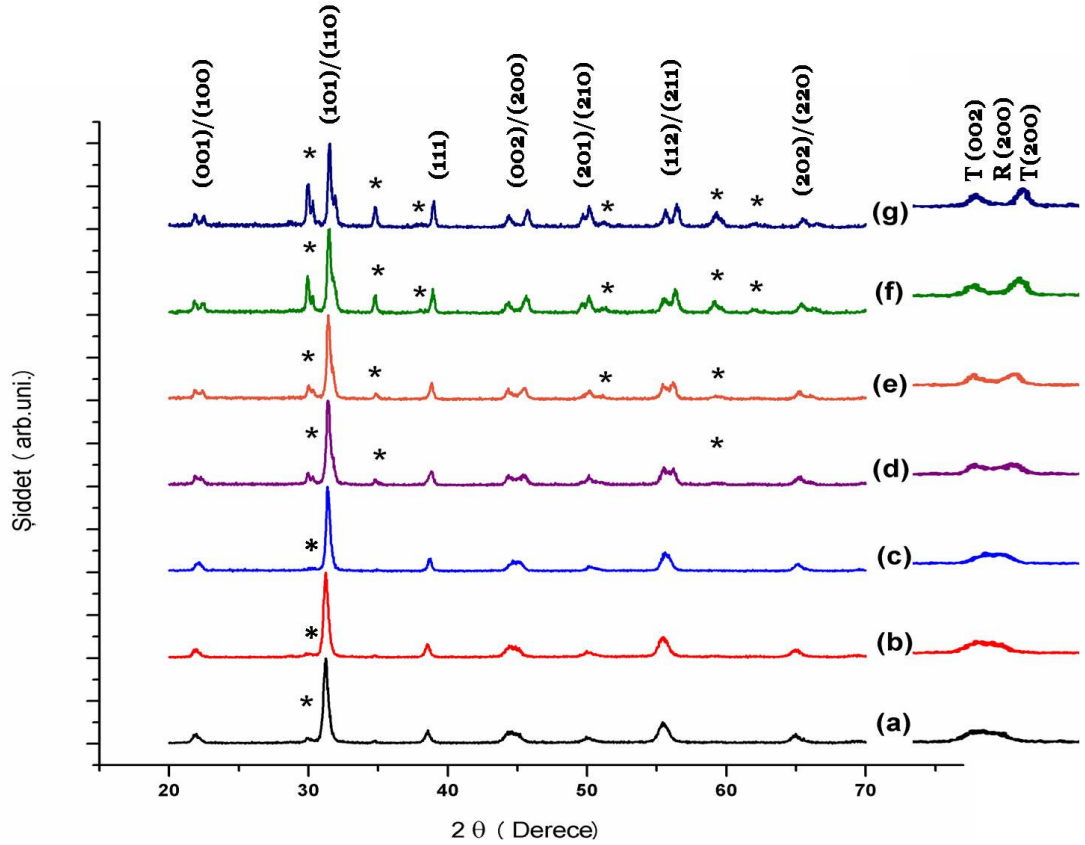
Şekil 4.4 (c)'de 875°C 'de 3 saat kalsine edilmiş PYbNT tozuna ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. X-ışınları incelemeleri neticesinde istenmeyen pyroklor fazlarına rastlanmamış ve tamamıyla perovskit fazın hakim olduğu saptanmıştır. Bu bileşimin $2\theta=45^{\circ}$ 'daki $\{002\}$ pik ayrışması detaylı olarak incelendiğinde PYbNT kompozisyonun MFS sahip olduğu açıkça görülmektedir [Zhang S. et al, 2002]. $\text{A}(\text{B}_I\text{B}_{II})\text{O}_3$ tipi düzenli tip perovskit yapıya sahip olan PYbN'a basit perovskit yapıdaki normal ferroelektrik PT eklenmesiyle birlikte, Yb/Nb iyonlarının düzenleri bozulmuş ve sonuç olarak süper kafes yapısı tamamen yok olmuştur [Yamamoto T. and Ohashi S., 1995].

4.2. Sinterlenen Seramiklerin Karakterizasyonu

4.2.1. R-25 Sistemine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları

R-25 sistemi (1000°C 'deki ana piki $2\theta \approx 31.16^{\circ}$), PMNT32.5 (ana piki $2\theta \approx 31.5^{\circ}$) ve PYbNT (ana piki $2\theta \approx 31.02^{\circ}$) tozlarının (25/75) mol oranındaki karışımlarından oluşmuş bir katı çözeltilidir ve Şekil 4.5'de 950°C ile 1200°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. $2\theta=45^{\circ}$ $\{200\}$ pik pozisyonları göz önünde alınarak 1050°C ve daha yüksek sıcaklıklarda, X-ışını kırınım desenlerinden bu bileşimde tetragonal ayrışmanın var olduğu açıkça görülmektedir.

1000°C ve daha düşük sıcaklıklarda rombohedral-tetragonal ayrışma daha az gerçekleşmişken, 1050°C ve daha yüksek sıcaklıklarda tetragonal ayrışma, sıcaklığın artması ile daha da belirgin hale gelmektedir. Bunun sebebi ise 1000°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda ana perovskit fazının yanı sıra oluşan ve artan sıcaklıkla beraber daha da belirgin bir hale gelen (* ile işaretlenmiş) pyroklor fazının miktarının artmasıyla ilişkilidir. Çünkü pyroklor fazı yüksek sıcaklıklarda meydana gelen büyük miktarlardaki PbO kaybı nedeniyle oluşan Pb bakımından fakir bir fazdır [Gupta S.M. and Kulkarni A.R., 1995].



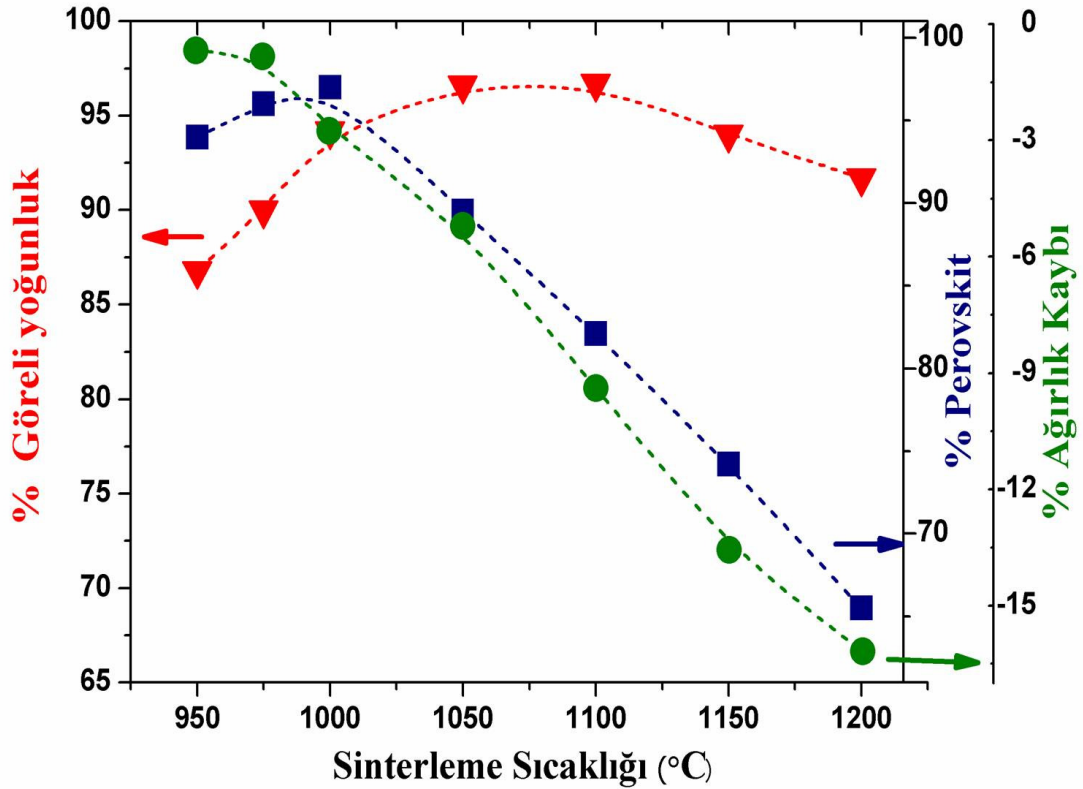
Şekil 4.5. (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-25 kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve 2θ=45⁰C {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) Pyroklor faz

Özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek büyük miktarlardaki olası PbO kaybının önlenmesinde proses sırasında eklenen fazla PbO hayati bir rol oynamaktadır [Gupta S.M. and Kulkarni A.R., 1995]. Fakat R-25 seramikleri diğerlerine göre daha çok fazla PbO içermesine karşın (bkz. Tablo 3.2.) özellikle 1050⁰C ve daha yüksek sıcaklıklarda oluşan büyük miktarlardaki PbO kaybını kompanse edememiştir. Diğer yandan 950-1000⁰C gibi düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen PYbNT sistemi, yüksek miktarda PYbN içeren R-25 sisteminin sinterleme sıcaklığının düşmesine sebep olmuş ve bu yüzden daha yüksek sıcaklıklarda üçlü sistemin bozunmasıyla meydana gelen olası kurşun kayıpları nedeniyle pyroklor fazının oluşmasına önayak olmuş olabilir [Duran C. et al, 2003], [Ohuchi H., et al, 1999]. Bu yüzden pyroklor miktarı sıcaklıkla beraber artmıştır.

PMNT esaslı bileşimlerin pyroklor oluşumu çeşitli yayınlarda açıkça ortaya koyulmuş olmasına karşın PYbN bazlı sistemlerin pyroklor oluşumu henüz tam anlamıyla çözülememiştir [Rittidech A. et al, 2007], [Bruno J.C. et al, 2006], [Costa L.A. et al, 2001]. Tüm üçlü kompozisyonlarda oluşan ekstra piklerin benzerleri PYbN-PbZrO₃ ve PYbN- Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ kompozisyonlarda gözlemlenmiştir [Yoon K.H. et al, 2000], [Yokosuka M., 1994]. Faz oluşumları tam olarak ifade edilememiş olsa da muhtemelen bu fazlardan pikler B konumundaki Yb/Nb karışımı nedeniyle oluştuğu bildirilmiştir [Yoon K.H. et al, 2000].

Şekil 4.6.'de görelî yoğunluk (%), perovskit oranı (%) ve ağırlık kayıpların (%) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi gösterilmiştir. Sinterlenmiş R-25 seramiklerinin teorik yoğunlukları, PMNT32.5 ve PYbNT seramiklerin teorik yoğunlukları baz alınarak hesaplanmış ve sonuç önceki çalışmalarla karşılaştırılarak 8.30 g/cm³ olarak bulunmuştur [Gültekin A.A., 2006]. Perovskit oranı, en şiddetli perovskit ve pyroklor piklerinin oranlanması ile hesaplanmıştır [Swartz S.L. and Shourt T.R., 1982]. 950⁰C ile 1000⁰C arasında % 94 ile %96 arasında değişen perovskit oranına sahip R-25 sistemi 1000⁰C'de en yüksek değer olan %97'ye ulaşmıştır. Fakat bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın artmasıyla birlikte perovskit oranı 1200⁰C'de %65.5 gibi çok düşük bir değere kadar azalmıştır. Faz oluşumları göz önüne alındığında, pyroklor fazının yüksek sıcaklıklarda muazzam miktarlara ulaşmış olduğu ve bu yüzden hiçbir sıcaklık değerinde %100 perovskit faz oluşumunun olmadığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sistemden uzaklaşan kurşunun aktivitesindeki artış perovskit'in bozunmasına neden olmuş olabilir [Villegas M. et al, 2000].

Bununla birlikte sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişen % görelî yoğunluğun da perovskit oranına benzer bir davranış sergilediği saptanmıştır. 1050⁰C'ye kadar artan bir eğilim gösteren sistem maksimum yoğunluğa % 96.7 ile 1050⁰C'de ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yoğunluk azalmış ve 1200⁰C'de % 91.7'ye kadar düşmüştür. Diğer taraftan sistemin düşük sıcaklıklarda örneğin 950⁰C'de %87'lik yoğunluk olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.6. R-25 serisinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk, % Perovskit oranı ve % Ağırlık kaybı değişimleri

Reaktif sinterleme sırasında kimyasal reaksiyon ve yoğunlaşma aynı ısı işlem esnasında ard arda (biri diğerinden önce veya sonra olabilir) ya da aynı anda gerçekleşebildiği bildirilmiştir [Duran C. et al., 2002]. Bu malzemeye ya da sinterleme değişkenlerine bağlı olmakla birlikte parçacık boyutu, dış basınç veya kimyasal reaksiyonlarla ilgili olabilir [Rahaman M.N. and DeJenghe L.C., 1993], [Yangyun S. and Brook R.J., 1985]. Zira kimyasal reaksiyonlar mikroyapının bozunma derecesini etkileyebilirler [Rahaman M. N. and DeJenghe L. C., 1993]. Yüksek miktarda PYbN içeren R-25 sisteminde bu sıcaklıkta, yüksek sinterleme sıcaklığına (1250°C) sahip PMNT32.5 sisteminin, düşük sinterleme sıcaklığına (950°C) sahip PYbNT sistemi ile üçlü PMN-PYbN-PT katı çözeltiyi tam anlamıyla oluşturabilecek aktiviteye ulaşamamasından kaynaklanmış olabilir. Bu yüzden PYbNT bölgesel olarak tek başına ya da az miktardaki PMNT32.5 ile yoğunlaşmaya başlamış ve sonuç olarak perovskit ya da farklı stokiometrideki yapılar oluşup mikroyapıda kimyasal heterojenlikler meydana getirmiş olabilir çünkü R-25 sisteminde, sinterlemeden sonra diğer sistemlere nazaran daha fazla şekilsel çarpılma

olduğu gözlemlenmiştir ve bunun mikroyapıyla alakalı bir problem olduğu düşünülmektedir. Faz diyagramı ve mikroyapı incelemesi yapılarak bunun sebebi daha objektif olarak ortaya koyulabilir.

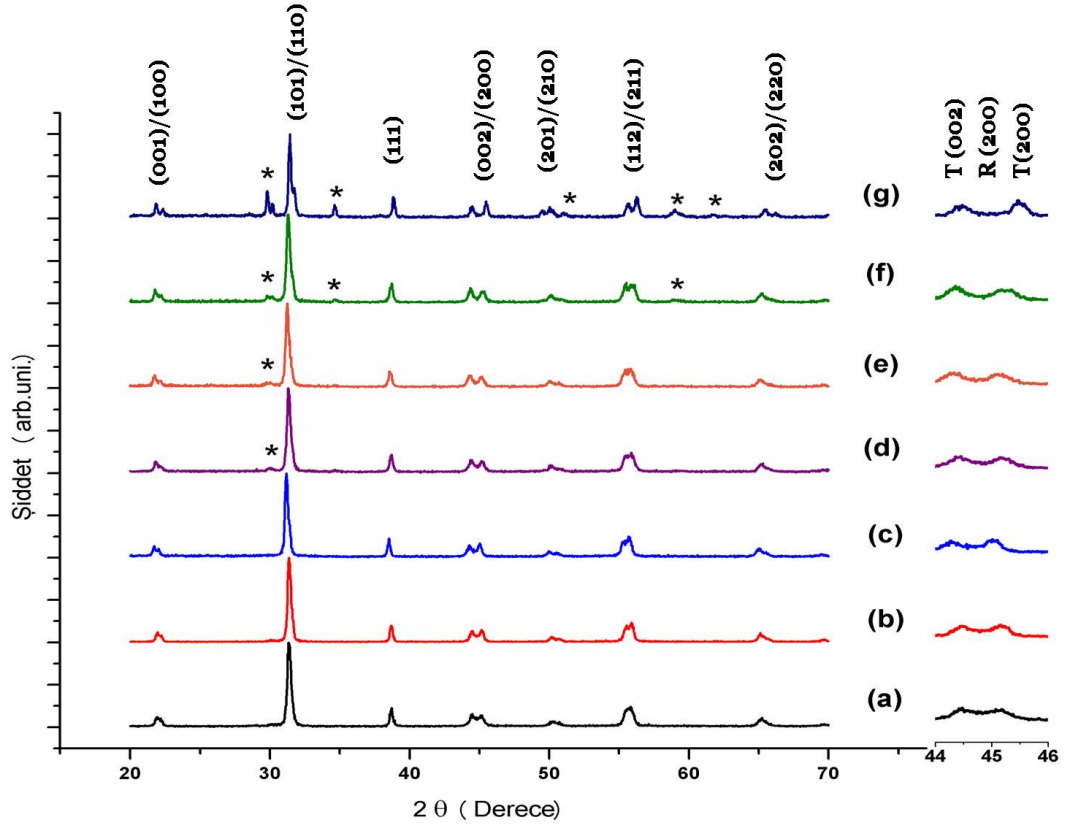
1000⁰C'den sonra artan sıcaklıkla birlikte genel eğilim olarak yoğunluk ve perovskit oranı azalırken, ağırlık kaybı artmıştır. 1000⁰C'ye kadar kayda değer bir ağırlık kaybı (< %2.5) meydana gelmemiş olsa bile, daha yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybı artan sıcaklıkla beraber muazzam şekilde artmış ve sonuçta 1200⁰C'de %17 gibi bir değere ulaşmıştır. Yoğunluktaki düşüşü daha iyi anlayabilmek için ağırlık kaybı göz önünde bulundurulmalıdır çünkü yüksek sıcaklıklarda sistemden uçan PbO nedeniyle büyük miktarlarda ağırlık kaybı meydana gelmiş, bunun yanında kurşun kaybı neticesinde pyroklor fazının miktarı artmış sadece perovskit oranı değil aynı zamanda yoğunlukta azalma eğilimi sergilemiştir. Ayrıca kurşunca fakir pyroklor fazı numunelerin yüzeyinde oluşmaya meyilli bir faz olduğundan dıştan içe doğru yoğunluk gradienti olduğu bildirilmiştir [Costa L.A. et al, 2001]. Bu yüzden sinterlemeden hemen sonra numune yüzeylerini bir miktar zımparalamak suretiyle hem yoğunluk gradienti giderilmiş hem de yüzeyde oluşan pyroklor fazı uzaklaştırmış olacak böylece perovskit oranında bir artışa neden ortaya çıkarılmıştır [Gupta S.M. and Kulkarni A.R., 1995], [Costa L.A. et al, 2001].

Bütün bunlar göz önüne alındığında , minimum ağırlık kaybı, maksimum yoğunluk ve perovskit oranına sahip R-25 sistemi için optimum şartların 950 ile 1000⁰C civarında olduğu sonucu çıkarılabilir.

4.2.2. R-50 Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları

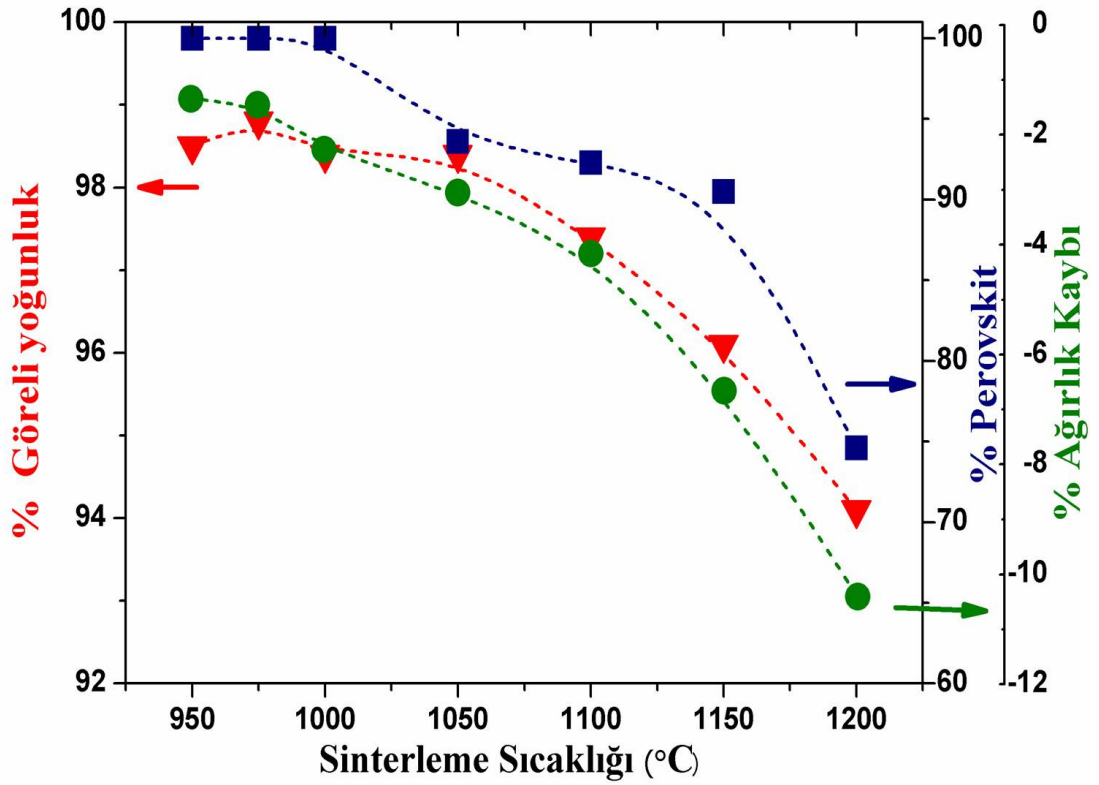
PMNT32.5 ve PYbNT tozlarının 50/50 mol oranındaki karışımıyla oluşturulan R-50 seramikleri Tablo 3.2.'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'de R-50 seramiklerinin 950 ile 1200⁰C arasındaki faz oluşumu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. PMNT32.5 ile PYbNT sinterleme sonucunda bir katı çözelti meydana getirmiştir çünkü R-50 numunelerinin ana pikleri $2\theta \approx 31.2^0$ - 31.34^0 (950 ve 1000⁰C arasında) yer alır ve bu değer PMNT32.5 (ana piki $2\theta \approx 31.5^0$) ve PYbNT (ana piki $2\theta \approx 31.02^0$) kompozisyonlarının ana piklerinin arasındadır. Bununla beraber $2\theta = 45^0$ 'ki {200}

pik pozisyonları göz önünde alındığında tüm sıcaklıklarda tetragonal ağırlıklı bir ayrışmanın meydana geldiği açıkça görülmektedir. Daha önceki bir çalışmada mol olarak % 43 PT oranına sahip olan PMN-PYbN-PT üçlü sisteminde, tetragonal ağırlıklı ayrışmanın var olduğu bildirilmiştir [Gültekin A.A., 2006].



Şekil 4.7. (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-50 kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve 2θ=45⁰C {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) Pyroklor faz

Şekil 4.8 % görelî yoğunluk, % perovskit oranı ve % ağırlık kaybının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere perovskit oranı 1050⁰C'ye kadar %100 civarında iken, pyroklor fazının (*) ile işaretlenmiş) 1050⁰C derecede artmasıyla beraber 1200⁰C'de perovskit oranı %74.6 gibi bir değere düştüğü gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen PYbNT (< 1000⁰C) [Duran C. et al, 2003], yüksek sinterleme sıcaklıklarında daha fazla kurşun kaybının meydana gelmesine ve sonuç olarak pyroklor fazının oluşmasına önayak olmuştur.



Şekil 4.8. R-50 serisinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri

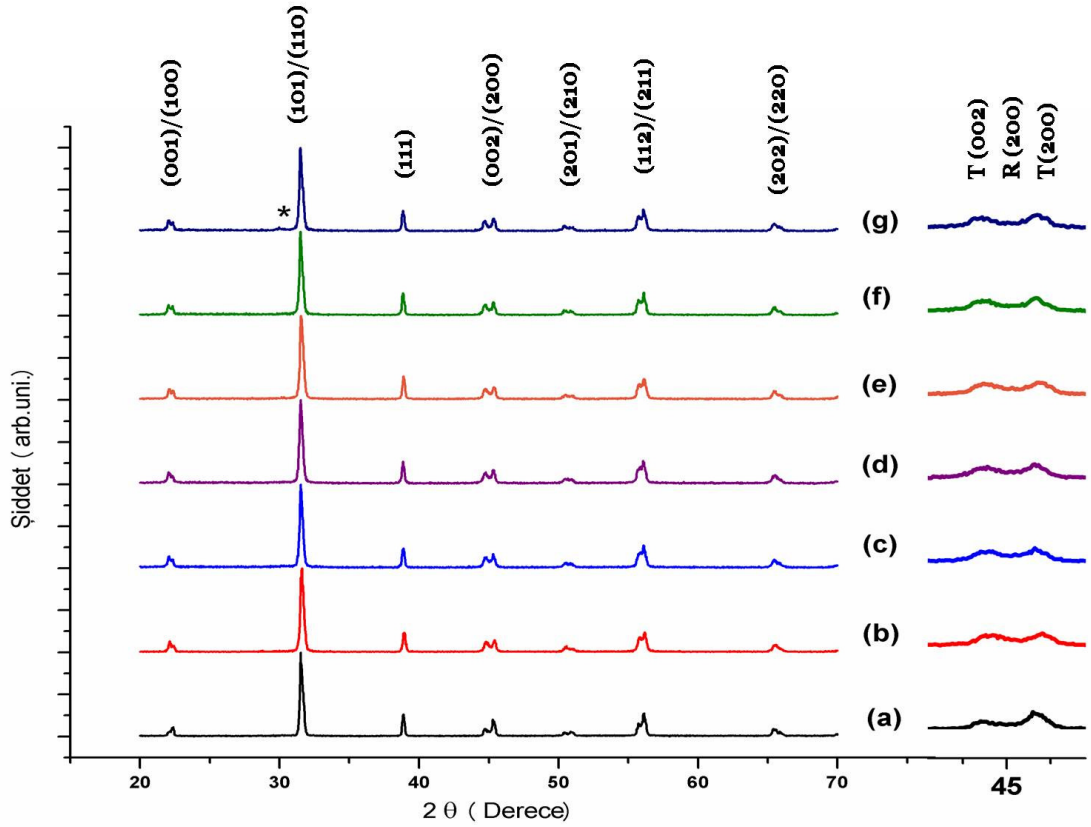
Daha öncede bahsedildiği gibi (bkz. Bölüm 4.2.1) PMN bazlı sistemlerin pyroklor sistemi çözülmüş olmasına rağmen PYbN esaslı sistemlerin pyroklor oluşumu tam anlaşılamamıştır. Bu yüzden PMNT32.5 ve PYbNT birlikte içeren R-50 seramiklerinin de pyroklor analizi çok zordur.

R-50 seramiğinin teorik yoğunluğu daha önceki bir çalışma baz alınarak ve PMNT32.5 ve PYbNT seramiklerinin yoğunlukları kullanılarak hesaplanmış ve sonuçta 8.13 g/cm^3 olduğu saptanmıştır [Gültekin A.A., 2006]. Özellikle 1000°C 'den sonra artan sıcaklıkla beraber, yoğunluk ve perovskit oranı azalırken ağırlık kaybının arttığı gözlemlenmiştir. 1000°C 'de ~%98 görelî yoğunluk, %100 perovskit oranı ve ~% 2 civarında bir ağırlık kaybı olduğu, 1200°C 'de ise yoğunluğun ~%94 ve perovskit oranının %74 civarına kadar düştüğü diğer yandan ağırlık kaybının % 10.41 gibi çok muazzam bir değere kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. 1000°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda sistemden uzaklaşan PbO nedeniyle büyük miktarda ağırlık kaybı meydana gelmiş ve kurşun uçmasının bir sonucu pyroklor fazının miktarı da

artmıştır [Yoon K.H. et al, 2000], [Villegas M. et al, 1999]. Bu yüzden yoğunluk ve perovskit oranı azalmıştır. Bütün bunlar gösteriyor ki; PYbN ilavesiyle tamamıyla perovskit yapıya sahip ve %98 yoğunlukta R-50 katı çözültisi 975°C gibi çok düşük bir sıcaklıkta sinterlenebilmektedir. Bu sıcaklık PMN-32PT seramiğinin literatürdeki sinterleme sıcaklığının (1250°C) çok altındadır [Kumar P. et al, 2004].

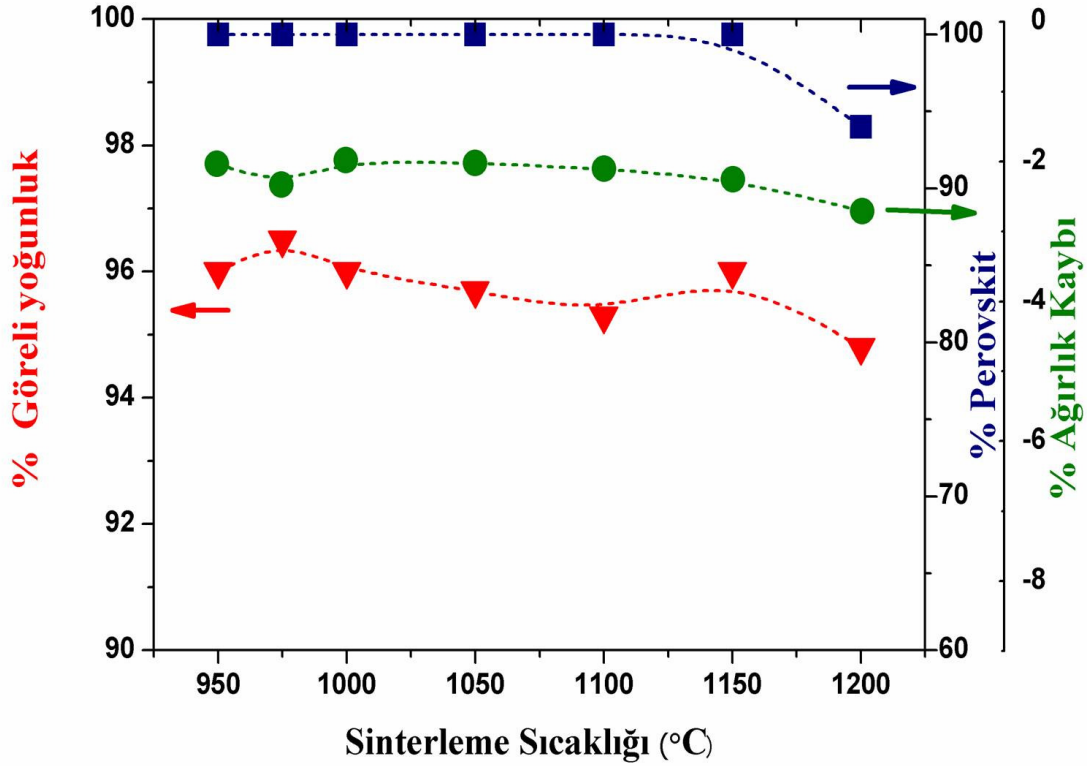
4.2.3. R-75T Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları

Deneyisel kısımda anlatıldığı gibi (bkz. Bölüm 3.5) farklı PMN-xPT başlangıç kaynağı kullanılarak MFS'nin tetragonal veya rombohedral taraflarında bulunan iki farklı R-75 serisi üretilmiştir. Bunlardan tetragonal kısımda bulunan ve PMNT32.5 ile PYbNT tozlarının 75/25 mol oranındaki karışımıyla oluşturulan R-75T kodlu seramikler Tablo 3.2.'de gösterilmiştir. Şekil 4.9'da R-75T seramiklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 950 ile 1200°C arasındaki faz oluşumunun artan sıcaklıkla beraber nasıl değiştiğini göstermektedir. R-75T numunelerinin ana pikleri $2\theta \approx 31.47^{\circ}$ yer alır ve bu değer PMNT32.5 (ana piki $2\theta \approx 31.5^{\circ}$) ve PYbNT (ana piki $2\theta \approx 31.02^{\circ}$) kompozisyonlarının ana piklerinin arasındadır. Bununla beraber $2\theta = 45^{\circ}$ 'ki {200} pik pozisyonları göz önüne alındığında tetragonal ayrışmanın var olduğu açıkça görülmektedir. X-ışınları kırınım desenlerinden de anlaşılabacağı üzere ~% 6 oranında ikincil bir faz olan pyroklor 1200°C 'de rastlansa da, daha düşük sıcaklıklarda herhangi bir pyroklor oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.9. (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-75T kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve 2θ=45⁰C {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) Pyroklor faz

Şekil 4.10’da R-75T serisinin % görelî yoğunluk, % perovskit oranı ve % ağırlık kaybının, 950 ile 1200⁰C’de arasında sinterleme sıcaklığının artmasına bağılı olarak nasıl değıştığını göstermektedir. Ağırlık kayıpları 1100⁰C ve altında < %2 olduğundan kurşunca fakir pyroklor fazı oluşamamıştır sadece 1200⁰C’de meydana gelen % 2.71’lik ağırlık kaybı (PbO kaybı) nedeniyle bir miktar pyroklor oluşmuştur. Bu yüzden perovskit oranı yüksek sıcaklılara kadar kararlılığını korumuş, sadece 1200⁰C’de %94’e düşmüştür. R-75T seramiğinin teorik yoğunluğu daha önceki bir çalışma baz alınarak ve PMNT32.5 ve PYbNT seramiklerinin yoğunlukları kullanılarak hesaplanmış ve sonuçta 8.24 g/cm³ olduğu saptanmıştır [Gültekin A.A., 2006]. Görelî yoğunluk bakımından en yüksek değıer %96.5 ile 975⁰C’de, en düşük değıer ise %94.8 ile 1200⁰C’de meydana gelmiştir. Yani yoğunluk değıişimi çok dar bir aralıkta değıişmektedir.

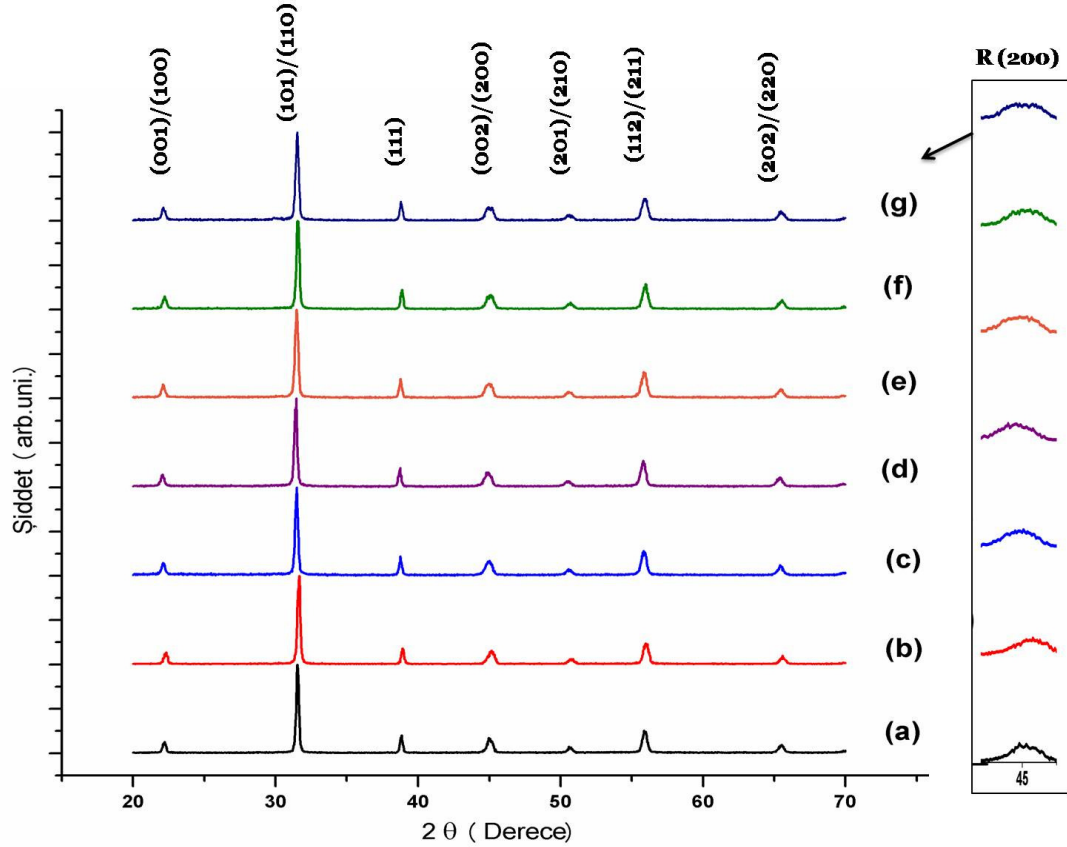


Şekil 4.10. R-75T serisinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri

4.2.4. R-75R Serisine Ait Faz Oluşumu ve Yoğunlaşma Sonuçları

R-75R sistemi (1000°C 'deki ana piki $2\theta \approx 31.4^{\circ}$), PMNT26 (ana piki $2\theta \approx 31.45^{\circ}$) ve PYbNT (ana piki $2\theta \approx 31.02^{\circ}$) tozlarının (75/25) mol oranındaki karışımlarından oluşmuş bir katı çözüldür ve Şekil 4.11'de bu sistemin faz oluşumu 950°C ile 1200°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. $2\theta=45^{\circ}$ {200} pik pozisyonları göz önünde alınarak X-ışını kırınım desenlerinden bu bileşim rombohedral ağırlıklı ayrışmanın var olduğu açıkça görülmektedir. Önceki bir çalışmada aynı oranda PMN/PYbN içeren 75/25 sisteminde artan % mol PT ile birlikte tetragonal ayrışmanın yok olup rombohedral bir yapının oluştuğu ve PMN/PYbN (75/25) sisteminin MFS'nın 32 ile 35 % mol PT arasında olduğu bildirilmiştir [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009]. Bu yüzden R-75R seramiğinin rombohedral ağırlıkta faz içermesi ve R-75T seramiğine göre MFS

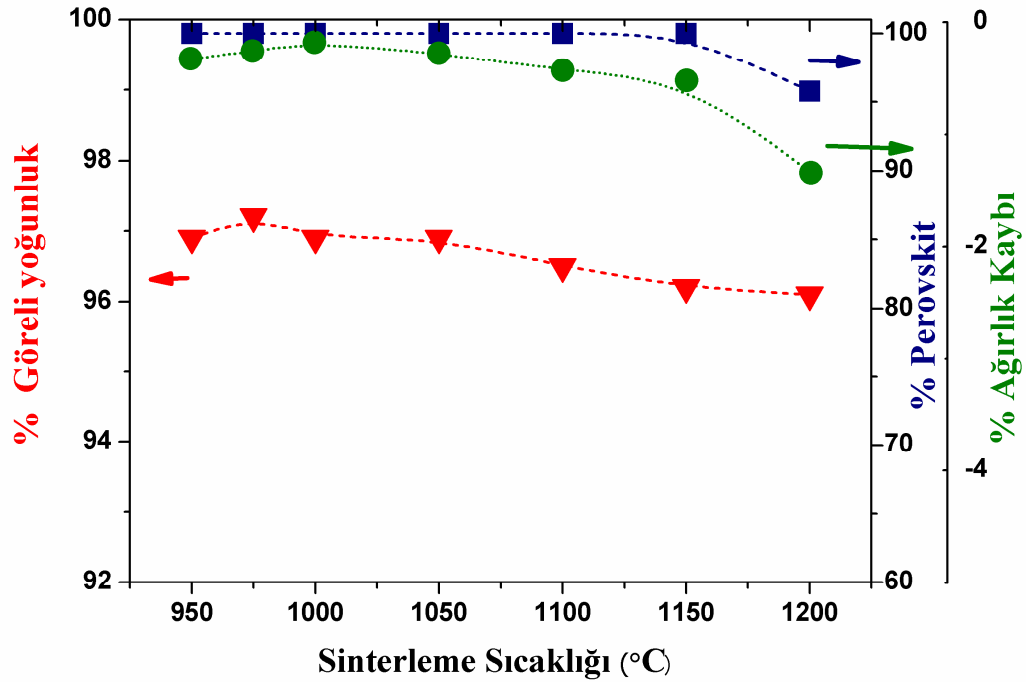
daha yakın olması muhtemeldir. Bununla birlikte hemen tüm sıcaklarda faz açısından saf bir yapı elde edilmiştir. Sadece 1200⁰C'de ~%4 civarında bir pyroklor fazının varlığı saptanmıştır.



Şekil 4.11. (a) 950⁰C / 4 saat, (b) 975⁰C / 4 saat, (c) 1000⁰C / 4 saat, (d) 1050⁰C / 4 saat, (e) 1100⁰C / 4 saat, (f) 1150⁰C / 4 saat, (g) 1200⁰C / 4 saat sinterlenmiş R-75R kompozisyonuna ait X-ışınları kırınım desenleri ve 2θ=45⁰C {200} civarındaki rombohedral ve tetragonal pik ayrışmaları. (*) Pyroklor faz

Şekil 4.12’da R-75R sisteminin sıcaklığa bağlı olarak % görelî yoğunluk, % perovskit oranı ve % ağırlık kaybının değışimi gösterilmiştir. Perovskit tek faz olarak 1150⁰C’ye kadar stabil olsa da bu sıcaklıkta % 96’ya kadar düşmüştür. Zira % 0.5 daha küçük değerlerde seyreden ağırlık kaybı değeri 1150⁰C’ye kadar gözlemlenirken 1200⁰C’de % 1.54 gibi bir değere ulaştığı için az miktarda pyroklor fazının oluşmasına neden olmuştur. R-75R seramiğinin teorik yoğunluğu daha önceki çalışma baz alınarak ve PMNT26 ve PYbNT seramiklerinin yoğunlukları kullanılarak hesaplanmış ve R-75T seramiklerinin yoğunluğuna çok yakın bir değeri

($\sim 8.25 \text{ gr/cm}^3$) bulunmuş bundan dolayı aynı değer R-75R bileşimi içinde kullanılmıştır [Gültekin A.A., 2006].



Şekil 4.12. R-75R serisinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen % Görelî yoğunluk, % Perovskit ve % Ağırlık kaybı değişimleri

R-75T sistemindeki gibi yoğunluk değeri çok dar bir aralıkta ve %96.1 ile %97.2 arasında değiştiği saptanmıştır. Bütün veriler göz önüne alındığında her iki R-75 serisi için 1000°C civarında optimum sinterleme koşullarının olduğu sonucuna varabiliriz.

Sisteme eklenen % 25 mol oranında az miktardaki PYbN'nin bile PMNT'nin sinterleme sıcaklığını düşürmekte ne kadar etkili olduğu sonucu çıkarabiliriz. Bu sıcaklık değerinin daha yüksek oranda PYbN içeren R-25 ve R-50 sistemleriyle çok yakın olması ortaya attığımız sonuçla çeliştiği düşünülebilir. Fakat eklenen PYbN miktarının yanı sıra reaksiyon kinetiklerinin de böyle bir durum oluşmasına neden olabileceği kuvvetle muhtemeldir. T.R. Shrout ve A. Halliyal [Shrout T.R. and Halliyal A., 1987] yaptıkları çalışmayla perovskit yapının stabilizasyonu ile ilgili iki önemli gereksinimin var olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bunlar; iyonların yarıçaplarıyla doğrudan ilgili olan Goldshmidt eşitliği [Goldschmidt V.M., 1926]

tolerans faktörü (t) (Eşitlik 4.1) ve anyon ile katyonun iyonik bağ yapabilme kabiliyetinin bir göstergesi olan elektronegatiflik farkıdır (Δx) (Eşitlik 4.2).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

$$\Delta \chi = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2} \quad (4.2)$$

t: tolerans faktörü, r_A : A konumundaki iyonların ortalama iyonik çapları, r_B : B konumundaki iyonların ortalama iyonik çapları, r_O : O konumundaki iyonların ortalama iyonik çapları, $\Delta \chi$: Elektronegatiflik farkı, χ_{A-O} : A konumu iyonları oksijen arasındaki elektronegatiflik farkı, χ_{B-O} : B konumu iyonları ile oksijen arasındaki elektronegatiflik farkı.

Tolerans faktörünün $t \sim 1$ olduğu ve yüksek Δx değeri durumlarda arzu edilen yüksek perovskit stabilitesi sağlanması mümkün olmaktadır. PbO esaslı $A(B_1 B_2)O_3$ tipindeki perovskit kompozisyonlarda elektronegatiflik farkı çok küçüktür ve birçok bileşimde t değeri 1'in altındadır, bu yüzden perovskit stabilitesi daha düşüktür. Yani kurşun bazlı perovskitler daha kovalent bir yapı oluşturmaya meyillidirler. Bundan dolayı anyon-bozunması nedeniyle kovalent bağa sahip pyroklor fazının oluşması muhtemeldir. Eğer kurşun bazlı perovskitler daha iyonik veya tolerans faktörü daha yüksek olursa pyroklor oluşum problemi çözülebilir. Ayrıca çalışmalarında yaklaşık olarak PMN için $t=0.99$ ve $\Delta x=1.85$, PT için ise $t=1.01$ ve $\Delta x=1.8$ olduğunu bildirmişlerdir [Shrout T.R. and Halliyal A., 1987] ,

Diğer yandan Taniguchi ve Yoshikawa'nın $Pb(B_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ tipindeki kurşun bazlı nadir toprak elementlerin (B), perovskit stabilitesi üzerine yaptıkları çalışma neticesinde, düşük iyonik çap ve dolayısıyla yüksek tolerans faktör ile yüksek elektronegatifliğe sahip (Yb gibi) nadir toprak elementlerine barındıran sistemlerde perovskit oluşumu ve stabilitesinin daha yüksek ve kararlı olduğu sonucuna varmışlardır. PYbN kompozisyonu için $t=0.95$ ve $\Delta x=2$ olarak bildirilmiştir. Ayrıca 1100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda PYbN'nin bozunmasıyla oluşan pyroklor fazı

nedeniyle perovskit oranının düştüğü bildirilmiştir. Yine aynı çalışmada $\text{Pb}(\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PErN) bazlı sistemde $\Delta x=1.98$ olmasının yanında Er'un yüksek iyonik yarıçaplı olması nedeniyle tolerans faktörünün 0.944 gibi düşük bir değere sahip olduğu bundan dolayı kararsız bir yapının oluştuğu bildirilmiştir [Taniguchi T. and Yoshikawa Y., 2004].

Bütün bu bilgiler ışığında değişik PMN/PYbN oranlarına sahip PMN-PYbN-PT sistemini için t ve Δx değerlerinin ne denli önemli olduğu sonucuna varabiliriz. İdeal perovskit için $t=1$ 'dir ve iyonik bağ perovskit stabilizesinde önemli bir rol oynar. PMN-PYbN-PT üçlü sistemlerinde B konumuna yerleşen Yb^{3+} , Nb^{5+} , Mg^{2+} ve Ti^{2+} iyonlarının yarıçaplarının sırasıyla 0.0868, 0.064, 0.072 ve 0.086 nm olduğu bildirilmiştir [Pauling L., 1960]. Tablo 4.1'de ise üçlü sistemlerin B konumunda bulunan iyonların teorik olarak hesaplanmış % oranları gösterilmiştir (hesaplamalar için Tablo 3.3'deki veriler esas alınmıştır). Üçlü sistemlerin içerdikleri PYbN'in mol oranı arttıkça B konumundaki düşük iyonik çaplı Nb^{5+} ve Mg^{2+} iyonların miktarları azalırken, yüksek iyonik çaplı Yb^{3+} ve Ti^{2+} iyonların miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden artan PYbN oranı nedeniyle B konumunda bulunan iyonların ortalama iyonik çapları (r_B) arttığı için Eşitlik 4.1'de formülize edilmiş olan tolerans faktörü (t) azalmaktadır (r_A ve r_O değerleri değişmemektedir) ve tolerans faktör değerleri küçükten büyüğe R-25, R-50 ve $\text{R-75T} \approx \text{R-75R}$ şeklinde olmaktadır. Yani tolerans faktör değerinin azalmasıyla birlikte perovskit stabilitesi zorlaşmamakta bu yüzden yüksek miktarda PYbN içeren R-25 ve R-50 sistemlerinde perovskit fazının yanı sıra pyroklor fazı oluşmaya daha meyilli olup, diğer yandan daha az miktarda PYbN içeren R-75T ve R-75R sistemlerinin t değerleri R-25 ve R-50 sistemlerine nazaran daha yüksek olduğu için yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş olsalar bile daha yüksek perovskit oranına sahip olmaktadır.

PMN/PYbN oranı 25/75 olan yüksek PYbN içerikleri yüksek Δx değerine sahip PYbN'nin t değerinin 0.95 olması nedeniyle düşük sıcaklıklarda bile perovskit oluşumu ve stabilitesi tam anlamıyla sağlanamamış hatta sıcaklığın artmasıyla birlikte özellikle 1100°C üzerinde PYbN bozunması nedeniyle perovskit oranı düşmüş ve sistemin stokiyo metrisi bozulmuştur. Eşit miktarda PMN ve PYbN içeren R-50 sisteminde ise (tolerans faktörü PYbN'e göre daha yüksek olan) PMN'nin miktarının artması nedeniyle perovskit 1000°C 'ye kadar stabil kalmış yine sıcaklığın

artmasıyla PYbN’de meydana gelen bozunma nedeniyle perovskit oranı düşmeye başlamıştır. Yüksek miktarda PMN içeren R-75 sistemlerinde ise PMN’in sahip olduğu düşük iyonik yarıçaplı Mg^{2+} sayesinde yüksek iyonik yarıçapa sahip Yb^{3+} ’e nispeten daha yüksek tolerans faktörüne sahip olduğundan perovskit stabilitesi $1150^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklarda bile korunmuştur. Çünkü az miktardaki PYbN’nin bozunmasını sistem kompanse edebilmiştir. Bu sonuç ise Bölüm 4.2.1’de bahsedilmiş olan PMN-PYbN-PT esaslı üçlü sistemlerde oluşan pyroklorun Yb/Nb’dan kaynaklandığı sonucunu destekler niteliktedir.

Tablo 4.1. R-25, R-50, R-75T ve R-75R üçlü sistemlerinin B konumlarında bulunan iyonların teorik olarak hesaplanmış % oranları

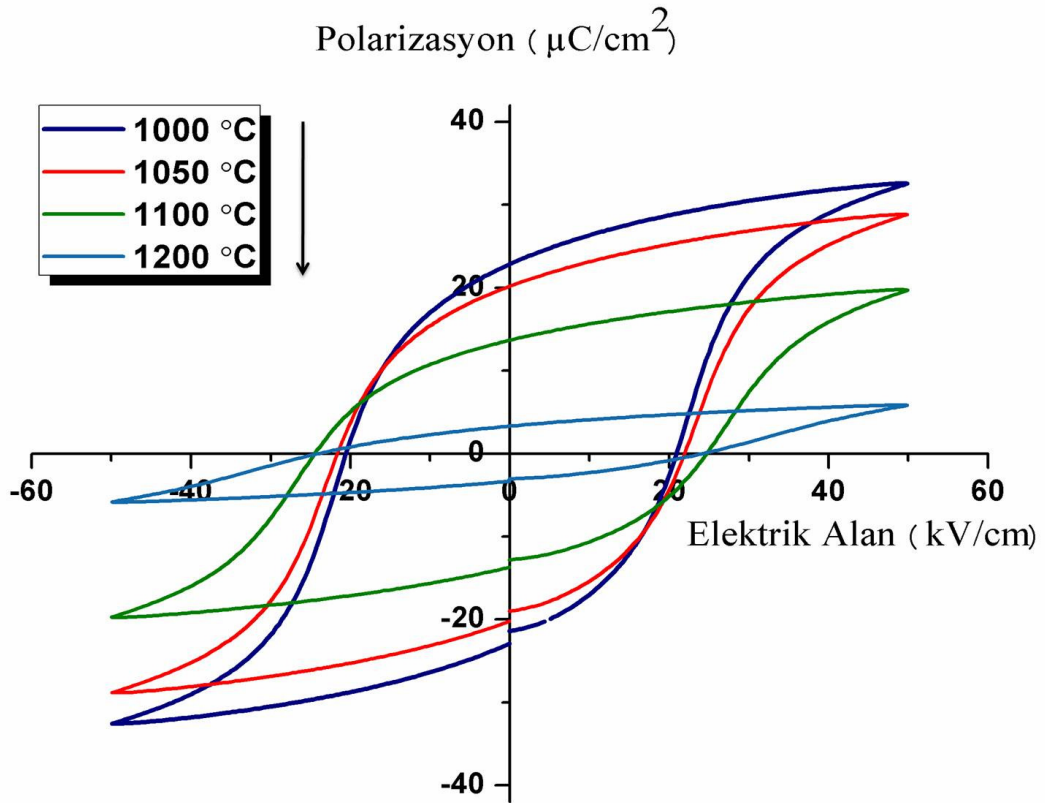
B konumundaki iyonlar Üçlü sistemler	Mg^{2+} (%)	Nb^{5+} (%)	Yb^{3+} (%)	Ti^{4+} (%)
R-25	4.5	29	20	46.5
R-50	9.6	33.5	14.4	42.5
R-75T	15.5	38.7	7.8	38
R-75R	16.5	41.2	8.3	34

Bununla birlikte birçok elektro seramik malzeme sinterleme sıcaklığında yüksek denge buhar basıncına sahip en az bir çeşit oksitli bileşik içerir. Sinterleme sırasında meydana gelecek süblimleşme stokiometriyi değiştirebilir ve hatta ikincil fazların oluşmasına neden olabilir. Örneğin PZT, PMN-PT ve benzer malzemelerde yüksek basınçlı PbO mevcuttur [Kosec M., 2009]. Bu yüzden yüksek buhar basıncına sahip PbO yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak ya da difüzyona uğrayarak numune yüzeylerinde çökelmiş olabilir. Yüksek PYbN oranına sahip R-25 ve R-50 seramikleri R-75 serisine göre daha çok fazla PbO içerdiğinden yüksek sıcaklıklarda sinterleme sırasında ikincil pyroklor fazının oluşmasına neden olmuş olabilir [Chen J. et al, 2009].

4.3. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

4.3.1. R-25 Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.13’de temsili dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş R-25 seramiklerinin oda sıcaklığında ve 1.33Hz’de ölçülmüş, Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) histerisiz döngüleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılmalı bir biçimde gösterilmiştir. Şekil 4.13’de açıkça görüldüğü üzere 1000 ve 1050⁰C gibi sıcaklıklardaki döngüler, yüksek sıcaklıklardaki döngülere nazaran daha iyi doymuş görünse de sıcaklığın ve dolayısıyla istenmeyen ikincil pyroklor fazının artmasıyla birlikte döngüler



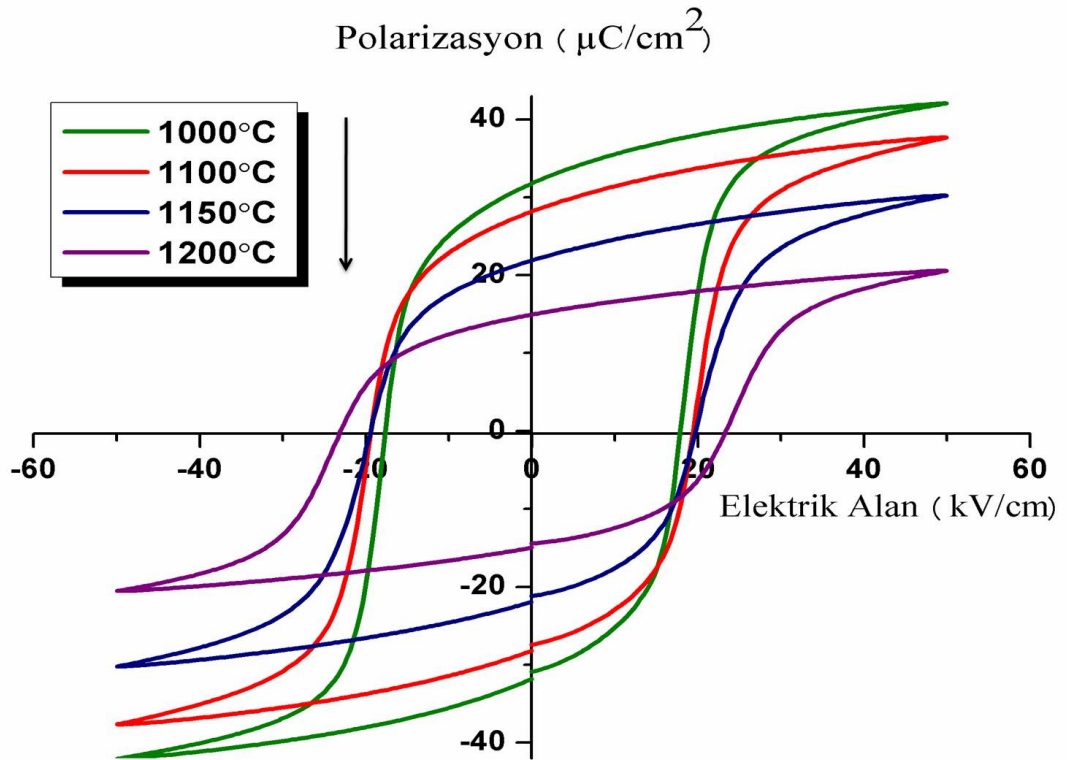
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-25 seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri

bozulmaya başlamıştır. Beklenildiği gibi P_r ve E_c ters orantılı olarak değişmiş, maksimum 50 kV/cm’lik elektrik alan uygulanan R-25 serisi için 1000⁰C’de $P_r=23$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ en yüksek ve $E_c=21$ kV/cm en düşük değere sahipken, sıcaklık artışıyla birlikte 1200⁰C’de P_r değerinin 3.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ düştüğü ve E_c değerinin 24 kV/cm’ye yükseldiği saptanmıştır. R-25 seramikleri için elde edilen zorlayıcı elektrik alan değerleri, PMN-32PT seramikleri için bildirilen değerden ($E_c=5$ kV/cm) yüksek

olması, numunelerin kutuplanma bozulmalarının (depolarizasyon) PMN-PT seramiklerine nazaran daha zor olacağı anlamına gelir [Kumar P. et al, 2006].

4.3.2. R-50 Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.14’de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş bazı R-50 seramiklerine ait P-E grafikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Ferroelektrik seramiklerde elektrik alan uygulanması sırasında oluşan domain çevirimi (domain switching) ile iyi doymuş tipik kare-şekilli döngülerin oluştuğu açıkça görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı 950’den 1200°C’ye yükselirken P_r 32’den 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ’ye düşerken, aynı anda E_c ise 17’den 23 kV/cm’ye yükselmiştir.



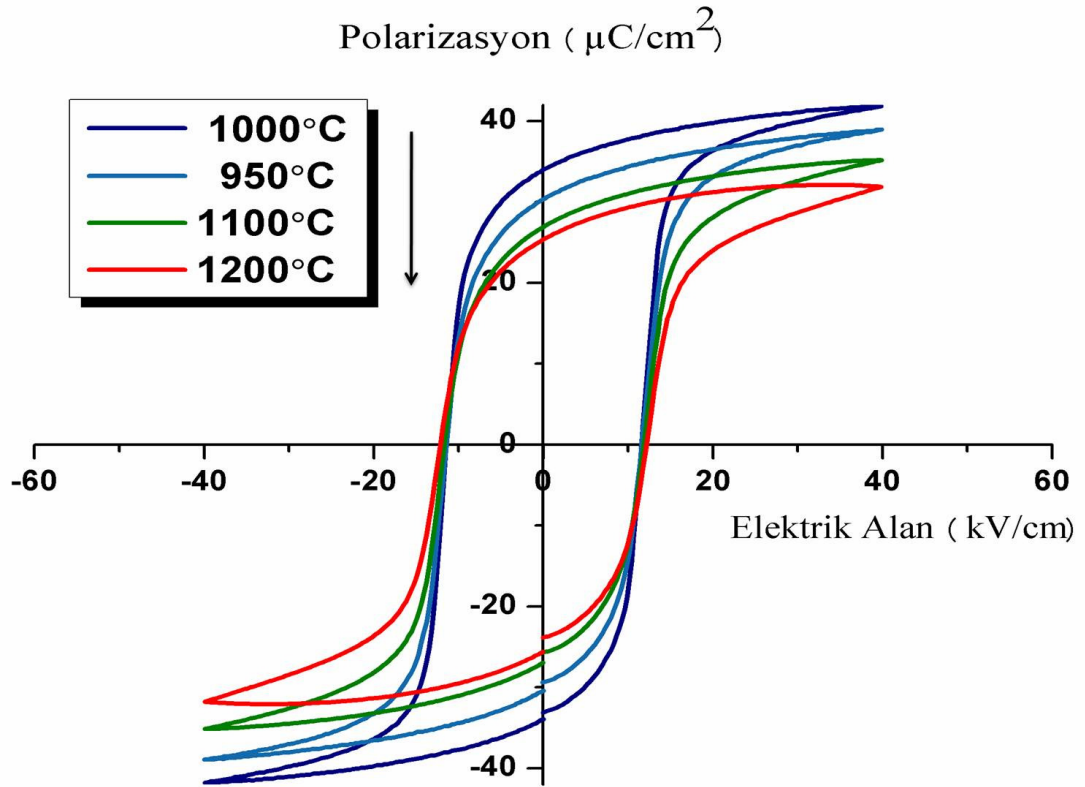
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-50 seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri

P-E döngülerindeki değişim Şekil 4.8’deki göreceli yoğunluk, perovskit oranı ve ağırlık kaybında meydana gelen değişimler ile açıklanabilir. Yüksek perovskit oranı

ve yoğunluk değeri, düşük ağırlık kaybı ile birlikte oluşursa, daha iyi doymuş ve daha yüksek P_r değerlerinin oluşmasına neden olur. Çünkü sinterleme sıcaklığı yükselirse (ya da diğer bir deyişle perovskit oranı düşerse) P_r keskin bir şekilde düşerken ve E_c kayda değer bir şekilde yükselir.

4.3.3. R-75T Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

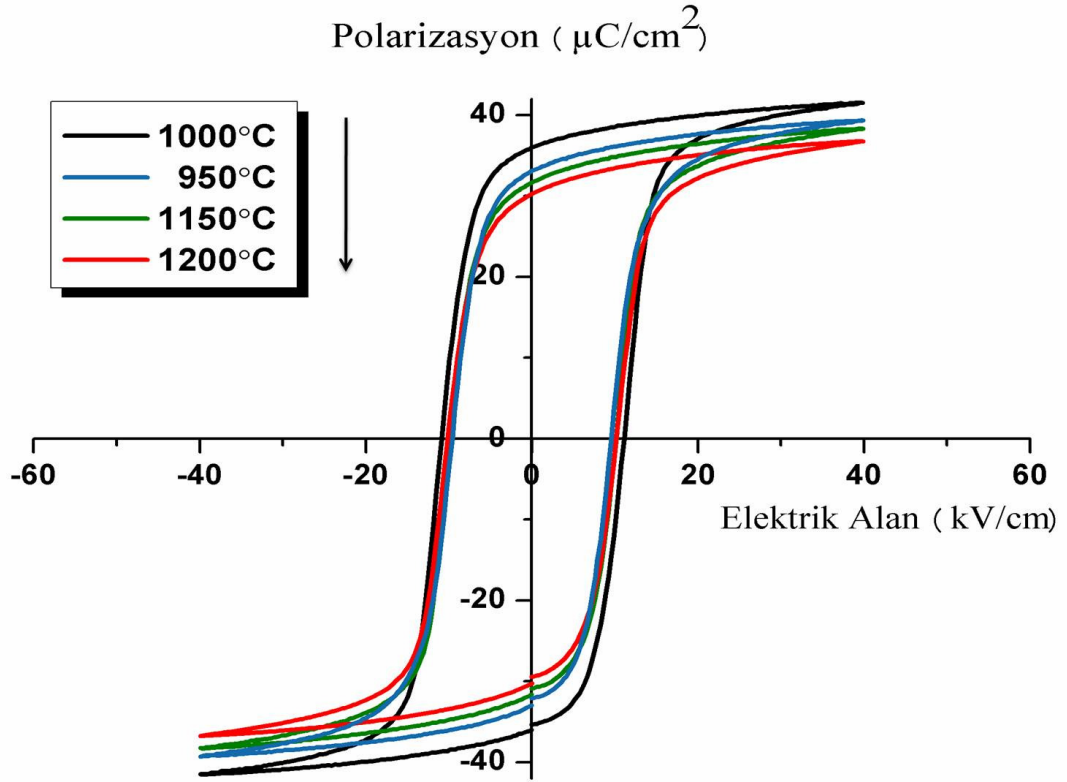
Şekil 4.15’de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş bazı R-75T seramiklerinin P-E döngülerindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. PMN/PYbN mol oranı 75/25 olan bu sistemin histerisiz döngülerini oluşturmak için maksimum 30 kV/cm E_{max} (maksimum elektrik alan) uygulanmış ve 1.33 Hz frekansa ölçümler yapılmıştır. Sonuç olarak 1200⁰C’ye kadar ikincil faz (pyroklor) içermeyen bu sistemde çok iyi doymuş tipik kare-şekilli döngüler oluşurken, 1200⁰C’de var olan ~%6 oranındaki pyroklor fazı nedeniyle hem perovskit oranı düşmüş hem de muhtemelen oluşan pyroklor fazı, 1200⁰C’de zayıf bir histerisiz döngünün oluşmasına neden olmuş olabilir [Ananta S. and Thomas N.W., 1999]. 950 ile 1200⁰C arasında sinterlenen R-75T seramiklerinde, P_r değeri 34 ile 25.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ arasında değişirken, E_c ise 11-12 kV/cm arasında değişmektedir.



Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-75T seramiklerinin dielektrik histerisin döngüleri

4.3.4. R-75R Sistemine Ait Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.16’da farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş bazı R-75R seramiklerinin histerisiz döngülerindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. PMNT26 ve PYbNT kullanılarak üretilen R-75R serisinin de, PMN/PYbN mol oranı 75/25 olup, sistemin histerisiz döngülerini oluşturmak için maksimum 30 kV/cm elektrik alan uygulanmış ve 1.33 Hz frekansa ölçümler yapılmıştır. Sonuç olarak 1200°C’ye kadar pyroklor fazı içermeyen bu sistemde çok iyi doymuş tipik kare-şekilli döngüler oluşurken, 1200°C’de var olan ~%4.2 oranındaki ikincil pyroklor fazı nedeniyle hem perovskit oranı düşmüş hem de muhtemelen oluşan pyroklor fazının yoğunluğunun düşük olması nedeniyle göreceli yoğunlukta bir düşüş meydana gelmiş olabilir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta meydana gelen PbO kaybı da hesaba katılırsa 1200°C’de zayıf histerisiz bir döngünün oluşması daha kesin bir biçimde açıklanabilir [Ananta S. and Thomas N.W., 1999].

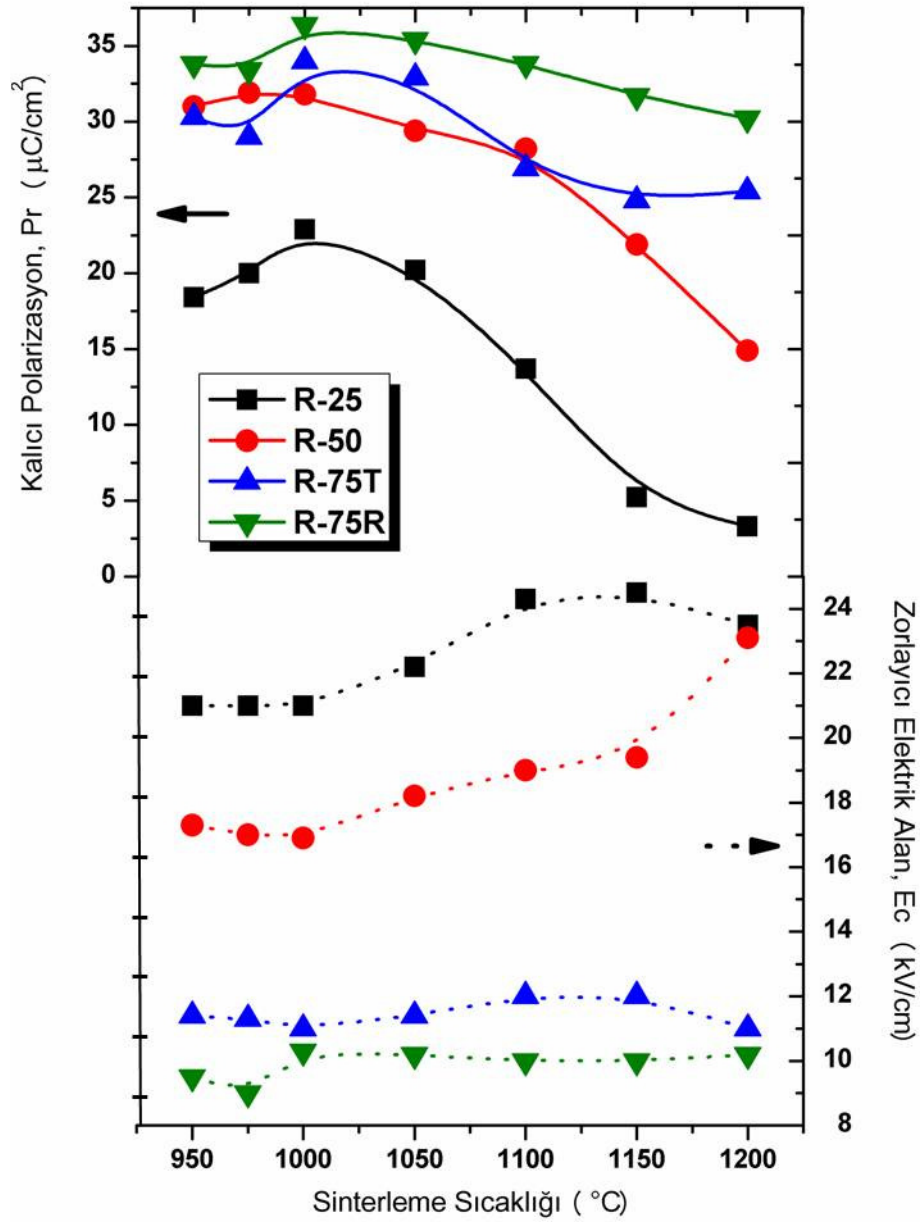


Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-75R seramiklerinin dielektrik histerisiz döngüleri

4.3.5. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerin Polarizasyon Ölçümlerinden Çıkan Sonuçlarının Yorumları

Şekil 4.17’de tüm sıcaklıklardaki kalıcı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak detaylı bir biçimde gösterilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş R-25 seramikleri için elde edilen P_r değerleri, PMN-PT için literatürde bildirilen değerle karşılaştırılınca ($P_r=30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), kalıcı polarizasyona bağlı d_{33} gibi kimi özelliklerin daha zayıf olabileceği aşıkardır [Park S.E. and Shrout T.R., 1997], çünkü pyroklor fazının varlığı, kurşunun sistemden uzaklaşması nedeniyle oluşan yüksek oranlardaki ağırlık kaybı, düşük numune yoğunluğu, gözeneklerin fazlalığı, küçük tane boyutu ve farklı mikroyapıdaki tane sınır fazlarının oluşması nedeniyle R-25 serisinde P_r değerlerinin düşük olmasına neden olmuş olabilir [Duran C. et al, 2003], [Gupta S.M. and Kulkarni A.R., 1995], Ye Z.-G., 2008], [Wang H.C. and Schulze W.A., 1990]. Daha net bir sonuç

söyleyebilmek için mikroyapılar incelenip tane boyutunun ve tane sınırlarında oluşan fazlar araştırılmalıdır.



Şekil 4.17. R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin P_r ve E_c değerlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi

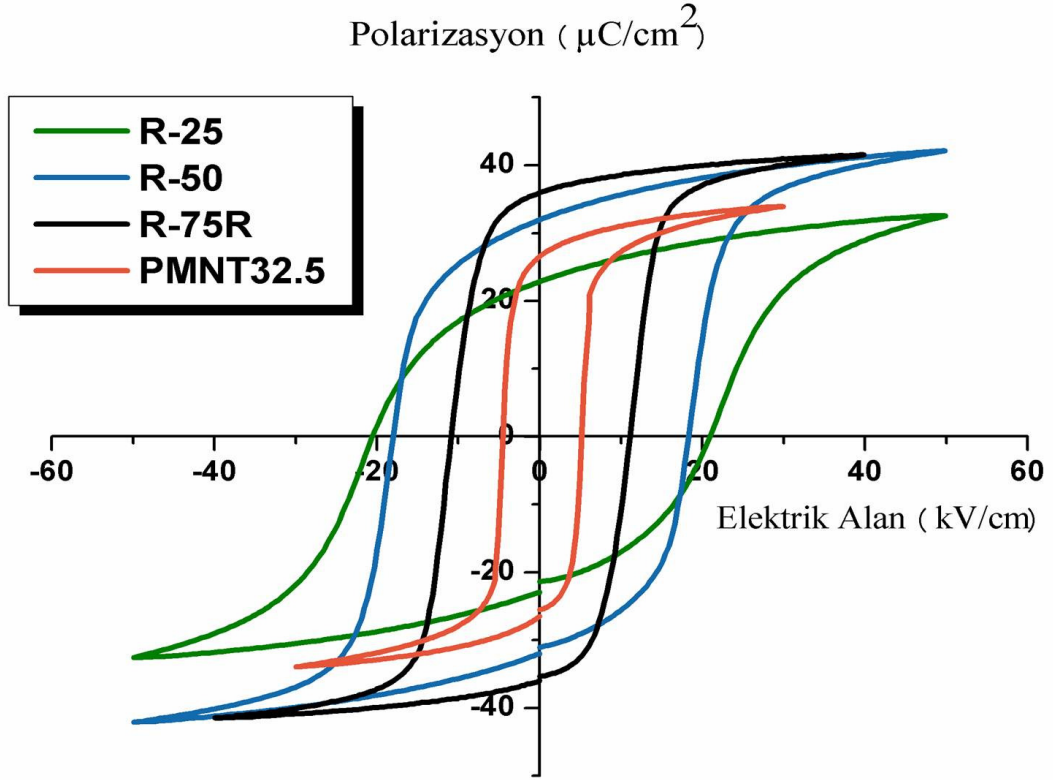
Şekil 4.17'deki veriler göz önüne alındığında, literatürde bildirilen $P_r=30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=5 \text{ kV}/\text{cm}$ olan PMN-PT seramiklerine kıyasla R-50 seramiklerinin daha üstün değerlere sahip olduğu saptanmıştır [Akça E. et al, 2010]. 975°C 'de 4 saat sinterlenmiş R-50 seramiklerde $P_r=32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=17 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu saptanmıştır.

Yani $P_r=36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=22 \text{ kV}/\text{cm}$ [Duran C. et al, 2003] değerlerine sahip PYbNT'nin, PMNT32.5 sistemine eklenmesiyle yüksek P_r ve E_c 'ye sahip tek faz perovskit yapıdaki R-50 seramikleri üretilmiştir [Akça E. et al, 2010].

Diğer yandan E_c değerinin artmasıyla birlikte PMN-PYbN-PT esaslı seramiklerin, yumuşak yapıdaki PMNT'ye nazaran daha zor depolarize (depoling) olması beklenmektedir. Literatürde yumuşak piezoseramiklerin (örneğin PZT5H ve PZT5A) tek eksenli basma gerilmesi altında piezoelektrik katsayılarının düştüğü ve çok düşük gerilmeler altında bile kutuplanmalarının bozulduğu (depoling) bildirilmiştir [Zhao J. and Zhang Q.M, 1996]. Şekil 4.17'de 1100°C 'ye kadar sinterlenmiş R-75T seramiklerinin, PMN-PT seramikleri ile karşılaştırılınca daha üstün değerlere sahip olduğu aşıkardır. Fakat 1100°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin E_c 'si PMN-PT'nin E_c 'sinin 2 katı kadar olsa da P_r değerleri PMN-PT'nin $30 \text{ kV}/\text{cm}$ 'lik değerine ulaşamamıştır. 1000°C 'de 4 saat sinterlenmiş R-75T seramiklerinde $P_r=34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=11 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu saptanmıştır [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009]. Eklenen %25 mol oranındaki PYbNT, E_c değerinin yükselmesine neden olmuştur. R-25 ve R-50 seramiklerine nazaran daha düşük olan PYbN mol oranı nedeniyle E_c değeri bu seramiklere göre daha düşük bir değerde kalmıştır. Yani artan PYbN miktarı ile birlikte üçlü sistemin E_c miktarı da artmaktadır. Diğer yandan R-75T seramiklerinin sahip olduğu mevcut E_c değeri yumuşak yapıdaki PMNT'ye nazaran düşük gerilimlerde çok daha zor depolarize (depoling) olmasına yetecek miktardadır [Zhao J. and Zhang Q.M, 1996].

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere 950 ile 1200°C arasında sinterlenen R-75R seramiklerinde, P_r değeri 30 ile $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ arasında değişirken, E_c ise $9\text{-}10 \text{ kV}/\text{cm}$ arasında değişmektedir. Tetragonal R-75T ile kıyaslanınca, rombohedral R-75R'nin histerisiz döngüsünün daha dik ve dar olması beklenen bir sonuçtur. Zira literatürde rombohedral yapıya sahip ferroelektrik malzemelerin tetragonal ve MFS'ye sahip olanlara kıyasla daha yüksek P_r ve daha düşük E_c 'ye sahip oldukları bildirilmiştir çünkü rombohedral faz, bünyesindeki mevcut polarizasyon yönlerinin fazlalığı nedeniyle domainlerin hareketi açısından daha uygundur ve kolaylaşan domain duvar hareketi nedeniyle de elektriksel özellikleri daha iyi olur [Kao K. C.,2004], [Park C.-S., et al 2008].

1100⁰C'ye kadar sinterlenmiş R-75R ve R-75T seramiklerin, PMN-PT seramiklerine kıyasla daha üstün değerlere sahip olduğu aşıkardır. Fakat R-75T'den farklı olarak 1100⁰C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin E_c 'si PMN-PT'nin E_c 'sinin yaklaşık 2 katı kadar olup, P_r değerlerinin 1200⁰C'de bile 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olduğu saptanmıştır. En iyi özelliklerin 1000⁰C'de 4 saat sinterlenmiş R-75R seramiklerinde $P_r=36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=10 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu saptanmıştır. Önceki bir çalışmada 1200⁰C'de 0.62[0.25PMN–0.75PYbN]–0.38PT seramiğinin 50 kV/cm E_{max} ile yapılan P-E ölçümleri neticesinde $P_r=30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c=18 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu bildirilmiştir [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009]. Yine R-75T serisindeki gibi, eklenen %25 mol oranındaki PYbNT, E_c değerinin yükselmesine neden olmakla birlikte, R-75R seramiklerinin sahip olduğu mevcut E_c değeri yumuşak yapıdaki PMNT'ye nazaran, düşük gerilimlerde çok daha zor depolarize (depoling) olmasını sağlayacak kadar iyidir [Zhao J. and Zhang Q.M, 1996]. Diğer yandan Şekil 4.17'den çıkarılacak diğer bir sonuç ise, üçlü sistemdeki PYbN miktarının artmasına paralel olarak P_r değerinin düşmesi ve E_c değerinin yükselmesi, histerisiz döngülerinin daha yuvarlak hale gelmesidir. Şekil 4.18'de ise eklenen PYbN miktarının histerisiz döngülerini üzerindeki etkisi daha net bir şekilde görülmektedir. 1000⁰C'de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50 ve R-75R seramikleri, 1200⁰C'de 6 saat sinterlenmiş PMNT32.5 seramikleri ile kıyaslanınca, üçlü sistemlerin daha düşük sıcaklıklarda sinterlense bile daha iyi histerisiz döngüye sahip oldukları açıkça görülmektedir. Özellikle eklenen PYbNT ile E_c 'de meydana gelmiş olan artış nedeniyle üçlü sistemlerin PMNT seramiklerine nazaran daha iyi elektriksel özellikler sergileyeceği ve daha önceden de bahsedildiği gibi dış kuvvetler dolayısıyla depolarizasyonun zorlaşması sayesinde de, üzerinde gerilim olan uygulamalarda bile elektriksel açıdan daha stabil olacaktır [Duran C. et al, 2003], [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009], [Zhao J. and Zhang Q.M, 1996], [Akça E. et al, 2010].

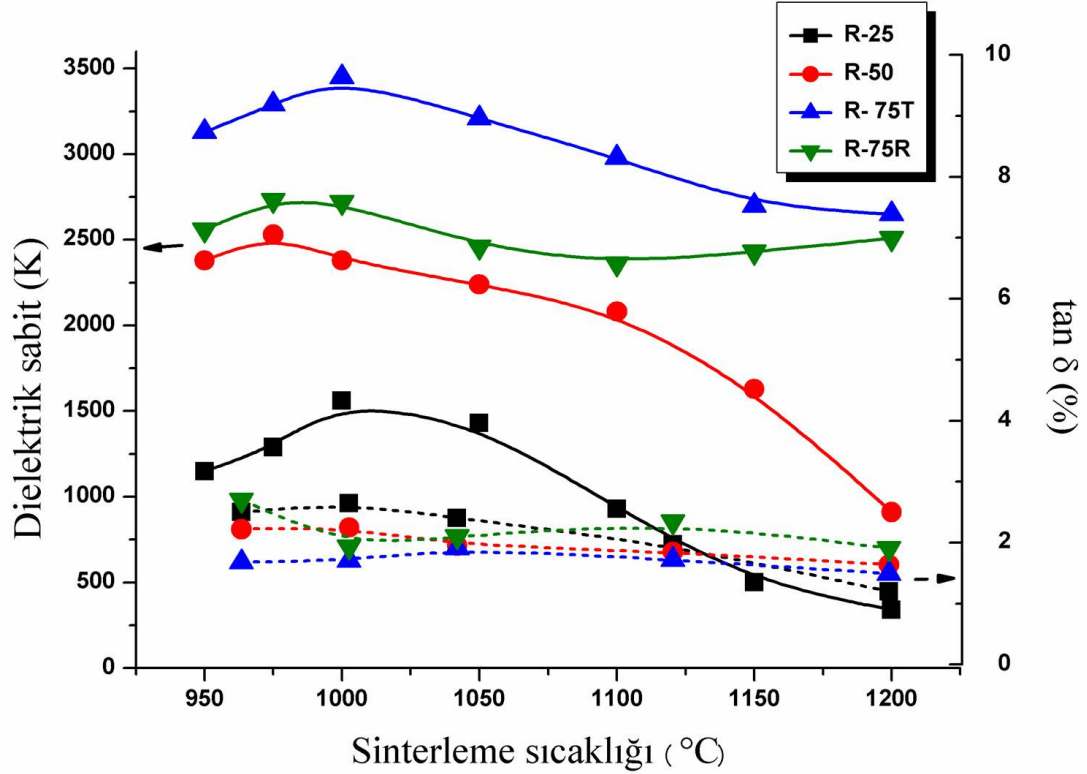


Şekil 4.18. 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramikleri ile 1200⁰C’de 6 saat sinterlenmiş PMNT32.5 seramiklerine ait dielektrik histerisiz döngüleri

4.3.6. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerin Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}), Dielektrik Sabit (K) ve Dielektrik Kayıp (Tan δ) Sonuçları

Şekil 4.19’de 950 ile 1200⁰C arasında sinterlenmiş bütün üçlü kompozisyonların dielektrik sabit (K) ve dielektrik kayıpları (tan δ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiş olup ölçümler 1kHz’de ve numune üzerinde herhangi bir gerilim olmaksızın oda sıcaklığında yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen R-25 ve R-50 seramiklerinde genel eğilim, sıcaklığın yükselmesiyle K ve tan δ azalması şeklindedir. 1000⁰C’ye kadar artış gösteren K değeri R-25 seramiklerinde 1560 iken R-50 seramiklerinde ise 975⁰C’ye artış gösteren K değeri 2530 olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklık değerinden sonra ise sıcaklığın artmasına paralel olarak düşüş sergileyen K değerleri R-25 ve R-50 seramiklerinde sırasıyla 340 ve 910 gibi çok düşük değerlere kadar inmiştir. R-25 ve R-50 seramikleri için ölçülen en yüksek tan δ

değerleri 975⁰C’de sırasıyla 2.64 ve 2.25, sıcaklığın artmasıyla beraber kayıplar 1200⁰C’de 0.79 ve 1.5’e inmiştir.



Şekil 4.19. R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerin 1 kHz ve oda sıcaklığında ölçülmüş dielektrik sabiti ve tan δ değerlerinin sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişimi

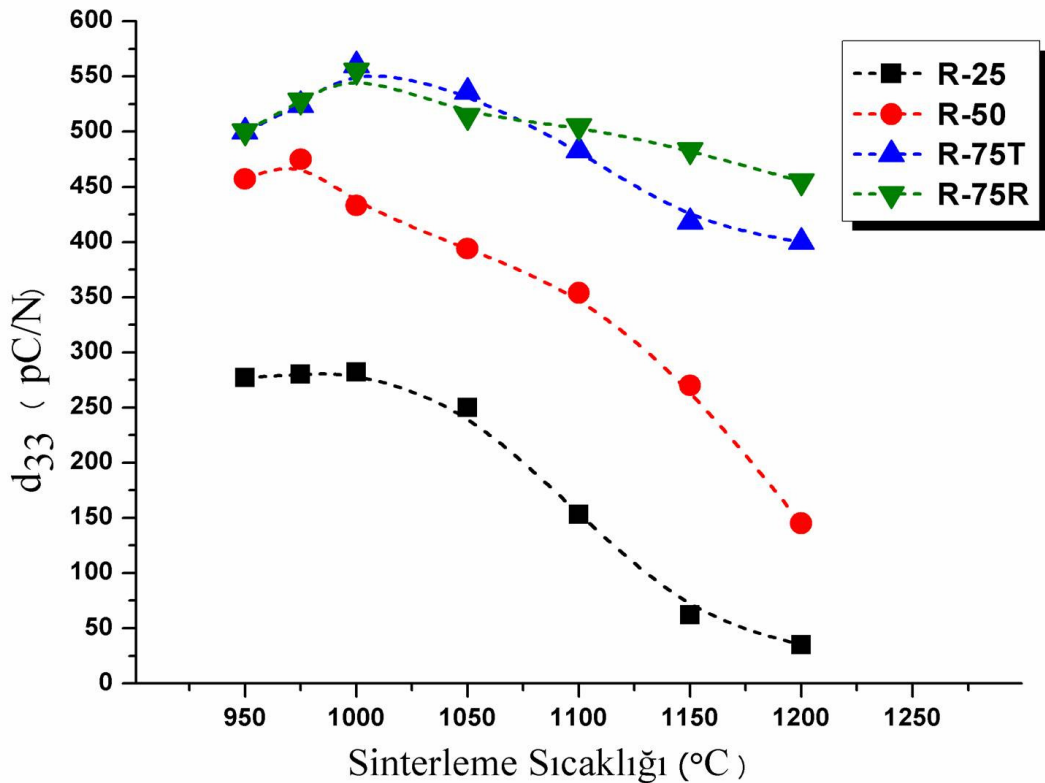
Dielektrik sabit, kimyasal yapı, malzeme hataları, sıcaklık, basınç gibi çeşitli faktörlere bağlıdır; örneğin iyonik karakter, yönelmiş dipollerin ve özel polarizasyon mekanizmaları vb [Newnham R. E.,2005]. Bunun yanında yoğunluk, tanelerin boyutu, tane sınırlarının kalınlığı ve ikincil fazların (pyroklor veya tane sınırlarındaki kalan fazla PbO) dielektrik sabitleri numunenin toplam dielektrik sabiti üzerinde önemli etkilere sahiptirler. Sıcaklığın artmasıyla beraber kurşun kaybı nedeniyle yoğunlukta bir düşüş olduğu Bölüm 4.2’de bahsedilmişti. Bu bilgi ışığında, yoğunluğun yükselmesiyle birlikte seramiklerdeki gözeneklerin elimine edilme oranı artacağından daha yüksek dielektrik sabit ortaya çıkması muhtemeldir [Wang H.C. and Schulze W.A., 1990]. Diğer yandan, sıcaklık artışıyla birlikte

miktarı artan pyroklor fazının sahip olduğu düşük dielektrik sabit yüzünden özellikle yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin toplam dielektrik sabitlerinde daha büyük miktarda azalma meydana gelmiş olabilir. Yüzeylerde oluşmuş pyroklor fazı uzaklaştırılan PMN-xPT seramiklerinde taneler arasında izole şekilde bulunan çok az miktardaki pyroklor fazının ($K_{\text{pyroklor}} \sim 200$) dielektrik sabit üzerinde zararlı bir etkisi olmadığını bildirilmiştir [Villegas M. et al, 1999]. Fakat bu çalışmada yüzey işlemlerinden sonra yoğunluk ölçümü ve XRD analizi yapılmıştır. Bu yüzden mevcut fazın taneler arasında kalan pyroklor fazları olduğu aşıkardır. Bundan dolayı düşük dielektrik sabitine sahip yüksek miktarlardaki pyroklor fazı, düşük yoğunluk ile birlikte R-25 ve R-50 üçlü sistemlerin dielektrik sabitlerinin düşmesinde büyük rol oynamıştır denilebilir.

R-25 ve R-50 seramiklerine nazaran yüksek PMN mol oranına sahip R-75 serisi seramiklerinde daha yüksek K ve nispeten daha düşük $\tan\delta$ değerlerinin olduğu gözlemlenmiştir. Üçlü sistemlerdeki PYbN miktarının artmasıyla beraber özellikle K değerlerinde meydana gelen azalma PMN-PT'ye nazaran daha düşük K değerine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Zira 950°C 'de 4 saat sinterlenmiş PYbNT için 1 kHz ve 25°C 'de alınan ölçümlerde $K=1920$ ve $\tan\delta=2.4$ olduğu bildirilmiş [Duran C. et al, 2003], kendi yaptığımız ölçümlerde ise PMNT32.5 seramiğinde $K=2500-3000$ ve $\tan\delta=2.25$ olarak bildirilmiştir [Akça E. et al, 2010]. R-75T seramiklerinin R-75R seramiklerine kıyasla daha yüksek olmasının nedeni kullanılan farklı PMN-xPT başlangıç tozunun kristal yapısından kaynaklanmış olabilir çünkü MFS civarındaki PMNT32.5 seramiğinin mevcut polarizasyon yönlerinin çokluğu nedeniyle daha yüksek K'ya sahip olması muhtemeldir. Zira MFS sınırındaki PMN-xPT seramiğinin daha yüksek K değerine sahip olduğu bildirilmiştir [Kumar P. et al, 2004]. Diğer yandan R-75T seramiklerinin R-75R'ye nazaran tane boyutlarındaki artış da üçlü sistemlerin dielektrik sabitin yükselmesine vesile olmuş olabilir [Wang H.C. and Schulze W.A., 1990]. Daha net bir yorum yapabilmek için seramiklerin mikroyapıları incelenmelidir. Şekil 4.19'da gösterilen 1 kHz ve oda sıcaklığında yapılan ölçümler neticesinde, 1000°C 'de sinterlenmiş R-75T seramiklerinde $K=3450$ ve $\tan\delta=1.91$, 975°C 'de sinterlenmiş R-75R seramiklerinde ise $K=2730$ ve $\tan\delta=1.93$ olduğu saptanmıştır. Oda sıcaklığında ve 1 kHz'deki en yüksek dielektrik sabit ve en düşük dielektrik kayıp değerlerinin 1000°C 'de 4 saat

sinterlenmiş R-75T seramiklerinde ortaya çıktığı sonucuna varılabilir. Ayrıca düşük frekansta meydana gelen düşük miktardaki dielektrik kayıp dipol kayıp mekanizmalarının daha az baskın olduğu şeklinde yorumlanabilir [Kumar P. et al, 2004].

Şekil 4.20’de PMN-PYbN-PT esaslı tüm numunelerin piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ve Berlincourt metoduyla ölçülen d_{33} değerlerinin; R-25 seramiklerinde 35 ile 282 pC/N, R-50 seramiklerinde 145 ile 475 pC/N, R-75T seramiklerinde 400 ile 560 pC/N ve R-75R seramiklerinde 455 ile 555 pC/N arasında değiştiği saptanmıştır. En yüksek d_{33} değerlerinin ise 975 ile 1000°C’de 4’er saat sinterlenmiş numunelerde olduğu açıkça görülmektedir. R-25 ve R-50 seramiklerinde 1000°C’den sonra sıcaklığın artışıyla birlikte ferroelektrik olmayan pyroklor fazının artması nedeniyle d_{33} değerleri muazzam şekilde bir düşüş sergilemiştir.



Şekil 4.20. R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin oda sıcaklığında ölçülmüş olan piezoelektrik yük katsayısı değerlerinin (d_{33}) sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişimi

Bununla birlikte aynı sıcaklıklarda sinterlenmiş fakat farklı PYbN miktarına sahip numunelerde PYbN'nin miktarının artmasına paralel olarak d_{33} değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Ferroelektrik seramiklerde genel olarak piezoelektrik katsayı Eşitlik 4.3'deki gibi ifade edilmektedir

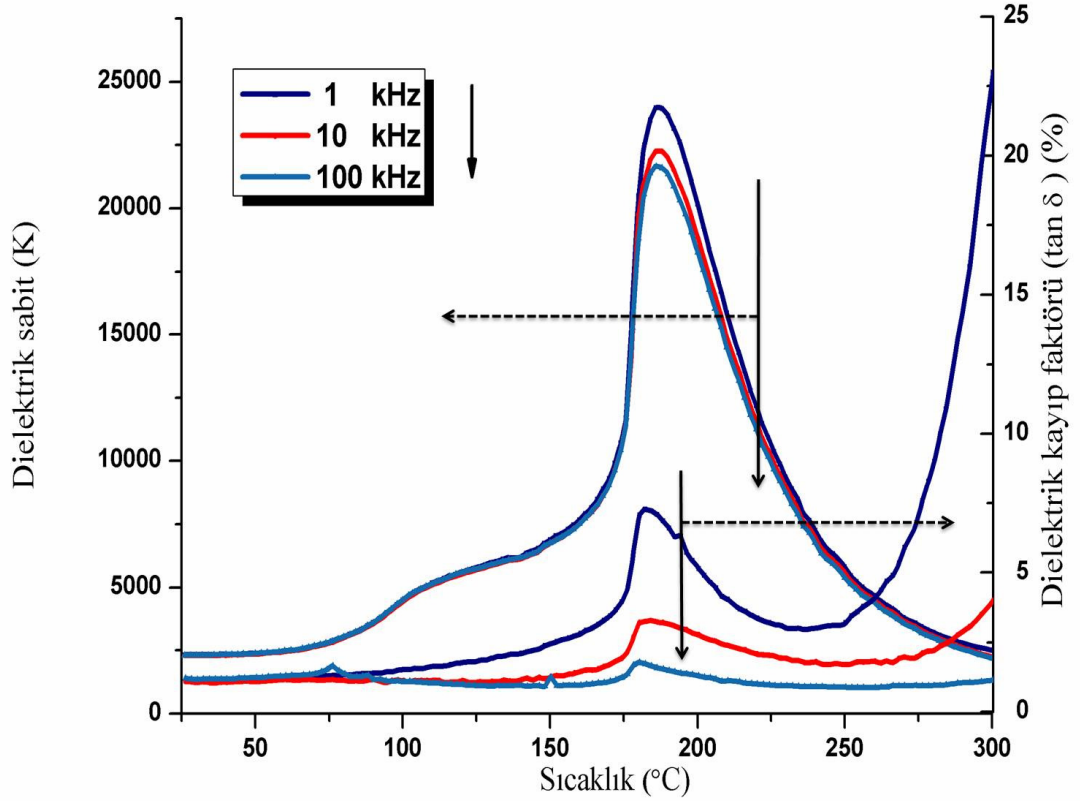
$$d_{33} \sim 2Q\epsilon_0 K P_r \quad (4.3)$$

Q: elektrositriktif katsayı, ϵ_0 : vakumun dielektrik geçirgenliği, K: dielektrik sabit ve P_r : kalıcı polarizasyondur [Park S.E. and Shrout T.R., 1997]. Yüksek piezoelektrik değerler, yüksek K ve P_r değerlerinden kaynaklanmaktadır. R-25 ve R-50 seramiklerinin R-75 serisine nazaran daha düşük K ve P_r değerlerine sahip olduğundan daha düşük d_{33} değerine sahip oldukları saptanmıştır. Yani PMNT sistemlerine eklenen PYbNT miktarı arttıkça, d_{33} değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. R-75T ve R-75R seramiklerinin d_{33} değerleri karşılaştırınca 1050°C 'ye kadar birbirine çok yakın seyrederken sıcaklık arttıkça rombohedral fazın hakim olduğu R-75R seramiğinin d_{33} değerlerinin tetragonal fazın hakim olduğu R-75T seramiklerine kıyasla az daha yüksek olduğu görülmektedir. Zira PZT filmler üzerine yapılan bir çalışmada rombohedral faza sahip seramiklerin MFS ve tetragonal yapıda olan seramiklere göre daha yüksek d_{33} değere sahip olduğunu bildirilmiştir [Park C.-S., et al 2008]. Bölüm 4.3.4 ve 4.3.5'te bahsedildiği gibi rombohedral fazın hakim olduğu R-75R seramiklerinde K değeri R-75T'ninkine göre daha düşük olmasına karşın, tetragonal R-75T seramiğinden üstün olan P_r değeri sayesinde R-75R seramiğinde nispeten daha iyi d_{33} değerleri elde edilmiştir.

4.3.7. PMN-PYbN-PT Üçlü Sistemlerine Sahip Olduğu Dielektrik Özelliklerin Sıcaklığa Göre Değişimi

Şekil 4.21'de 1200°C 'de 4 saat sinterlendikten sonra 20 kV/cm elektrik alan altında kutuplanmış PMNT32.5 seramiğinin 30 ile 300°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit (K) ve % dielektrik kaybın (% tan δ) sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı) $T_c \sim 186^{\circ}\text{C}$ olduğu saptanmıştır. PMNT32.5 seramiğinde 78 ile 140°C arasında bir faz geçişinin meydana geldiği

gözlemlenmiştir. Rombohedral ve tetragonal fazların her ikisini de barındıran MFS'deki PMNT32.5 seramiğinde, bu sıcaklıklar arasında, rombohedral-tetragonal faz geçişi ($R \rightarrow T$) nedeniyle böyle bir davranış sergilemiştir. PMN-xPT katı çözelti sisteminin faz diyagramında MFS çizgisinin eğimli olması sebebiyle, sıcaklığın artmasına bağlı olarak yaklaşık olarak 75 ile 130°C arasında $R \rightarrow T$ meydana gelmiştir [Ye Z.-G. et al, 2001].



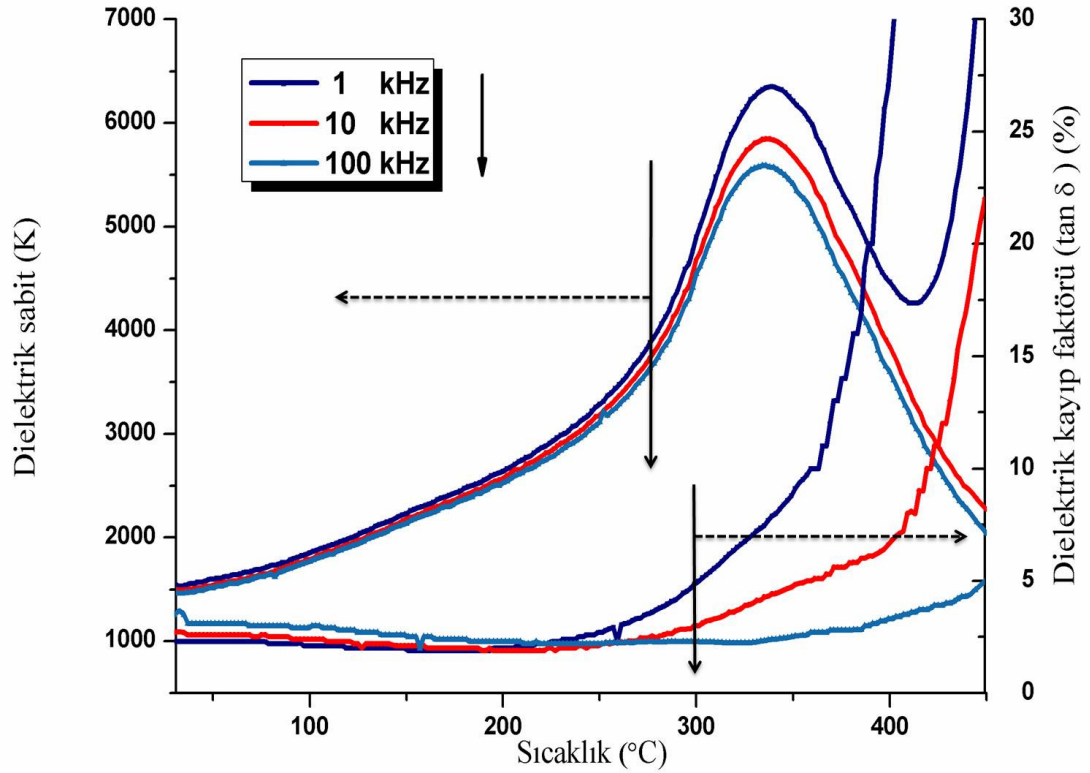
Şekil 4.21. 1200°C’de 6 saat sinterlenmiş 20 kV/cm elektrik alan altında kutuplanmış PMNT32.5 seramiğinin, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarında ölçülen dielektrik sabit ve dielektrik kaybın sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Literatürde PYbN-0.46PT tek kristalinin T_c ’sinden daha düşük bir sıcaklık olan 200°C’de muhtemel $R \rightarrow T$ ‘den dolayı buna benzer bir normal dışı bir davranış seğılediğı bildirilmiştir [Zhang S. et al, 2002]. Oda sıcaklığında ve 1 kHz frekansta ölçülen ve 2350 olan PMNT32.5 seramiğinin dielektrik sabiti, sıcaklığın artmasıyla beraber kademeli olarak artmış $R \rightarrow T$ faz geçişinden sonra yaklaşık 170°C civarında keskin bir artışla T_c ’de maksimum seviyeye ulaşp ~24000 gibi bir değere yükselmiştir. Curie sıcaklığında 10 kHz ve 100 kHz’de K_{max} değerlerinin sırasıyla

~22200 ve ~21600 olduğu saptanmıştır. PMN-32PT seramiklerde arayüz polarizasyonun dipolar polarizasyona baskın hale gelmesinden dolayı kademeli bir artışın olduğu ve dielektrik sabitin T_c yakınlarında güçlü yayılma (dispersion) gösterdiği bildirilmiştir [Kumar P. et al, 2006]. Buna ek olarak PMNT32.5 katı çözeltilisinde, relaksör ferroelektriklere özgü bir özellik olan dielektrik sabitin frekansa bağımlılığının ortadan kalktığı yani relaksör özelliğin var olmadığı gözlemlenmiştir [Uchino K., 2000]

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik kayıplarda da değişimlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında bütün frekans değerleri için 1.1 olarak ölçülen $\% \tan\delta$ değerleri, 170°C ’ye kadar birbirine çok yakın değerlerde seyrederken bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda bir artış sergilemiş ve T_c değerinin biraz altında 183°C ’de 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz’de sırasıyla maksimum seviyeye ulaşmış 7.3, 3.3 ve 1.7’ye kadar yükselmiştir. 100°C ’den sonra dielektrik kayıpların frekansa bağımlı olarak değiştiği saptanmıştır. Kutuplanmış PZN-BT-PT relaksör ferroelektrikler üzerine yapılan bir çalışmada dielektrik kayıpların, Curie sıcaklığından daha düşük bir değerde maksimum değerine ulaştıktan sonra düşmeye başladığı bildirilmiştir [Fan H. Et al, 1996]. Aynı çalışmada ferroelektrik-paraelektrik dönüşüm gerçekleştiği T_c ’den daha düşük sıcaklıklarda malzemede makro domainler ile polar mikro bölgecikler mevcut iken T_d (Depolarizasyon sıcaklığı)’den sonra makro domainlerin yok olup yerine mikro domainlerin oluştuğu, sıcaklığın artmasıyla birlikte T_c ’den sonra mikro domainlerin de yok olup tamamen paraelektrik mikro bölgeciklerin oluştuğu bildirilmiştir. Bu yüzden dielektrik kayıpların maksimum olduğu sıcaklık (T_m) değeri piroelektrik sabitin maksimum olduğu sıcaklıkla T_d ile aynı sıcaklıkta gerçekleştiği bildirilmiştir. Bundan dolayı dielektrik kayıp değerleri T_c ’den daha düşük bir değerde 183°C ’de maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Şekil 4.22’de 1000°C ’de 4 saat sinterlenmiş R-25 seramiğinin 30 ile 450°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve $\% \tan\delta$ dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı) $T_c \sim 340^\circ\text{C}$ olduğu ve $T < T_c$ ’de herhangi bir faz dönüşümü olmadığı saptanmıştır.



Şekil 4.22. 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25 seramiğinin 30 ile 450⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.5’de R-25 seramiklerinin tetragonal ağırlıkta bir faza sahip oldukları açıkça görülmektedir. Bu yüzden 340⁰C civarında meydana gelen dönüşümün tetragonal-kübik faz dönüşümü ($T \rightarrow C$) olduğu düşünülmektedir. Oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen ve 1560 olan R-25 seramiğinin dielektrik sabiti, sıcaklığın artmasıyla beraber kademeli olarak artmış ve yaklaşık 260⁰C sonra keskin bir artışla T_c ’de maksimum seviyeye ulaşmış ve ~6400 gibi bir değere yükselmiştir. Ayrıca Curie sıcaklığı civarında 10 kHz ve 100 kHz’de K_{max} değerlerinin sırasıyla ~5800 ve ~5600 olduğu saptanmıştır. 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25 kompozisyonun değişik frekanslarda ölçülen K_{max} değerlerinin düşük olmasının sebebi sahip olduğu yaklaşık % 4 oranındaki ferroelektrik olmayan pyroklor fazıdır. Zira önceki bir çalışmada pyroklor fazının dielektrik sabitinin ~200 gibi çok düşük bir değere sahip olduğu bildirilmiştir [Villegas M. et al, 1999]. PMNT32.5 tozuna eklenen PYbNT ($T_c \sim 371^\circ\text{C}$) nedeniyle beklenildiği gibi Curie sıcaklığı 186⁰C’den 340⁰C’ye yükselmiştir. Çünkü 25/75 (PMN/PYbN) mol oranına sahip R-25 kompozisyonu

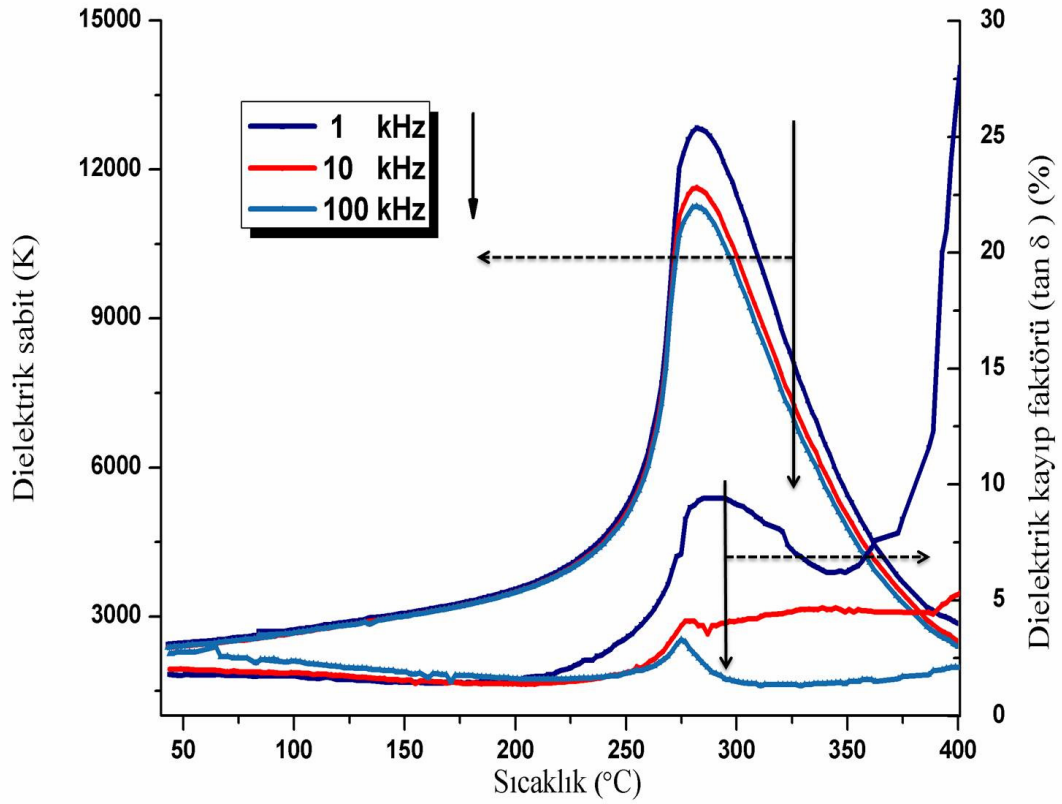
sahip olduğu yüksek miktardaki PYbNT, T_c 'nin yükselmesine katkıda bulunmuştur. PMN-PYbN-PT sisteminde, PYbN miktarının artmasıyla birlikte Curie sıcaklığında bir artış olduğu önceki bir çalışmada bildirilmiştir [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009]. Bununla birlikte R-25 seramiklerinde eklenen PYbNT birlikte dielektrik sabitin nispeten frekansa bağımlı bir davranış sergilediği saptanmıştır. Bunun sebebi bünyedeki pyroklor fazlarının meydana getirdiği uzay yükü (space charge) etkisidir [Duran C. et al, 2003].

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik kayıplarda da değişimlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 1, 10, 100 kHz frekans değerleri için sırasıyla 2.3, 2.5 ve 3.5 olarak ölçülen $\% \tan \delta$ değerleri, 250°C 'ye kadar azalan bir eğilim sergileyip $\sim \% 2$ civarına kadar düşmüştür. Dielektrik kayıp değerlerinin T_c civarında ise maksimum seviyeye ulaşip faz dönüşümüyle birlikte tekrar düşmesi beklenirken aksine artan eğilim göstermiştir. 1000°C 'de 4 saat sinterlenmiş R-25 seramiğinin sahip olduğu $\% 4$ kadar pyroklor dielektrik kayıp değişimini bastırmış olabilir. Diğer yandan literatürde PYbN-50PT seramiklerde dielektrik kaybın, sıcaklığın artmasına paralel olarak T_c 'den çok önce iletken tane sınırların varlığı nedeniyle oluşan elektriksel iletkenlikle ve bünyedeki pyroklor fazlarının meydana getirdiği uzay yüklerinin etkisiyle çok keskin bir biçimde arttığı bildirilmiştir [Duran C. et al, 2003].

Şekil 4.23'de 1000°C 'de 4 saat sinterlenmiş R-50 seramiğinin 30 ile 400°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve $\%$ dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı) $T_c \sim 282^\circ\text{C}$ olduğu ve $T < T_c$ 'de herhangi bir faz dönüşümü olmadığı saptanmıştır.

Şekil 4.7'ün açıklamasında R-50 seramiklerinin tetragonal ağırlıkta bir faza sahip olduklarından bahsedilmişti. Bu yüzden 282°C civarında meydana gelen dönüşümün tetragonal-kübik faz dönüşümü ($T \rightarrow C$) olduğu düşünülmektedir. Oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen ve 2400 olan R-50 seramiğinin dielektrik sabiti, sıcaklığın artmasıyla beraber kademeli olarak artmış ve yaklaşık 240°C sonra keskin bir artışla T_c 'de maksimum seviyeye ulaşip ~ 12800 gibi bir değere yükselmiştir. Ayrıca Curie sıcaklığı civarında 10 kHz ve 100 kHz'de $K_{\max}$ değerlerinin sırasıyla

~11600 ve ~11300 olduğu saptanmıştır. 1000°C’de 4 saat sinterlenmiş R-50 kompozisyonun değişik frekanslarda ölçülen K_{max} değerleri, R-25 seramiğine



Şekil 4.23. 1000°C’de 4 saat sinterlenmiş R-50 seramiğinin 30 ile 400°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

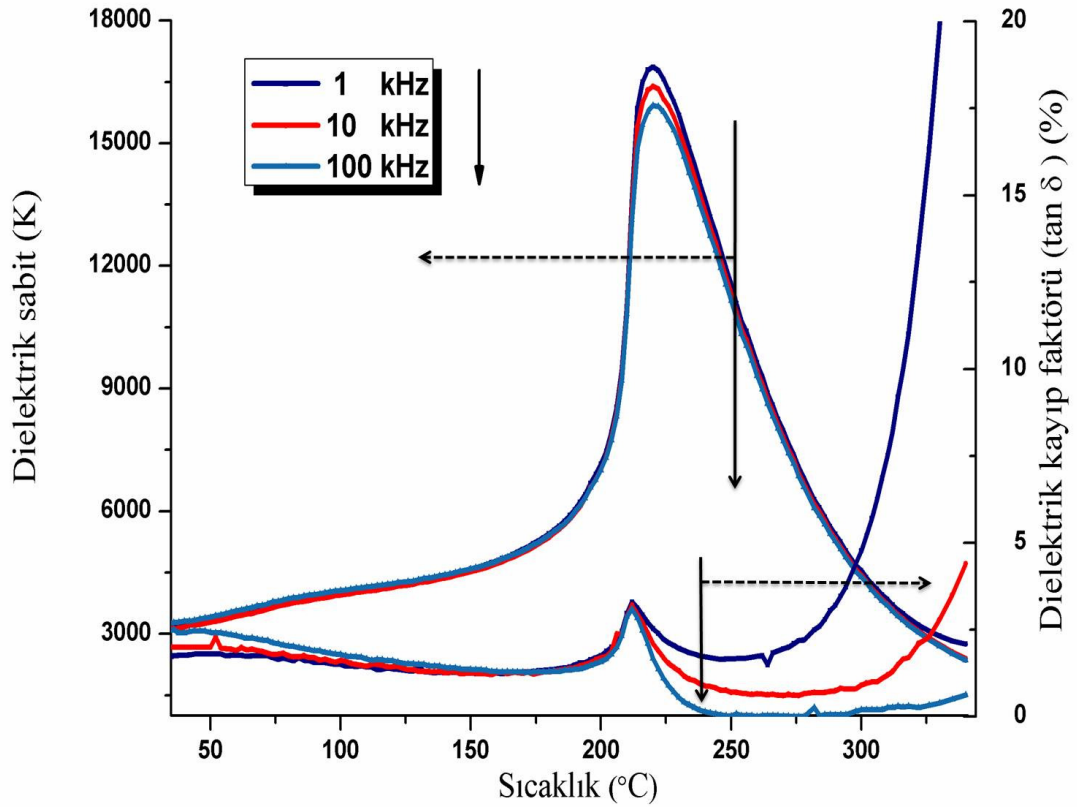
kıyasla daha fazla PMN içerdiğinden daha keskin bir faz geçişi sergilemiştir. PYbN-50PT üzerine yapılan bir çalışmada çok geniş dönüşüm aralığı ile birlikte dielektrik sabitin bastırıldığı ve daha çok yayılım (dispersion) sergileyen seramiklerde dielektrik sabitin ölçüm frekansına göre değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca dielektrik özelliklerdeki değişimin, ferroelektrik olmayan fazlar ve gözeneklerden kaynakla bileceği vurgulanmıştır [Duran C. et al, 2003]. PMNT32.5 tozuna eklenen PYbNT ($T_c \sim 371^\circ\text{C}$) nedeniyle beklenildiği gibi Curie sıcaklığı 186°C ’den 282°C ’ye yükselmiştir.

Şekil 4.23’de görüldüğü üzere sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik kayıplarda da değişimlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 1, 10, 100 kHz frekans değerleri için sırasıyla 1.8, 2 ve 2.7 olarak ölçülen R-50

kompozisyonunun % $\tan\delta$ değerleri, 200°C'ye kadar azalan bir eğilim sergileyip ~ % 1.5 civarına kadar düşmüştür. Artan sıcaklıkla beraber maksimum dielektrik kayıp değerleri ise 1, 10, 100 kHz frekanslar için sırasıyla 282°C'de 9.4, 276°C'de 4.1 ve 274°C'de 3.3 olarak ölçülmüştür. Maksimum seviyeye ulaşan değerler faz dönüşümüyle birlikte tekrar düşüş sergileyip yaklaşık 350°C'den sonra tekrar artmaya başlamıştır.

Şekil 4.24'de 1000°C'de 4 saat sinterlenmiş R-75T seramiğinin 30 ile 350°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı) $T_c \sim 220^\circ\text{C}$ olduğu ve $T < T_c$ 'de 70 ile 120°C bir faz dönüşümü gerçekleştiği saptanmıştır. Bu dönüşümün R-75T kompozisyonun içerdiği PMNT32.5'den kaynaklandığı düşünülmektedir. PMNT32.5 seramiklerinde 75 ile 130°C arasında meydana gelen R→T dönüşüm gerçekleştiğinden Şekil 4.21'de bahsedilmiştir. Bu yüzden 75/25 mol oranında PMN/PYbN içeren sistem içerdiği yüksek miktardaki PMNT32.5 nedeniyle bu sıcaklıklarda benzer bir eğilim göstermiş olabilir. Zira daha önceden PMN-PYbN-PT üzerine yapılan bir çalışmada 75/25 mol oranında PMN/PYbN içeren sistemin 1 kHz'de ölçülmüş dielektrik sabitin sıcaklığa göre değişim grafiğinde benzer şekilde hafif bir faz geçişi olduğu görülmektedir [Gültekin A.A. and Yılmaz H., 2009]. Daha net bir sonuca varmak için PMN-PYbN-PT üçlü faz diyagramı üzerinde çalışılmalıdır.

Oda sıcaklığında ve 1 kHz frekansta ölçülen ve 3450 olan R-75T seramiğinin dielektrik sabiti, sıcaklığın artmasıyla beraber kademeli olarak artmış ve yaklaşık 200°C sonra keskin bir artışla T_c 'de maksimum seviyeye ulaşip ~16900 gibi bir değere yükselmiştir. Ayrıca Curie sıcaklığı civarında 10 kHz ve 100 kHz'de $K_{\max}$ değerlerinin sırasıyla ~16400 ve ~15900 olduğu saptanmıştır. 1000°C'de 4 saat sinterlenmiş R-75T kompozisyonun değişik frekanslarda ölçülen $K_{\max}$ değerleri R-25 ve R-50 seramiklerine kıyasla daha fazla PMN içerdiğinden daha keskin bir faz geçişi sergilemiştir. PMNT32.5 tozuna eklenen PYbNT ($T_c \sim 371^\circ\text{C}$) nedeniyle beklenildiği gibi Curie sıcaklığı 186°C'den 220°C'ye yükselmiştir.

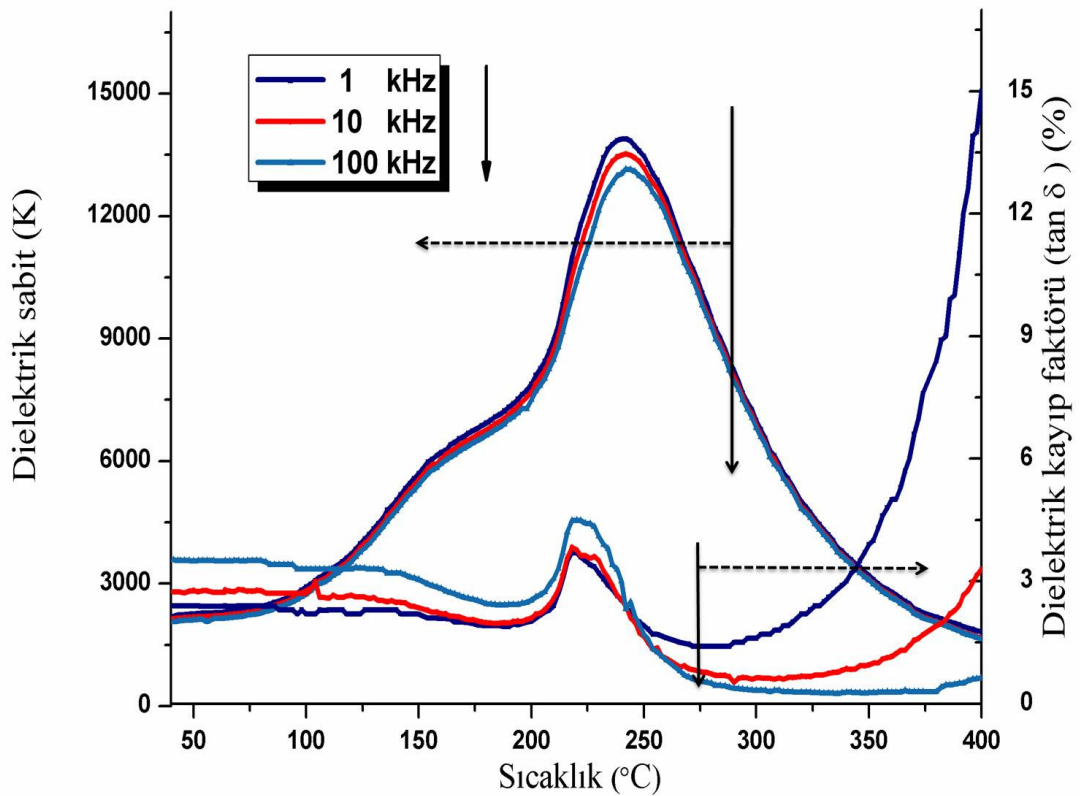


Şekil 4.24. 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-75T seramiğinin 30 ile 400⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.24’de görüldüğü üzere sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik kayıplarda da değişimlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 1, 10, 100 kHz frekans değerleri için sırasıyla 1.87, 2.7 ve 2.5 olarak ölçülen R-75T kompozisyonunun % tan δ değerleri, 200⁰C’ye kadar azalan bir eğilim sergileyip ~1.7 civarına kadar düşmüştür. Artan sıcaklıkla T_c civarında beraber dielektrik kayıp değerleri ise 1, 10, 100 kHz frekanslar için sırasıyla 216⁰C’de 2.9, 214⁰C’de 3 ve 212⁰C’de 3.1 olarak ölçülmüştür. Maksimum seviyeye ulaşan değerler faz dönüşümüyle birlikte tekrar düşüş sergileyip yaklaşık 250⁰C’den sonra tekrar artmaya başlamıştır.

Şekil 4.25’de 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-75R seramiğinin 30 ile 400⁰C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı)

$T_c \sim 242^\circ\text{C}$ olduğu ve $T < T_c$ 'de 100 ile 200°C belirgin bir faz dönüşümü gerçekleştiği saptanmıştır. Bu dönüşümün, R-75R kompozisyonun içerdiği PMNT26'den kaynaklandığı düşünülmektedir çünkü Şekil 1.28 PMN-xPT'ye ait faz diyagramı ve Şekil 4.2'deki PMNT26'nin X-ışınları kırınım desenleri göz önüne alındığında PMNT26'nin rombohedral faza sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktaydı. Bu yüzden Şekil 4.11'de ifade edildiği gibi R-75R seramiklerinde de içerdiği PMNT26 nedeniyle rombohedral yapıda olduğu ve $100\text{-}200^\circ\text{C}$ arasında $R \rightarrow T$ dönüşüm meydana geldiği, ayrıca PMN-PYbN-PT üçlü sisteminin MFS'nin muhtemelen eğimli olması nedeniyle Curie sıcaklığından daha düşük sıcaklık değerlerinde böyle bir durumun oluştuğu düşünülmektedir. 75/25 mol oranında PMN/PYbN içeren R-75R sistemi içerdiği yüksek miktardaki PMNT26 nedeniyle bu sıcaklıklarda benzer bir eğilim göstermiş olabilir. Daha net bir sonuca varmak için PMN-PYbN-PT üçlü faz diyagramı üzerinde çalışılmalıdır.



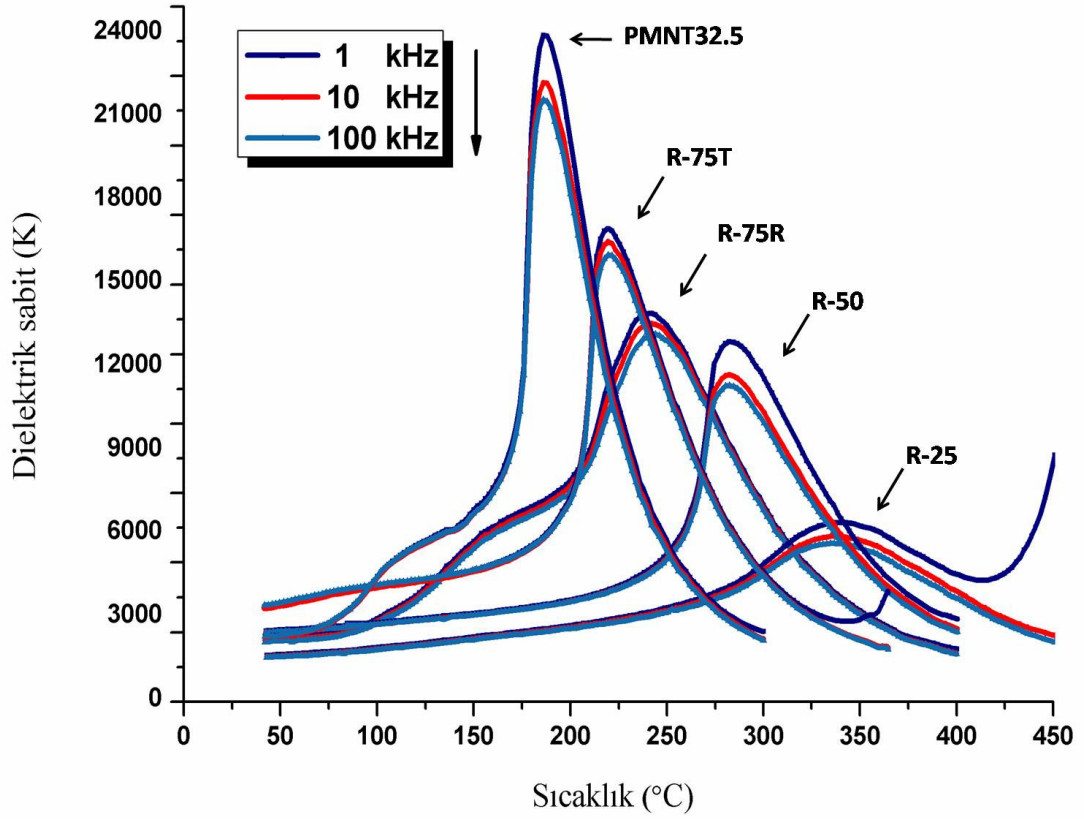
Şekil 4.25. 1000°C 'de 4 saat sinterlenmiş R-75R seramiğinin 30 ile 400°C arasında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve % dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Oda sıcaklığında ve 1 kHz frekansta ölçülen ve 2720 olan R-75R seramiğinin dielektrik sabiti, sıcaklığın artmasıyla beraber kademeli olarak artmış ve yaklaşık 200°C sonra keskin bir artışla T_c 'de maksimum seviyeye ulaşır ve ~13900 gibi bir değere yükselmiştir. Ayrıca Curie sıcaklığı civarında 10 kHz ve 100 kHz'de K_{max} değerlerinin sırasıyla ~13500 ve ~13200 olduğu saptanmıştır. 1000°C'de 4 saat sinterlenmiş R-75R kompozisyonun değişik frekanslarda ölçülen K_{max} değerleri R-25 ve R-50 seramiklerine kıyasla daha fazla PMN içerdiğinden daha keskin bir faz geçişi sergilemiştir. PMNT26 tozuna eklenen PYbNT ($T_c \sim 371^\circ\text{C}$) nedeniyle beklenildiği gibi Curie sıcaklığı 186°C'den 242°C'ye yükselmiştir.

Şekil 4.25'de görüldüğü üzere sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik kayıplarda da değişimlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 1, 10, 100 kHz frekans değerleri için sırasıyla 1.9, 2.4 ve 2.9 olarak ölçülen R-75T kompozisyonunun % $\tan\delta$ değerleri, 200°C'ye kadar azalan bir eğilim sergileyip ~1.7 civarına kadar düşmüştür. Artan sıcaklıkla T_c civarında beraber dielektrik kayıp değerleri ise 1, 10, 100 kHz frekanslar için sırasıyla 218°C'de 3.7, 218°C'de 3.8 ve 220°C'de 4.5 olarak ölçülmüştür. Maksimum seviyeye ulaşan değerler ferroelektrik paraelektrik faz dönüşümüyle birlikte tekrar düşüş sergileyip yaklaşık 250°C'den sonra tekrar artmaya başlamıştır.

Şekil 4.26'de sıcaklığın yükselmesiyle birlikte PMNT32.5, R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerin değişik frekanslarda ölçülen (1, 10, 100 kHz frekans) dielektrik sabit ile Curie sıcaklıklarının kompozisyona bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. PMN-PYbN-PT üçlü sistemlerinde PYbN'nin mol oranının artmasına bağlı olarak saf haldeki PMNT32.5'ye (veya PMNT26) nazaran Curie sıcaklıkları arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda artan PYbN oranıyla birlikte daha geniş faz geçişinin ile yayılım (dispersion) meydana geldiği ve K_{max} 'ın bastırılarak daha düşük değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir. Böylelikle hem Curie sıcaklığı artmış aynı zamanda keskin geçişe sahip PMNT32.5 nazaran seramiklerin Curie sıcaklığı civarında daha geniş bir faz geçişi ve daha yüksek dielektrik yayılımı meydana gelmiştir. Önceki çalışmalarda bulanık faz geçişinin (diffuse phase transition) (DPT) perovskit yapının içerdiği düzensizlik (disorder) ile ilgili olduğu deneysel olarak

ortaya çıkarılmıştır [Uchino K., 2000], [Villegas M. et al, 1999], [Yokosuka M.,1994], [Im K.V. et al, 1998], [Kwon J.-R. et al, 1992].



Şekil 4.26. 1200⁰C’de 6 saat sinterlenmiş PMNT32.5 ile 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte değişen 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarda ölçülen dielektrik sabit ve T_c değerlerinin karşılaştırılması

Keskin faz geçişine sahip malzemelere kıyasla, her biri ayrı Curie sıcaklığına sahip kümeleri (cluster) barındıran malzemeler daha geniş geçiş sıcaklık aralığına sahip olduğundan pratikte tercih edildiği bildirilmiştir [Uchino K., 2000]. Perovskit yapının B konumunda meydana gelen atom düzensizlikleri nedeniyle nanometreler mertebesindeki değişimlerin kümeleri oluşturduğu fakat bu durumun A konumu atomlarının miktarlarıyla ilgili olmadığı bildirilmiştir [Villegas M. et al, 1999]. Yani katı çözeltilde B konumunda meydana gelen yapısal düzensizlikler ve kompozisyona bağlı değişimler bulanık faz geçişine (DPT) neden olmaktadır. Örneğin PYbN seramiğine eklenen PZ’nin miktarına bağlı olarak B konumuna rastgele giden Zr⁴⁺ iyonları ile B konumunun kationların düzeninin zayıflattığı bildirilmiştir. Bu yüzden kationların düzensiz yerleşmelerinden dolayı aralarında büyük iyonik boyut

farklılıkları olan Yb^{3+} ve Nb^{5+} iyonları ile yapısal olarak homojen olmayan bir durumun oluştuğu ve bunun bulanık faz geçişini tetiklediği bildirilmiştir. Aynı çalışmada iyon boyutlarının bu durumda önemli rol oynadığından ve eklenen PZ (PbZrO_3) ile faz geçiş sıcaklığı aralığının genişlemenin derecesinin arttığından da bildirilmiştir [Im K.V. et al, 1998]. Diğer bir çalışmada ise PYbN sistemine eklenen PFN ($\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$) ile birlikte $K_{\max}$ değeri azalırken faz geçiş aralığının ise genişlediği, B konumunun düzensizliği arttığı böylece bulanık faz geçişinin değiştiği bildirilmiştir [Kwon J.-R. et al, 1992]. Bir başka çalışmada ise PMN-PT sistemine eklenen PWN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$) sayesinde meydana gelen mikro kümelerin (microcluster) dielektrik geçirgenliğin sıcaklık katsayısını geliştirdiği bildirilmiştir [Uchino K. et al, 1981]. Bütün bu bilgilerin ışığında bulanık faz geçişi ve derecesinin değişiminin temel olarak B konumundaki iyonların düzeni ile iyonik yarıçaplarının büyük payı olduğu sonucu çıkarılabilir. PMN-PYbN-PT üçlü sistemlerinde B konumuna yerleşen Yb^{3+} , Nb^{5+} , Mg^{2+} ve Ti^{2+} iyonlarının yarıçaplarının sırasıyla 0.0868, 0.064, 0.072 ve 0.086 nm olduğu bildirilmiştir [Pauling L., 1960]. PMN-xPT sisteminde B konumunda Mg^{2+} , Nb^{5+} , Ti^{2+} iyonlarını barındırmaktadır. B konumunda ise B_1 ve B_2 alt grupları bulunmaktadır. B konumu iyonları PMN-xPT sisteminde Mg^{2+} ve Nb^{3+} iyon yarıçapları arasındaki fark PYbN-xPT sistemindeki Yb^{3+} ve Nb^{5+} iyon çapları arasındaki farklarla kıyaslanınca daha az olduğu aşikardır. Bununla birlikte Tablo 4.1’de R-25, R-50, R-75T ve R-75R üçlü sistemlerinin B konumlarında bulunan iyonların teorik olarak hesaplanmış ve % olarak verilişti. Bu yüzden PMN-xPT sistemine eklenen PYbNT miktarına bağlı olarak ile B konumundaki katyonların iyon çapları farkı da değişecektir. B konumu atomlarının iyonik yarıçapları farkı arttıkça, B konumundaki büyük iyonik çaplı atomlar PMN-xPT sisteminin kafes çerçevesini açtığı için B konumu iyonları (genellikle yüksek valanslı olanlar) oksijen kafesini çarpıtmaksızın daha kolayca hareket edebilecektir [Uchino K., 2000]. Bu yüzden daha az PYbN içeren R-75T ve R-75R sistemlerinde kolayca hareket edebilen küçük yarıçaplı iyonları sayesinde uygulanan elektrik alanın şiddetiyle daha yüksek kutuplanma oluşacak, yani yüksek PMN içeren kompozisyonlar daha yüksek dielektrik geçirgenliğe olacaktırlar. Daha geniş dielektrik piklerin, dielektrik yayılım (dispersion) yanında bulanık faz geçişi de sergilediği bildirilmiştir [Yokosuka M., 1994].

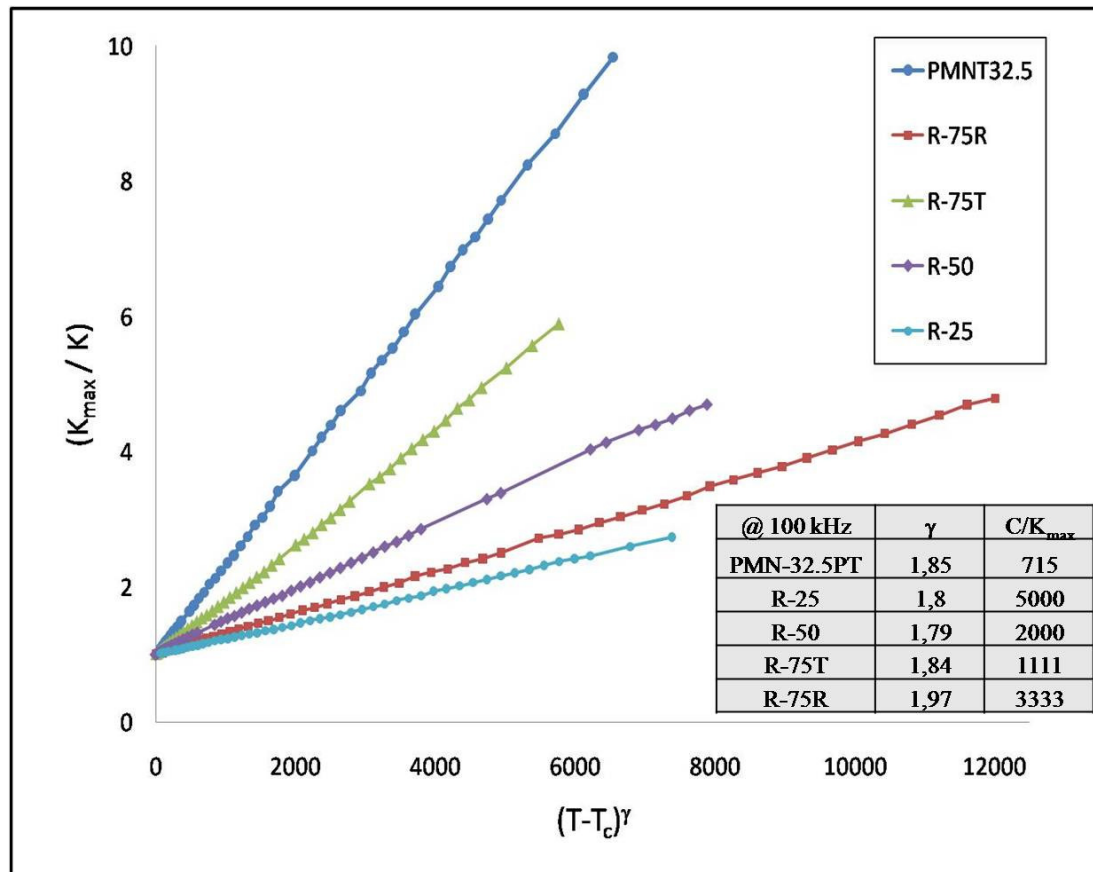
Bölüm 4.2.3’de bahsedildiği gibi PMN-PYbN-PT üçlü sistemlerinin içerdikleri PYbN oranı arttıkça (Tablo 4.1’deki veriler göz alınırsa) B konumuna daha büyük iyonik yarıçaplı Yb^{3+} ve Ti^{4+} atomlarının sayılarının arttığından bahsedilmiştir. Bu yüzden yüksek PYbN mol oranına sahip R-25 gibi seramiklerde, kafes içerisindeki miktarları azalan düşük iyonik çaplı B konumu atomları (Mg^{2+} ve Nb^{5+}), büyük iyonik çaplı (Yb^{3+} ve Ti^{4+}) atomların sayısı fazla olduğu için daha kafes içerisinde daha zor hareket edeceklerdir. Bundan dolayı üçlü PMN-PYbN-PT sistemin sahip olduğu PYbN miktarı arttıkça $K_{\max}$ değerlerinin azalacağı aşikardır. Bununla birlikte yine Bölüm 4.2.3’de PMN-PYbN-PT üçlü sisteminde PYbN miktarı arttıkça tolerans faktörünün azaldığından bahsedilmiştir. Önceki bir çalışmada ise, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde tolerans faktörü ve Curie sıcaklığı arasında bir ilişkinin var olduğu bildirilmiştir [Eitel R.E. et al, 2002]. İlgili çalışmada yüksek tolerans faktörüne sahip perovskit ferroelektriklerden; örneğin tolerans faktörleri sırasıyla ~ 0.95 , 0.98 ve 0.99 olan PYbN, PST ve PMW için Curie sıcaklıklarının sırasıyla ~ 360 , 270 ve 75°C olduğu bildirilmiştir. Yani tolerans faktörü arttıkça Curie sıcaklığı değeri azaldığı sonucuna varıldığı bildirilmiştir. Ayrıca PMN-PYbN-PT üçlü sistemlerinin içerdikleri PYbN miktarı arttıkça B konumu ortalama iyonik çapı artacağı için tolerans faktör değerinin azaldığından Bölüm 4.2.3’de bahsedilmiştir. Yani yüksek oranda PYbN içeren R-25 seramiği düşük tolerans faktörüne sahip olduğu için yüksek Curie sıcaklığı (336°C), düşük oranda PYbN içeren R-75T seramiği yüksek tolerans faktörüne sahip olduğu için düşük Curie sıcaklığına (220°C) olması Eitel et al’un yaptığı çalışma sonucuyla örtüşmektedir.

Normal ferroelektrik seramiklerin dielektrik sabitleri T_c ’den daha yüksek sıcaklıklar için Curie-Weiss kuralıyla ifade edilebilir. Ama, relaksör ferroelektriklerin geniş dielektrik spektraları daha çok kuadratik (quadratic) kuralı izler [Dollase W.A., 1986]. Ara tip ferroelektriklerin (ne normal ne de relaksör) faz geçiş modları Uchino ve Nomura’nın Curie-Weiss ve kuadratik kuralının bir kombinasyonu ile oluşturdukları ifadenin (Eşitlik 4.5) üssü alınarak niceliksel olarak ortaya konabilir [Uchino K. and Nomura S., 1982] , [Butcher S.J. and Thomas N.W., 1991].

$$1/K = (1/K_{\max}) + \left[(T - T_{\max})^\gamma \right] / C \quad (4.5)$$

K: Sıcaklık T olduğunda ölçülen dielektrik sabit, $K_{\max}$: Curie sıcaklığında ölçülen dielektrik sabit, γ : yayınma sabiti, C: Curie-Weiss sabiti. Normal ferroelektriklerde $\gamma=1$ (Curie kuralı) , relaksör ferroelektriklerde (Kuadratik kural) ise $\gamma=2$ olarak bildirilmiştir

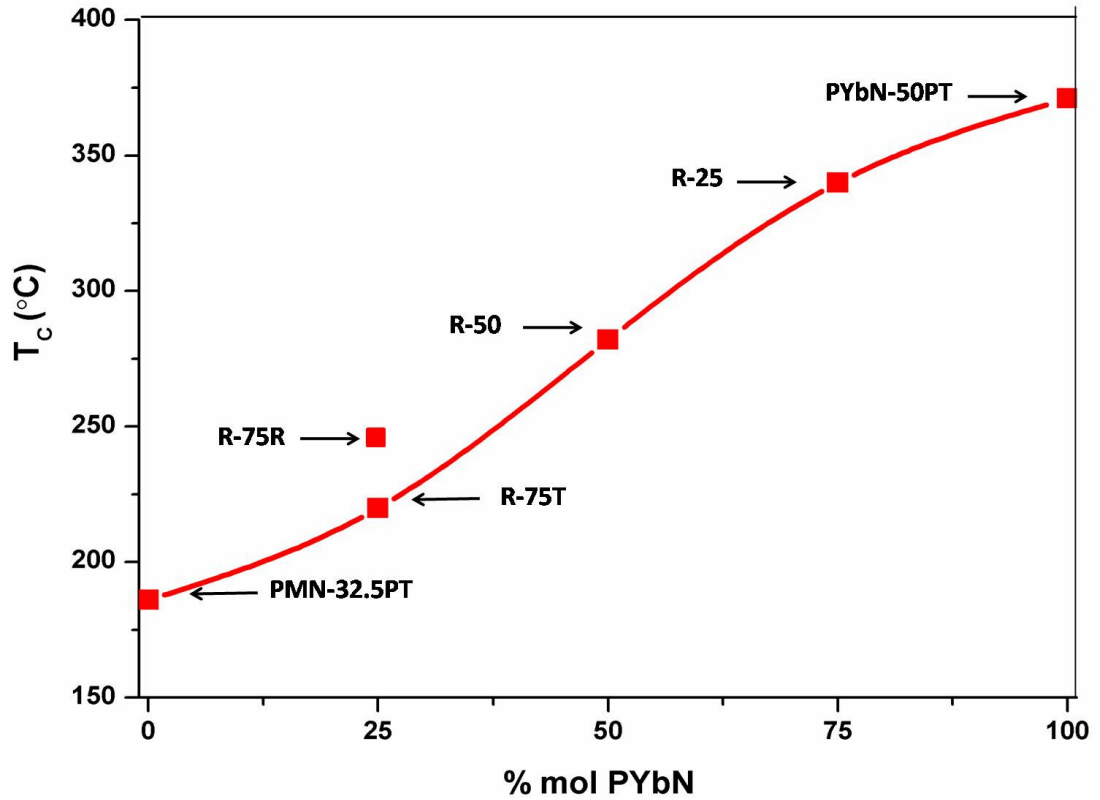
Yayınma sabiti (diffuseness coefficient) (γ) ve yayınmanın derecesi (degree of diffuseness) ($C/K_{\max}$), Eşitlik 4.5. kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.27’de 1000°C’de 4 saat sinterlenen PMN-PYbN-PT üçlü sistemleri ile 1200°C’de 6 saat sinterlenen PMN-32.5PT seramiğinin 100 kHz frekansta ölçülen ($K_{\max}/K$)’ın $(T-T_{\max})^{\gamma}$ göre çizilen grafiklerin analizi ile seramiklerin yayınma sabitleri (γ) ve yayınmanın dereceleri ($C/K_{\max}$) gösterilmiştir. Her doğrunun korelasyon sabiti ($R^2 \geq 0.99$) olarak ayarlanmıştır. Lineer doğruların eğimleri kullanılarak (yani 1/eğim) seramiklerin yayının dereceleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.27. ($K_{\max}/K$) vs $(T-T_{\max})^{\gamma}$ grafiğinin PMNT32.5, R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin kompozisyona bağlı olarak değişimi ve yayınma sabiti (γ) ve yayınmanın derecesi ($C/K_{\max}$)

Sonuç olarak PMNT32.5, R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin yayınma sabitleri (γ) sırasıyla 1.8551, 1.8808, 1.7962, 1.97 ve yayınma dereceleri ($C/K_{\max}$) sırasıyla 715, 5000, 2000, 1111, 3333 olarak hesaplanmıştır. Yani numunelerin yayınma dereceleri artan PYbN miktarının artışıyla birlikte artış göstermiş ve sonuç olarak eklenen PYbN dielektrik piklerin daha basık ($K_{\max}$ değerleri daha düşük) ama daha geniş bir aralıkta olmasına neden olmuştur. R-75R seramiğinin beklenenden daha geniş aralığına sahip olmasının daha net anlaşılabilmesi yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopuyla incelemeler yapılarak seramiklerin bileşim farklılıkları (fluctuation) karşılaştırılmalıdır.

Şekil 4.28’de PMNT32.5, R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin içerdikleri PYbN mol oranına göre T_c ’lerinde meydana gelen değişim değişim gösterilmiştir. Tetragonal yapıdaki R-25, R-50 ve R-75T’de artan PYbN miktarı ile birlikte T_c değerlerinin daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı açıkça görülmektedir. Yani 371°C gibi yüksek Curie sıcaklığına sahip olduğu bildirilmiş olan PYbNT sayesinde ferroelektrik-paraelektrik faz değişimi hem daha yüksek sıcaklıklara kaymış hem de uzun aralıklı düzenin içerdği homojen olmayan dağılım nedeniyle dönüşüm daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir [Duran C. et al, 2002], [Zhang S. et al., 2007]. Bununla birlikte yüksek T_c ’ye sahip ferroelektrik malzemelerin genellikle daha yüksek E_c sergilediği bu yüzden hem özelliklerin sıcaklığa bağlı stabilitesinin gelişeceği hem de daha geniş kullanım sıcaklığı aralığının oluşacağı bildirilmiştir [Zhang S. et al., 2007]. R-75R üçlü sistemi ise rombohedral yapıda olduğu için tetragonal yapıdaki üçlü sistemler ile kıyaslanması yerine aynı PMN/PYbN mol oranına (25/75 ve 50/50) sahip fakat MFS’nın rombohedral tarafında yer alan seramikler üretilip rombohedral ve tetragonal yapıların Curie sıcaklıkları birbiriyle daha sağlıklı bir biçimde karşılaştırılarak yorumlanabilir.



Şekil 4.28. PMNT32.5 ile 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin içerdikleri PYbN mol oranına göre T_clerinde meydana gelen değişim

Diğer bir çalışmada ise Curie sıcaklıkları yüksek olan seramiklerin daha düşük dielektrik sabit ve d₃₃ değerlerine sahip oldukları bildirilmiştir [Zhang S. et al., 2007]. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de bahsedildiği üzere 1000⁰C’de 4 saat sinterlenmiş seramiklerden daha yüksek PYbN oranına sahip olanların K ve d₃₃ değerlerinde düşüşlerin olduğu gözlemlenmişti. Bu yüzden PMN-PYbN-PT esaslı seramiklerin Curie sıcaklıklarının değişiminin bu önceki çalışmada bahsedilen sonuçlarla paralellik göstermektedir.

Eşitlik 4.6.’deki formül ise üçlü sistemi oluşturan PMN, PYbN ve PT seramiklerinin T_c’leri ve mol sayıları kullanılarak teorik olarak Curie sıcaklıkları hesaplanabilir.

$$T_{c, \text{Teorik}} = \left[\frac{(n_1 \times T_{c, PMN}) + (n_2 \times T_{c, PYbN}) + (n_3 \times T_{c, PT})}{(n_1 + n_2 + n_3)} \right] \quad (4.6)$$

Üçlü kompozisyonların içerdikleri mol sayıları n_1 : PMN mol sayısı, n_2 : PYbN mol sayısı, n_3 : PT mol sayısı (bkz. Tablo 3.3). Yapılan hesaplamalar sonucunda yüksek yoğunluklu ve %100'e perovskit oranına sahip R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin teorik Curie sıcaklıklarının sırasıyla 338, 284, 225 ve 205⁰C olduğu saptanmıştır. Bu sonuç R-25, R-50 ve R-75T için deneysel olarak ölçülen 336, 282 ve 226⁰C olan T_c değerleri ile örtüşmektedir. Fakat R-75R seramiklerinin deneysel olarak ölçülen $T_c=242^0\text{C}$ değeri teorik hesaplama ile uyuşmamaktadır. Bunun sebebi Şekil 3.2'de gösterilen PMN-PYbN-PT sisteminin MFS'nin eğimli olması ya da R-75R sisteminin mikroyapısıyla alakalı olabilir.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, gelişmiş dielektrik ve piezoelektrik özellikler elde edebilmek için farklı PMN/PYbN (25/75), (50/50) ve (25/75) mol oranına sahip $(1-x)[(1-y)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y(\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PYbN-PT) üçlü bileşime sahip tozların sentezlenmesi, katı hal sinterleme yöntemiyle seramiklerinin üretilmesi ve seramiklerin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Tamamıyla perovskit yapıya sahip PMN-xPT ($x=32.5$ ve 26) ve PYbN-50PT ara bileşikler 875°C 'de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Asıl bileşimlerin oluşturulması için uygun miktarlarda kullanılan bu ara bileşikler ile hazırlanan PMN-PYbN-PT esaslı kompozisyonlar, 950 ile 1200°C sıcaklıkları arasında reaktif katı hal yöntemiyle sinterlenmiştir. Sonuç olarak yüksek yoğunluk ($>95\%$) ve yüksek perovskit oranına sahip R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramikleri 975 ile 1000°C 'de 4'er saat sinterlenerek üretilmiştir. X-ışınları kırınimleri incelenen seramiklerinden R-75R kompozisyonun rombohedral ağırlıkta diğerlerinin ise tetragonal ağırlıkta kristal yapıya sahip oldukları saptanmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte genel olarak 1000°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemleri sonucunda yoğunlukların ve perovskit oranının azalıp ikincil fazların (pyroklor) miktarının ve kurşun oksit'in sistemden uzaklaşması nedeniyle ağırlık kayıplarının arttığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin düştüğü saptanmıştır.

PYbN mol oranının artmasına bağlı olarak 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen PMN-xPT seramiklerine kıyasla PMN-PYbN-PT esaslı seramiklerinin 1000°C gibi düşük sıcaklıklarda sinterlendiği ve elektrisel özelliklerin ise bozulmadığı saptanmıştır. Ayrıca artan PYbN mol oranı sayesinde üçlü sistemlerin dielektrik özelliklerin sıcaklığa karşı değişim gösterdiği, dielektrik sabit piklerinin daha basık ve geniş faz geçişine neden olduğu görülmüştür. Bununla birlikte 186°C gibi Curie sıcaklığına sahip PMN-32,5PT seramiğine kıyasla, eklenen PYbNT

miktarının artması sebebiyle üçlü sistemlerin Curie sıcaklıklarının arttığı R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramikleri T_c değerlerinin sırasıyla 336, 282, 220 ve 246°C olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte 1000°C'de sinterlenen R-25, R-50, R-75T ve R-75R seramiklerinin P_r değerleri sırasıyla 23, 32, 34 ve 36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c değerleri 21, 17, 10 ve 9 kV/cm, d_{33} değerleri 282, 475, 560 ve 555 pC/N olduğu saptanmıştır.

PMNT-xPT ($x=26$ ve 32.5) sistemlerine eklenen PYbN-50PT kompozisyonun üçlü sistemin sinterleme sıcaklığını düşürürken, elektriksel özellikleri bozmadan Curie sıcaklığını yükselttiği için, PMN-PYbN-PT üçlü sistemleri PMN-xPT kıyasla dış etkilere karşı daha dayanıklı (kolayca kutuplanması bozulmayan) ve sıcaklık açısından daha geniş ve stabil çalışma aralığına sahip bir sistem oluşturulmuştur. PMN-PYbN-PT esaslı seramikler yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek ferroelektrik cihaz uygulamalarında örneğin; dönüştürücü (transducer) ve eyleyici (actuator) gibi sistemlerde kullanılabilir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasının devamı olarak kutuplu ve kutupsuz PMN-PYbN-PT esaslı seramiklerin S-E grafikleri ölçülerek gerilim-gerinim davranışı araştırılabilir. Böyle dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin çoğu saptanabilir. Bunun yanında standart piezoelektrik özellikler belirlenerek elde edilecek veriler ile modellemeler yapılabilir. R-25 (PMN/PYbN (25/75)) seramiklerinin perovskit oranını yükseltmek amacıyla değişik sinterleme çalışmaları yapılabilir.

PMN-PYbN-PT esaslı seramikler üçlü faz diyagramının daha net bir şekilde belirlenmesi için değişik PMN/PYbN mol oranına sahip seramiklerin sinterleme davranışları belirlenip, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri araştırılabilir.

PMN-PYbN-PT esaslı seramikleri için dopant çalışmaları yapılmamıştır. Nispeten yumuşak karakterdeki bu seramikleri sert karaktere sahip olacak şekilde farklı A ve B konumu dopant çalışmaları yapılabilir. Bununla birlikte tek kristal ve yönlendirme (texture) çalışmaları yapıp özellikler tayin edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Smith W.F. “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Literatür yayınları, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoğlu, 1996
2. Kingery W.D., Bowen H. K. and Uhlman D. R. “Introduction to Ceramics” John Wiley and Sons Inc., 1990
3. Carter C.B. and Norton M.G., “Ceramic Materials- Science and Engineering”, Springer, 2007
4. Barsoum M.W., “Fundamentals of ceramics”, IOP Publishing Ltd., 2003
5. Newnham R.E., “Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure”, Oxford University Press, 2005
6. Kao K.C., “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes” Elsevier, Inc., 2004
7. Buchanan R.C., “Ceramic Materials for Electronics” Marcel Dekker Inc. New York, 1991
8. Askeland D. R. and Phule P. P., “The Science and Engineering of Materials”, Thomson Canada Ltd., 2006
9. Heywang W., Lubitz K., Wersing W., “Springer Series in Materials Science 114-Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology-”, Part I: Basic Materials, “The Role of Ferroelectricity for Piezoelectric Materials” by W. Wersing, W. Heywang, H. Beige, and H. Thomann, Springer, 2008

- 10.** Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications, APC Int. Ltd., 2002, ISBN-10: 0971874409
- 11.** Jordan T.L. and Quaries Z., “Piezoelectric Ceramics Characterization”, NASA/CR-2001-211225, ICASE Report No. 2001-28
- 12.** Uchino K., “Ferroelectric Devices”, Marcel Dekker, Inc., 2000
- 13.** Xu Y., “Ferroelectric Materials and Their Applications” pp. 101–210 , North Holland 1991
- 14.** Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morko H., Lee H., Kang Y.-S., “Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Volume 32, Issue 3 & 4, pp. 111 – 202, (2007)
- 15.** Özgül M. “Electrochemical Phenomena in Piezoelectric Ceramics Leading to Polarization Fatigue” Master of Science Thesis, Pennsylvania State University, 1998
- 16.** Moulson A.J., Herbert J.M., “Electroceramics: Materials, Properties, Applications” John Wiley and Sons Inc., 2003
- 17.** Heywang W., Lubitz K., Wersing W., “Springer Series in Materials Science 114-Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology-”, Part I: Basic Materials, “Relaxor Ferroelectrics” by L.E. Cross
- 18.** Smolenskii G. A. and Agranovskaya A. I., “Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds,” Sov. Phys.Solid State, 1, 1429–37 (1959).

19. Shrout T.R. and Halliyal A., "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", Am. Ceram. Soc. Bull. ,66 [4] 704-11 (1987)
20. Swartz S. L. and Shourt T. R., "Fabrication of Perovskit Lead Magnesium Niobate," Mater. Res. Bull., 17 [10] 1245–50 (1982).
21. Park S.E. and Shrout T.R., "Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals," J. Appl. Phys., 82, 1804–11 (1997).
22. Shrout T.R. and Fielding J. Jr., "Relaxor Ferroelectric Materials," Proceeding IEEE 1990 Ultrason. Symposium, , pp. 711–20, (1990)
23. Bokov V.A. and Myl'nikova I. E., "Piezoelectric Properties of New Compound Single Crystals with Perovskit Structure," Fiz. Tverd. Tela, 2, 2728–32, (1960).
24. Ye Z.-G., Noheda B., Dong M., Cox D. and Shirane G., "Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric-ferroelectric $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system", Phys. Rev. B 64, 184114, (2001)
25. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasynkov R.E. and Sokolov A.I., "Ferroelectrics and Related Materials", Gordob and Breach Science Publishers, (1984)
26. Poplavko Y.M. and Tsykalov V.G., "Invesigation of Antiferroelectrics at Millimeter Wavelengths", Sov. Phys. Solid. State, 9 (11), 2600, (1968)
27. Kwon J. R., Choo C.K.K., and Choo W.K., "Dielectric and X-Ray Diffraction Studies in Highly Ordered Complex Perovskit $(\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3)$," Jpn. J. Appl. Phys., 30 [5] 1028–33, (1991)

28. Kwon J.R. and Choo W.K., "The antiferroelectric crystal structure of the highly ordered complex perovskite $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ " *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 2147-2155, (1991)

29. Yoon K.H., Lee Y.S., and Lee H.R., "Effect of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ on Structural and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, 88 [6] 3596, (2000).

30. Yamamoto T. and Ohashi S., "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Solid Solution System", *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 Part I. No: 9B* pp.5349-5353, (1995)

31. Duran C., Troler-McKinstry S. and Messing G.L., "Processing and Electrical Properties of $0.5\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - 0.5PbTiO_3 Ceramics," *J. Electroceram.*, 10, 47-55, (2003).

32. Park S.E. and Shrout T.R., "Characteristics of Relaxor-based Piezoelectric Single Crystals for Ultrasonic Transducers", *IEEE Trans. Ferroelectr. Freq. Control*, 44 [5] 1140-7, (1997).

33. Ananta S., Brydson R. and Thomas N.W., "Synthesis, Formation and Characterisation of MgNb_2O_6 Powder in a Columbite-like Phase", *Journal of the European Cer. Soc.*, 19, 355-62, (1999)

34. Pagola S., Carbonio R.E., Alonso J.A. and Fernandez-Diaz M.T., "Crystal structure reorganization of MgNb_2O_6 columbite from neutron powder diffraction data and study of ternary system MgO - Nb_2O_5 - NbO , with evidence of formation of new reduced pseudobrookite $\text{Mg}_{5-x}\text{Nb}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) phases", *J. Solid State Chem.*, 134, 76-84, (1997)

35. Saha D., Sen A., and Maiti H.S., “Solid-state synthesis of precursor MgNb_2O_6 for the preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_9$ ”, *J. Mat. Sci. Lett.*, 13, 723-724, (1994)
36. Rittidech A., Chaisangk L., Tipakorntitukul R., Bongkarn T., “Investigation of Phase Formation and Transition of $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ in Morphotropic Phase Boundary”, *Ferroelectrics*, 355, 77–83, (2007)
37. Bruno J.C., Cavalheiro A.A., Zaghet M.A., Cilense M., Varela J.A. “Characterization of the Columbite Precursor and $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ Powders Prepared by Ti-Modified Columbite Route”, *Ferroelectrics*, 339, 227–234, (2006)
38. Zhang S., Rhee S., Randall C.A. and Shrout T.R., “Dielectric and Piezoelectric Properties of High Curie Temperature Single Crystals in the $(\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solution Series”, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 Part I. No: 2A* pp.1-5, (2002)
39. Gültekin A.A., “Kurşun esaslı Yeni Ferroelektrik Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2006
40. Gupta S.M. and Kulkarni A.R., “Role of excess PbO on the microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate”, *J. Mater. Res.*, Vol.10, No. 4, pp.953-61, (1995)
41. Ohuchi H., Tsukamoto S., Ishii M. and Hayakawa H., “Piezoelectric and Structural Properties of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ Ceramics”, *J. European Cer. Soc.*, 19, pp.1191-95, (1999)
42. Costa A.L., Galassi C., Fabbri G., Roncari E. and Capiani C., “Pyrochlore Phase and Microstructure Development in Lead Magnesium Niobate”, *J. European Cer. Soc.*, 21, 1165-70, (2001)

43. Yokosuka M., “Ferroelectricity of Solid Solution $\text{Pb}[(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1/3}\text{Zr}_{2/3}]\text{O}_3$ ” Jpn. J. Appl. Phys., 33 [8A, Part 2] L1100, (1994)
44. Villegas M., Caballero A.C., Moure C., Duran P., Fernandez J.F. and Newnham R.E., “Influence of Processing Parameters on the Sintering and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 83(1), 141-46, (2000)
45. Duran C., Messing G.L., Trolrier-McKinstry S., “Densification and phase formation in seeded, reactively sintered $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics” J. of Materials Science, 37, 5041-49, (2002)
46. Rahaman M.N. and Dejenghe L.C., “Reaction Sintering of Zinc Ferrite during Constant Rates of Heating”, J. Amer. Ceram. Soc. 76, 1739-44, (1993)
47. Yangyun S. and Brook R.J., “Preparation of Zirconia-Toughened Ceramics by Reaction Sintering”, Sci. Sintering, 17, 35-47, (1985)
48. Villegas M., Caballero A.C., Kosec M., Moure C., Duran P., and Fernandez J.F., “Effects of PbO Excess in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics: Part I. Sintering and Dielectric Properties,” J. Mater. Res., 14, 891-7, (1999).
49. Kumar P., Sharma S., Thakur O.P., Prakash C. and Goel T.C., “Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of PMN-PT (68:32) System,” Ceram. Int., 30, 585-9, (2004).
50. Gültekin A.A. and Yılmaz H., “Processing and electrical properties of $(1-x)[(1-y)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-y(\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3)]-x\text{PbTiO}_3$ ceramics” Materials Letters, 63, 584-586, (2009)
51. Goldschmidt V.M. and Shrifter Norske Videnskaps-Akada, Oslo 1:Maternot. Naturuid Klasse, No. 2, (1926)

52. Taniguchi T. and Yoshikawa Y., “Preparation of Perovskite $\text{Pb}(\text{B}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (B = Rare-Earth Elements)” *Journal of Electroceramics*, 13, 373–377, (2004)
53. Kosec M., “On Electroceramics Processing”, IMF-ISAF-2009, Short Course 2, Tutorial Lecture Notes, Xi'an, China, August 23, (2009)
54. Chen J., Fan H., Ke S., Chen X., Yang C. and Fang P., “Relaxor behavior and dielectric properties of lead magnesium niobate–lead titanate thick films prepared by electrophoresis deposition” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, Issues 1-2, 853-57, (2009)
55. Kumar P., Prakash C., Thakur O.P., Chatterjee R., Goel T.C., “Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of PMNT Ceramics “ *Physica B: Condensed Matter*, 371, Issue 2, 313-16, (2006)
56. Ananta S. and Thomas N.W., “Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate”, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 629-35, (1999)
57. Ye Z.-G., “Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials Synthesis, Properties and Applications” Edit by, CRC Press, pp. 447-467 “Size Effects on the Macroscopic Properties of the Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ Solid Solution”, by M. Alguero, J. Ricote, P. Ramos, R. Jimenez, J. Carreud, J.-M. Kiat, B. D. Khil and M. Kosec, (2008)
58. Wang H.-C. and Schulze W.A., “The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [4] 825–32, (1990)

59. Zhao J. and Zhang Q.M., “ Effect of Mechanical Stress on the Electromechanical Performance of PZT and PMN-PT Ceramics” Applications of Ferroelectrics, ISAF '96., Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Volume: 2, On page(s): 971-974 vol.2, Meeting Date: 08/18/1996 - 08/21/1996, Location: East Brunswick, NJ, USA, (1996)

60. Park C.-S., Lee S.-M., and Kim H.-E., “Effects of Excess PbO and Zr/Ti Ratio on Microstructure and Electrical Properties of PZT Films”, J. Am. Ceram. Soc., 91 [9] 2923–2927, (2008)

61. Akça E., Yilmaz H. and Duran C., “Processing and Electrical Properties in Lead-Based ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, PbTiO_3) Systems”, J. Am. Cer. Soc., 93 [1] 28–31, (2010)

62. Zhang S., Rhee S., Randall C.A. and Shrout T.R., “Dielectric and Piezoelectric Properties of High Curie Temperature Single Crystals in the $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - xPbTiO_3 Solid Solution Series, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, pp 1-5, (2002)

63. Im K.V., Kim J.-H. and Choo W.K., “ A Study of the Dielectric Properties and Diffuse Phase Transition of the $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - xPbZrO_3 Binary System”, IEEE, ISAF98, (1998)

64. Kwon J.-R., Koh K.-S., Choo W.K., “A Crstallographic and Dielectric Studies in $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ”, Ferroelectrics, Vol. 127, pp.161-66, (1992)

65. Uchino K., Kuwata J., Nomura S., Cross L.E. and Newnham R.E., “Interrelation of Electrostriction with Phase Transition Diffuseness-Improvement of the Temperature Characteristics of Electrostriction”, Jpn. J. Appl. Phys. 20, Supplement 20-4 pp. 171-174, (1981)

66. Pauling L., "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry. (George Fisher Baker Non-Resident Lec)", Cornell University Press, ISBN 0-8014-0333-2, (1960)

67. Dollase W.A., "Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March model", J. Appl. Crystallogr. 19, 267, (1986)

68. Uchino K. and Nomura S., "Critical Exponents of the Dielectric Constants in Ciffused Phase Transition Crystals", Ferroelectirc. Lett. Sect. 44, 55-61, (1982)

69. Butcher S.J. and Thomas N.W., "Ferroelectricity in the System $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Phys. Chem. Solids, 52, 595-601, (1991)

70. Zhang S., Lee S.-M., Kim D.-H., Lee H.-Y. and Shrout T.R., "Temperature Dependence of the Dielectric, Piezoelectric and Elastic Constants for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ Piezocrystals", J. of Appl. Physic, 102, 114103, (2007)

71. Zhang S., Xia R. and Shrout T.R., "Lead-free Piezoelectric Ceramics vs. PZT?", J. Electroceramics 19, 251–257, (2007)

72. Kelly J., Leonard M., Tantigate C., and Safari A., "Effect of Composition on the Electromechanical Properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 797–818, (1999).

73. Cao L., Yao X., Xu Z., and Feng Y., "Research on Dielectric and Piezoelectric Properties of Ta-doped $0.68\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.32\text{PbTiO}_3$ Ceramics," Ceram. Int., 30, 1373–6, (2004).

74. Fan H., Xu Z., Zhang L. and Yao X., "A Study on The Dielectric Behavior of Poled Relaxor Ferroelectrics", IEEE, 9th Internat. Symp. on Electrets (ISE 9), 1019-23, (1996)
75. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R. and Park S.E., "Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., 41, pp. 2099-2104, (2002)

ÖZGEÇMİŞ

Erdem AKÇA 1983 yılında İskenderun'da dünyaya geldi. Lise öğrenimini İskenderun (Yabancı Dil Ağırlıklı) Süper Lisesi'nde bitirdi. 2002 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Ayrıca Eylül 2007'den bu yana araştırma görevlisi olarak G.Y.T.E. bünyesinde çalışmaktadır.