

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FAZ SINIRI KOMPOZİSYONUNA SAHİP PMN-PT TEK
KRİSTAL FERROELEKTRİK MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA DENİZ BELİÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. EBRU MENŞUR

MART 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FAZ SINIRI KOMPOZİSYONUNA SAHİP PMN-PT
TEK KRİSTAL FERROELEKTRİK
MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA DENİZ BELİÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. EBRU MENŞUR

MART 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL
PROPERTIES OF PMN-PT SINGLE CRYSTAL
FERROELECTRIC MATERIALS WITH PHASE
BOUNDARY COMPOSITION**

FATMA DENİZ BELİÇ

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. EBRU MENŞUR

MARCH 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fatma Deniz BELİÇ'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebru MENŞUR

ÜYE

: Doç. Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ali AKMAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

İklimlendirme ve soğutma teknolojileri günümüzde oldukça önemli bir yere sahiptir. Ancak bu teknolojilerde geleneksel soğutma yöntemleri izlenmektedir. Geleneksel soğutma yöntemleri, zararlı maddelerin kullanımına dayanmaktadır ve işlem esnasında fazla enerji tüketmesi gibi olumsuz etkilere sahiptir. Bu gibi nedenlerle son yıllarda yerine, elektrokalorik soğutma teknolojisi daha iyi bir alternatif olarak gündeme gelmektedir. Elektrokalorik soğutma teknolojisi en basit tanımıyla, elektrokalorik malzemeler ile gerçekleştirilen katı hal soğutma teknolojisi olarak ifade edilmektedir. Bu soğutma teknolojisinin yaygınlaşabilmesi için ise öncelikle büyük sıcaklık değişimi sağlayacak kapasitede elektrokalorik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Daha sonrasında ise bu malzemeler ile verimli ve güvenilir elektrokalorik soğutma sistemleri oluşturulabilmesi mümkündür. Elektrokalorik malzemelerin verimliliği ise elektrik alanı uygulandığında sıcaklığın ne kadar değiştiği ile orantılı olarak ifade edilebilmektedir. Yapılan son çalışmalar, elektrokalorik soğutma sistemlerinde seramik (bazı ferroelektrik seramikler) ve polimer malzemelerin daha çok revaçta olduğunu göstermektedir.

Elektrokalorik malzemelerden biri olan, PMN-xPT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$) katı çözeltileri, PMN'nin relaksör ferroelektrik özelliklerini, oda sıcaklığında büyük elektrokalorik etkileri ve PT'nin piezoelektrik özellikleri ile birleştirmektedir. Bu özellik, PMN-xPT katı çözeltilerini piroelektrik, piezoelektrik ve elektro-termal malzemelere dayalı olarak toplanan enerjinin birden fazla biçimini birleştiren ve bunların mikro sistemlere entegrasyonunu sağlayan hibrit uygulamalar tasarlamak için faydalı kılmaktadır.

Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında, morfotropik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş ve (110) düzleminde kesilmiş relaksör ferroelektrik 0.70 PMN-0.30 PT tek kristalleri Bridgman yöntemi ile üretilmiştir. Tek kristallerin kompozisyon, polarizasyon ve farklı elektrik alan ve frekanslara göre elektriksel özelliklerindeki değişimler, incelenmiştir. Elektriksel özellikleri için dielektrik sabiti, polarizasyon-elektrik alan (P-E) ve dolaylı yöntem ile elektrokalorik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PMN-30PT Tek Kristal, Relaksör Ferroelektrik, Elektrokalorik Etki, Morfotropik Faz Sınırı

ABSTRACT

Air conditioning and cooling technologies have a very important place today. However, traditional cooling methods are followed in these technologies. Traditional cooling methods are based on the use of harmful substances and have negative effects such as consuming too much energy during the process. For such reasons, electrocaloric cooling technology has come to the fore as a better alternative in recent years. Electrocaloric cooling technology, in its simplest definition, is expressed as solid state cooling technology realized with electrocaloric materials. In order for this cooling technology to become widespread, electrocaloric materials that have the capacity to provide large temperature changes must first be developed. Later, it is possible to create efficient and reliable electrocaloric cooling systems with these materials. The efficiency of electrocaloric materials can be expressed in proportion to how much the temperature changes when an electric field is applied. Recent studies show that ceramics (some ferroelectric ceramics) and polymer materials are more popular in electrocaloric cooling systems.

Solid solutions of PMN-xPT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$), one of the electrocaloric materials, combine the relaxor ferroelectric properties of PMN with the large electrocaloric effects at room temperature and the piezoelectric properties of PT. This property makes PMN-xPT solid solutions useful for designing hybrid applications that combine multiple forms of harvested energy based on pyroelectric, piezoelectric and electro-thermal materials and enable their integration into microsystems.

Within the scope of this thesis study, relaxor ferroelectric 0.70 PMN-0.30 PT single crystals with morphotropic phase boundary (MPB) composition, grown in the $\langle 111 \rangle$ direction and $\langle 011 \rangle$ direction and cut in the (110) plane, were produced by the Bridgman method. Changes in the composition, polarization and electrical properties of single crystals according to different electric fields and frequencies were examined. For its electrical properties, dielectric constant, polarization-electric field (P-E) and electrocaloric measurements were carried out by indirect method.

Key Words: PMN-30PT Single Crystal, Relaxor Ferroelectric, Electrocaloric Effect, Morphotropic Phase Boundary

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ebru MENŞUR'a büyük bir teşekkürü borç bilirim. Bu süreçte, her zaman hem akademik hem de özel hayatımda bana bir rol model olduğu, desteklerini eksik etmediği ve bilgi birikimini paylaştığı için çok teşekkür ederim. Bir kadının istediği zaman büyük başarılarla imza atabileceğini sayesinde öğrendiğim için bir kadın olarak, kendisi ile yollarımızın kesişmesini her zaman hayattaki bir şansım olarak göreceğim. Sayın Prof. Dr. Sedat ALKOY'a lisans ve yüksek lisans dönemlerimde katmış olduğu önemli bilgiler ve yol göstericiliği için ayrıca çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında her daim yanımda olan Namık Kemal GÖZÜAÇIK'a ve birlikte çalışıp öğrendiğim, bu zorlu süreci kolaylaştırıp eğlenceli hale getiren Piezo Devices Research grubumuza ve ayrıca yüksek lisans tez çalışması ile tezime katkıda bulunan Aykut AYKAÇ'a değerli katkıları ve arkadaşlıkları için ayrıca teşekkür ederim. SEM analizleri için Sayın Ahmet NAZIM'a ve XRD analizleri için Sayın Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

PMN-PT tek kristallerin üretiminde gerçekleştirdikleri değerli çalışmaları için Eskişehir Teknik Üniversitesi ortak çalışma grubumuz Prof. Dr. Aydın Doğan ve ekibine teşekkür ederim. Ayrıca elektrokalorik analizlere katkılarından dolayı Sabancı Üniversitesi'nden Prof. Dr. İ. Burç MISIRLIOĞLU ve İYTE'den Yrd. Prof. M. Barış OKATAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, abim Cengiz BELİÇ ve eşi Ü. Ceren BELİÇ'e, annem K. Aysun BELİÇ'e, babam Murat BELİÇ'e ve yakın zamanda hayat arkadaşım olacak İsmail Ayberk AKUM'a her zaman yanımda oldukları, desteklerini ve sevgilerini asla esirgemedikleri için çok teşekkür ederim. Hayatımda olduğunuz ve değerli katkılarınızı için minnettarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Elektrosesamikler	3
2.2. Dielektriklik	4
2.3. Piezoelektriklik	6
2.4. Ferroelektrikler	9
2.4.1. Perovskit Yapı ve Ferroelektriklik	10
2.4.2. Ferroelektriklerde Domain Yapısı	14
2.4.3. Relaksör Ferroelektrikler	16
2.4.4. PMN-PT İkili Sistemi	18
2.4.5. Kristal Yapısındaki Büyütme Yönü Farklılıkları	21
2.5. Kalorik Etki	22
2.6. Elektroklorik Etki	24
2.6.1. Elektroklorik Etkinin Tarihi	24
2.6.2. Elektroklorik Etkinin Mekanizması	25
2.6.3. Elektroklorik Etkinin Ölçüm Yöntemleri	27
2.6.3.1. Dolaylı Ölçüm Yöntemi	28
2.6.3.2. Doğrudan Ölçüm Yöntemi	29
2.6.4. Negatif Elektroklorik Etki	29
2.6.5. Elektroklorik Malzemelerin Özellikleri	30
2.7. Literatürde Yer Alan 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> ve <011> Tek Kristallerin Elektroklorik Ölçüm Sonuçları	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1. PMN-PT Ferroelektrik Tek Kristallerin Üretimi	32
3.2. Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonlar	35
3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	35
3.2.2. Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Sabiti Ölçümü	36
3.2.3. Ferroelektrik Ölçümler	36
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER	38
4.1. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristaller	38
4.1.1. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Yapısal İncelemeleri	38

4.1.2. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	39
4.1.3. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Elektroklorik Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	45
4.2. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristaller	53
4.2.1. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Yapısal İncelemeleri	53
4.2.2. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Polarizasyon – Elektrik Alan Histerezis Ölçümlerinin İncelenmesi	54
4.2.3. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Elektroklorik Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	58
4.3. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Polarizasyon- Elektrik Alan Histerezis Ölçümlerinin İncelenmesi	62
4.4. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Elektroklorik Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	64
4.5. 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	68
5. GENEL DEĞERLENDİRMELER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

0.70 PMN-0.30 PT	: 0.70 Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃ – 0.30 PbTiO ₃
Al ₂ O ₃	: Alümina
BaTiO ₃	: Baryum titanat
T ₀	: Başlangıç sıcaklığı
<i>n</i>	: Birim vektör
θ	: Bragg açısı
T _c	: Curie sıcaklığı
T _d	: Depolarizasyon sıcaklığı
°	: Derece
E _b	: Dielektrik çökme mukavemeti
ϵ	: Dielektrik geçirgenlik
D	: Dielektrik kayıp
tan δ	: Dielektrik kayıp
<i>p</i>	: Dipol momentini
<i>v</i>	: Domain duvar hareketi
2 <i>w</i>	: Domain duvar kalınlığı
<i>E_k</i>	: Elektrik alan
<i>E</i>	: Elektrik alan
χ_e	: Elektrik duyarlılığı sabiti
<i>D_i</i>	: Elektriksel yer değiştirme
<i>D</i>	: Elektriksel yer değiştirme vektörü
ΔT	: Elektroklorik sıcaklık değişimi
<i>X_{jk}</i>	: Gerilme
χ_{ij}	: Gerinim
S-E	: Gerinim elektrik alanı döngüsü
ϵ_r	: Görelî dielektrik geçirgenlik
Hz	: Hertz
C _p	: Isı kapasitesi
ΔS	: İzotermal entropi değişimi
Q	: İzotermal ısı
P _r	: Kalıntı polarizasyon
C	: Kapasitans
K	: Kelvin
P _s	: Kendiliğinden polarizasyon
kHz	: Kiloherz
kV	: Kilovolt
kV/cm	: Kilovolt/santimetre
CP	: Kritik nokta
Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃	: Kurşun magnezyum niyobat
PbTiO ₃	: Kurşun titanat
P	: Makroskobik elektriksel polarizasyon
E _{max}	: Maksimum alan
P _{max}	: Maksimum polarizasyon
H	: Manyetik alan
MHz	: Megahertz
mK	: Mekanoklorik
δx	: Mesafe

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$: Mikro coulomb/ santimetre kare
μm	: Mikrometre
ms	: Milisaniye
P	: Paraelektrik faz
ABO_3	: Perovskit yapı
d_{ijk}	: Piezoelektrik katsayısı
d_{33}	: Piezoelektrik yük katsayısı
P	: Polarizasyon
P-E	: Polarizasyon elektrik alanı döngüsü
KH_2PO_4	: Potasyum dihidrojen fosfat
R	: Rombohedral faz
$^\circ\text{C}$: Santigrat derece
$^\circ\text{C}/\text{dk}$: Santigrat derece / dakika
$^\circ\text{C} / \text{h}$: Santigrat derece / saat
ρ	: Seramiğin yoğunluğu
MgAl_2O_4	: Spinel
σ	: Stres
d_{kij}	: Ters piezoelektrik katsayısı
T	: Tetragonal faz
σ_p	: Yüzey yük yoğunluğu
ZrO_2	: Zirkonya
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan
BNT-BT	: $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$
DTK	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
EK	: Elektrokalorik
EKE	: Elektrokalorik etki
NR	: Ergodik olmayan relaksör
ER	: Ergodik relaksör
FE	: Ferroelektrik
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
MK	: Manyetokalorik
MFS	: Morfotropik faz sınırı
PMN	: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PT	: PbTiO_3
PNR	: Polar nano bölgeler
KDP	: Potasyum dihidrojen fosfat
RFE	: Relaksör ferroelektrik
SiC	: Silisyum karbür
SiN	: Silisyum nitür

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Geleneksel ve ileri seramiklerin sınıflandırılması.	3
Şekil 2.2: Polarizasyon türleri.	5
Şekil 2.3: Polarize malzemenin temel prizması.	6
Şekil 2.4: 32 kristalografik nokta grubu nokta grubu ve piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik malzeme ilişkisi.	7
Şekil 2.5: Piezoelektrik malzemelerin elektromekanik özelliklerinin ilişkilerini gösteren Heckmann diyagramı.	8
Şekil 2.6: Piezoelektrik seramiğin kristal yapısı.	11
Şekil 2.7: Tetragonal bir BaTiO ₃ 'ün 2-boyutlu domain yapısının ve 90° domain duvarının şematik gösterimi.	12
Şekil 2.8: Kalıcı polarizasyon Pr ve polarizasyonun tekrar sıfıra ayarlandığı zorlayıcı alan E _c ile ferroelektrik kristalin polarizasyon-elektrik alan histerezis döngüsü. (a), (b), (c), (d) ve (e) uygulanan bir elektrik alanı altında farklı polarizasyon konfigürasyonlarını temsil eder.	13
Şekil 2.9: Normal bir ferroelektrikte domain duvarı geçişinin şematik diyagramı.	14
Şekil 2.10: Tetragonal kristal sistemde iki tür domain duvarı: 180° ve 90°.	15
Şekil 2.11: Bazı ferroelektrik domainlerin şematik gösterimleri (solda) ve gerçek görüntüleri (sağda): a) derece-1 plaka 90° ve 180° domain desenleri b) KNN seramikleri, c) derece-2 plaka d) BaTiO ₃ 'teki domain modeli, e) vorteks domain modeli f) <i>h</i> -Lu _{0.6} Sc _{0.4} FeO ₃ PFM görüntüsü.	15
Şekil 2.12: İnce taneli NBT-xST seramiklerinde kaba taneli ve polar nano bölgelerde (PNR) uzun menzilli polar alanlar.	16
Şekil 2.13: Bir relaksör malzemenin NR, ER ve FE fazlarının sıcaklığa ve elektrik alanına bağlı faz diyagramı.	18
Şekil 2.14: Kimyasal formülü ABO ₃ olan perovskit malzemenin kristal yapısı.	19
Şekil 2.15: PMN-PT faz diyagramı.	20
Şekil 2.16: PMN-PT tek kristallerinin XRD desenleri.	21
Şekil 2.17: (011) ve (111) oryantasyonlu PMN-PT'de kendiliğinden polarizasyonların ve kutuplanma yönünün şematik diyagramları.	22
Şekil 2.18: Kalorik döngü.	23
Şekil 2.19: Elektrokalorik etki soğutma işlemi şematik gösterimi.	26
Şekil 2.20: Elektrokalorik etki soğutma işlemi şematik gösterimi.	27
Şekil 2.21: Elektrokalorik Etkinin Mevcut Ölçüm Yöntemlerinin Kategorisi (A–C) Maxwell ilişkisini kullanan polarizasyondan çıkarım yöntemi (dolaylı yöntem), burada E ₀ < E ₁ < E ₂ < E ₃ . (A) Sıcaklığa bağlı polarizasyon çizilmiştir; buradan (B) sıcaklığa göre polarizasyonun türevi çizilebilir. (C) Entropi değişimi ΔS (D ve E)	28

	Değiştirilmiş bir DTK (D) ve yerinde kalibrasyon yöntemi (E) kullanılarak EKE'nin tipik ısı akışı ölçümü. (F ve G) Termistör (F) ve kızılötesi kamera (G) aracılığıyla EKE'nin tipik sıcaklık ölçümü.	
Şekil 3.1:	Tek bölgeli fırında dikey Bridgman kristal büyütme işleminin şematik diyagramı: a) deneyin başlangıcında ve b) kısmen büyütülmüş kristalle.	33
Şekil 3.2:	Tek kristal çekirdek üretim süreçleri: a) doğal seçilimle, b) boyun vermeyle ve c) boyun verme ve sıvı kapsüllemeyle.	34
Şekil 3.3:	$\langle 111 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş (011) düzleminde kesilmiş kristal.	35
Şekil 3.4:	SEM şematik gösterimi.	36
Şekil 4.1:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin a) 1000x, b) 2000x büyütmelelerdeki SEM kesit mikrografları.	39
Şekil 4.2:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.	40
Şekil 4.3:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.	42
Şekil 4.4:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal numunenin oda sıcaklığında (25°C) farklı elektrik alan ve frekans değerlerinde karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	44
Şekil 4.5:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	46
Şekil 4.6:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	47
Şekil 4.7:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	48
Şekil 4.8:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	48
Şekil 4.9:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	49
Şekil 4.10:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	50
Şekil 4.11:	$\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	51

Şekil 4.12: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	51
Şekil 4.13: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin a) 125x, b) 1000x, c) 2000x ve d) 5000x büyütmelelerdeki SEM kesit mikrografları.	54
Şekil 4.14: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin aynı elektrik alan değerinde farklı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	55
Şekil 4.15: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin aynı elektrik alan değerinde farklı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	56
Şekil 4.16: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	57
Şekil 4.17: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 30 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	58
Şekil 4.18: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 30 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	59
Şekil 4.19: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 50 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	60
Şekil 4.20: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 50 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	61
Şekil 4.21: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	62
Şekil 4.22: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.	63
Şekil 4.23: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.	64
Şekil 4.24: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	65
Şekil 4.25: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin 40 kV/cm elektrik alan değerindeki histerezis eğrileri.	66
Şekil 4.26: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.	67

- Şekil 4.27:** $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği. 68
- Şekil 4.28:** PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği. 69



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Literatürde yer alan PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin elektrokalik ölçüm değerleri.	31
Tablo 4.1: <011> doğrultusunda büyütölmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin Curie sıcaklığındaki sıcaklığa bağı dielektrik ölçüm sonuçlarının frekansa göre karşılaştırması.	41
Tablo 4.2: <011> doğrultusunda büyütölmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin oda sıcaklığı, faz geçiş sıcaklığı ve Curie sıcaklığı noktalarında 100 kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerinin karşılaştırılması.	43
Tablo 4.3: <011> doğrultusunda büyütölmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin oda sıcaklığında (25°C) farklı frekans ve elektrik alan değerlerinde P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.	44
Tablo 4.4: <011> doğrultusunda büyütölmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm, 45 kV/cm ve 50 kV/cm elektrik alanları altındaki P_{max} , P_r , E_c ve ΔT_{max} (K) değerlerinin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması.	52
Tablo 4.5: <111> doğrultusunda büyütölmüş PMN-30PT tek kristallerinin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.	56
Tablo 4.6: <111> doğrultusunda büyütölmüş 0.70PMN-0.30PT tek kristallerinin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.	57
Tablo 4.7: <011> doğrultusunda büyütölmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 15 kV/cm, 30 kV/cm ve 50 kV/cm elektrik alanları altındaki P_{max} , P_r , E_c ve ΔT_{max} (K) değerlerinin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması.	61
Tablo 4.8: PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin ve bulk malzemenin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.	63
Tablo 4.9: PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin ve bulk malzemenin P_{max} , P_r , E_c ve ΔT_{max} değerlerinin karşılaştırması.	67
Tablo 4.10: <011> doğrultusunda büyütölmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin Curie sıcaklığındaki sıcaklığa bağı dielektrik ölçüm sonuçlarının frekansa göre karşılaştırması.	70

1. GİRİŞ

İklîmlendirme ve soğutma günümüzde oldukça önemli bir yere sahiptir. Ancak, bu işlemlerde eski teknolojilerin kullanılması daha fazla enerji harcanmasına neden olmakla birlikte ortaya çıkan sera gazları da küresel ısınmada olumsuz bir rol oynamaktadır. Geleneksel olarak adlandırabileceğimiz bu soğutma sistemleri, zararlı soğutucu akışkanların devamlı sıkıştırılması ve geniştirilmesi döngüsüne dayanmaktadır. Bu işlem de yoğun enerji gerektirdiğinden dolayı ciddi miktarda atık ısı açığa çıkarmaktadır. Bunların yanı sıra, hidroflorokarbonlar ve kloroflorokarbonlar gibi zararlı bileşiklerin kullanılması da iklim değişikliğine ve ozon tabakasının incelmesine yol açmaktadır. Geleneksel soğutma yöntemlerinin, zararlı maddelerin kullanımına dayanması ve fazla enerji tüketmesi gibi olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda yerine, sürdürülebilir ve enerji tasarruflu alternatif yöntemlere olan ihtiyaç giderek artmaktadır.

Bu noktada, elektroklorik soğutma teknolojisi daha iyi bir alternatif olarak gündeme gelmektedir. Elektroklorik soğutma en basit tanımıyla, elektroklorik malzemeler ile gerçekleştirilen katı hal soğutma teknolojisi olarak ifade edilmektedir. Bu malzemelere elektrik alanı uygulandığında sıcaklıkta bir değişim meydana gelmektedir. Elektroklorik soğutma, enerji verimliliğine sahip bir yöntem olup elektrik alanını manipüle etmek için oldukça düşük miktarlarda enerji gerekmektedir. Bu da daha verimli, sürdürülebilir ve çevre dostu bir soğutma sağlamaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra, elektroklorik soğutma sistemleri geleneksel sistemlere göre daha küçük ve hafif tasarlanabilmeleri nedeniyle ev aletlerinden endüstriyel ekipmanlara kadar çok çeşitli cihaz ve sistemlere entegre edilebilmektedir.

Bu soğutma sisteminin yaygınlaşabilmesi için ise öncelikle büyük sıcaklık değişimi sağlayacak kapasitede elektroklorik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Daha sonrasında ise bu malzemeler ile verimli ve güvenilir elektroklorik soğutma sistemleri oluşturulabilecektir. Elektroklorik malzemelerin verimliliği ise elektrik alanı uygulandığında sıcaklığın ne kadar değiştiği ile orantılı olarak ifade edilebilmektedir.

Yapılan son çalışmalar, elektrokalorik soğutma sistemlerinde seramik (bazı ferroelektrik seramikler) ve polimer malzemelerin daha çok revaçta olduğunu göstermektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

PMN-xPT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$) katı çözeltileri, PMN'nin relaksör ferroelektrik özelliklerini, oda sıcaklığında büyük elektrokalorik etkileri ve PT'nin piezoelektrik özellikleri ile birleştirmektedir. Bu özellik, PMN-xPT katı çözeltilerini piroelektrik, piezoelektrik ve elektro-termal malzemelere dayalı olarak toplanan enerjinin birden fazla biçimini birleştiren ve bunların mikro sistemlere entegrasyonunu sağlayan hibrit uygulamalar tasarlamak için faydalı kılmaktadır. Seramiklerine kıyasla bileşime ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak çok daha önemli özellikler sergileyen PMN-xPT tek kristal relaksör ferroelektrikler cihaz performanslarında önemli artış sağlamaktadır.

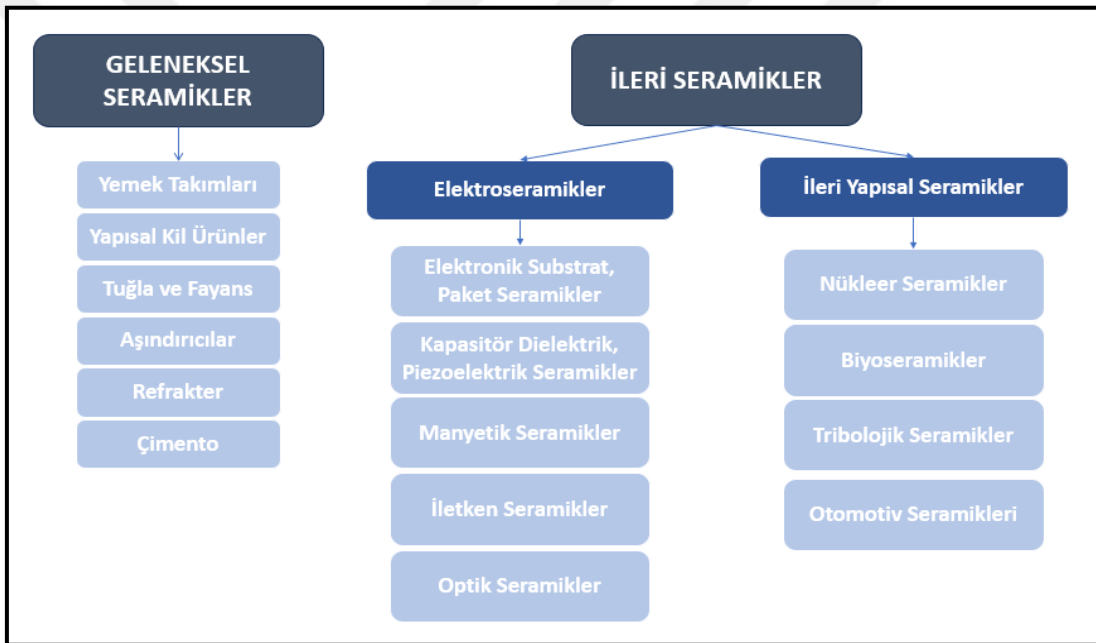
Bu tez çalışması kapsamında, elektrokalorik soğutma teknolojisinde kullanılacak potansiyele sahip elektrokalorik malzemelerden olan morfotropik faz sınırı kompozisyonuna sahip ferroelektrik 0.70 PMN-0.30 PT tek kristallerinin kompozisyon, polarizasyon ve farklı elektrik alan ve frekanslara göre elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmiş ve elektrokalorik soğutma teknolojisi için verimliliği tartışılmıştır.

Yürütülmüş olan tez çalışmasında, Bridgman tek kristal büyütme yöntemi ile yönlü çekirdek kullanılmadan üretilmiş olan iki farklı seri 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristal malzemelerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Üzerinde çalışılan kristaller $\langle 111 \rangle$ ve $\langle 011 \rangle$ doğrultularında büyütülmüş ve (110) düzleminde kesilmiştir. Katı hal soğutma sistemleri kapsamında yürütülen çalışmaları destekleyici rolde olması ve bu konu kapsamında ülkemiz genelinde PMN-xPT tek kristal malzemelerinin çalışmalarında yetersizlik olması bu tez çalışmasının literatüre katkısı olacaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Elektroseramikler

Seramik malzemeler, tarihte ilk malzeme gruplarından biri olarak bilinmektedir. Seramik kelimesi ise çömlekçi kili anlamına gelen Yunanca “Keramikos” kelimesinden türetilmiştir. Seramik malzemeler genel olarak uygulama alanlarına göre Şekil 2.1’de görüldüğü gibi geleneksel ve ileri seramikler olarak ikiye ayrılmaktadır [1], [3].



Şekil 2.1: Geleneksel ve ileri seramiklerin sınıflandırılması.

Geleneksel seramikler beyaz eşya, çömlek, çimento, izolatör, fayans gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Genellikle doğal olarak üretilen kil ve kuvars malzemeleri içerdikleri için bu şekilde adlandırılmaktadır [25].

İleri seramikler "özel", "teknik" veya "mühendislik" seramikleri olarak da bilinmektedir. Üstün mekanik özellikler, korozyon/oksidasyon direnci veya elektriksel, optik ve/veya manyetik özellikler sergileyen ileri seramikler özel üretim süreçleriyle inorganik, sentetik tozlar veya yüksek saflık yüzdesine sahip bileşikler kullanılarak üretilmektedir [1], [2]. Çoğunlukla kimyasal inertlik sağlamak amacıyla

aşındırıcı, kesici takım vb. olarak kullanılan alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (SiN) ve spinel ($MgAl_2O_4$) ileri yapısal seramiklere örnek verilebilmektedir. İleri seramik malzemelerin diğer bir alt gurubu olan elektroseramik malzemeler ise enerji hasadı, tıp, ulaşım ve bilgi teknolojileri gibi birçok teknolojik alanda önemli rol oynamaktadır [25].

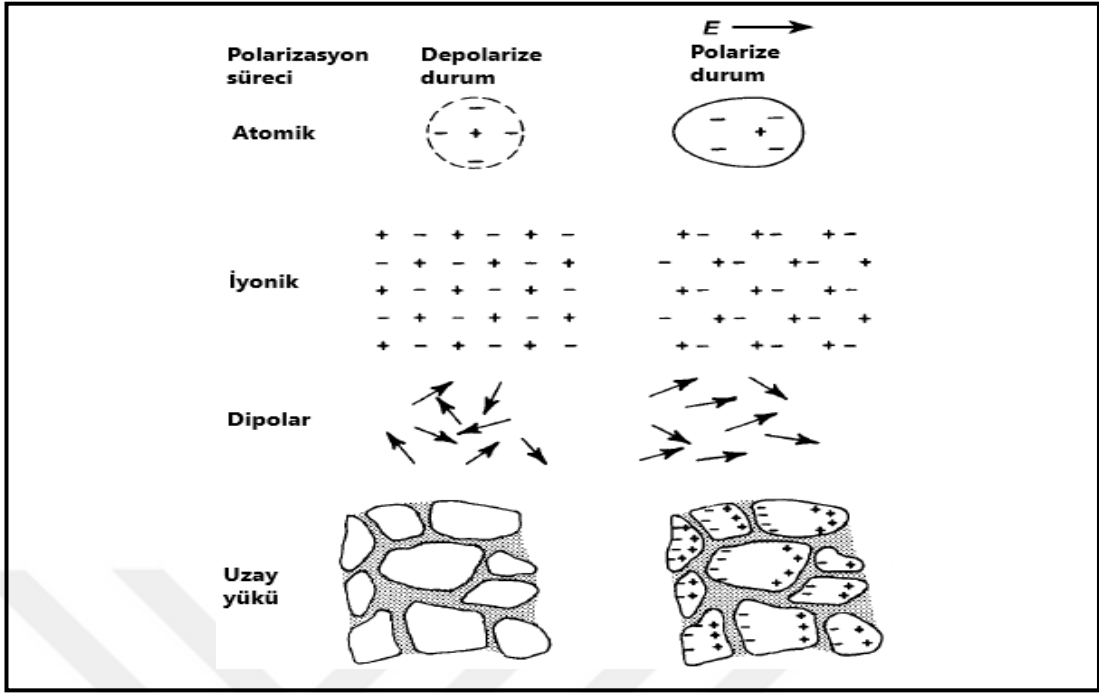
2.2. Dielektriklik

Katı malzemeler yapı (kristal veya kristal olmayan), elektriksel iletkenlik (iletken, yarı iletken ve yalıtkan) ve akımın geçmesine izin veren malzemeler; bazı manyetik düzene sahip manyetik malzemeler ve kendinden veya indüklenmiş elektrik polarizasyonuna sahip olabilen dielektrik malzemeler gibi temel özelliklere sahip malzemeler olmak üzere çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir [5].

Dielektrik kelimesi, Yunancada “boyunca” veya “bir kenardan diğerine” anlamlarına gelen “dia” ön ekinden türemiştir [4]. Elektriksel iletkenlik bakımından yalıtkan olan katı malzemeler aynı zamanda dielektrik malzemeler olarak da bilinmekte ve adlandırılmaktadır. İdeal dielektrik malzemelerin serbest yükleri yoktur ve yüklü parçacıklar molekül veya atomların etrafını sarmış şekildedir [4], [6].

Elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcıların uzun menzilli hareketini içerirken dielektrik tepki bu taşıyıcıların harici bir elektrik alanın etkisi altında kısa menzilli hareketinden kaynaklanmaktadır. Bütün katı malzemeler pozitif ve negatif varlıklar içerdiğinden dolayı herhangi bir elektrik alan altında, yüklerin ayrılması gerçekleşmektedir ve bu polarizasyon olarak bilinmektedir [7].

Polarizasyon, dielektrik malzemenin makroskobik ölçekte elektriksel özellikler sergilemesine neden olmakta ve malzeme yüzeyinde büyük miktarda polarizasyon yükü meydana gelmektedir [6]. Şekil 2.2’de polarizasyon türleri görülmektedir. Atomik polarizasyon her malzemede meydana gelmekte ve bir atomdaki elektronların çekirdeğe göre küçük yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır [8]. İyonik polarizasyon, iyonik malzemelerde katyon ve anyon alt örgülerinin yer değiştirmesini içermektedir. Su gibi iki kutuplu (dipolar) malzemeler de polarize olmakta ve bu türe dipolar polarizasyon denmektedir. Uzay yükü polarizasyonu ise tane sınırı veya faz sınırında durana kadar yük taşıyıcılarının sınırlı taşınımını içermektedir [8].



Şekil 2.2: Polarizasyon türleri.

Bir elektrik dipolü, δx mesafesiyle ayrılmış iki eş ve zıt noktadan meydana gelmektedir. Dipol momenti p **Denklem (2.1)**'deki gibi;

$$p=Q\delta x \quad (2.1)$$

Pozitif anlamı negatiften pozitif yüke yönlendirilmiş bir vektördür. **Şekil 2.3**'teki gibi polarize bir malzemenin uç yüzeyleri $+\sigma_p$ ve $-\sigma_p$ yüzey yük yoğunluklarını taşıyan temel iki kutuplu prizmalardan oluştuğu kabul edilmektedir. Birim malzeme hacmi başına dipol momenti, polarizasyon P olarak adlandırılmaktadır. Vektörlerin büyüklükleri **Denklem (2.2)**'deki gibi;

$$\delta p=\sigma_p\delta A\delta x \quad (2.2)$$

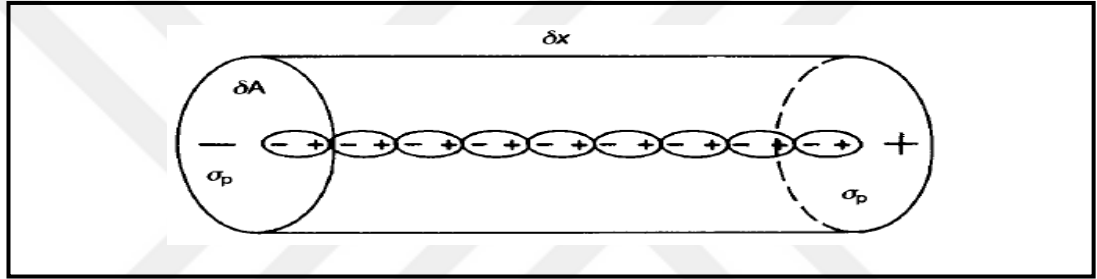
Genellikle, $\sigma_p=n.P$ eşliğinde yer alan n polarize malzemeyi çevreleyen yüzeye dik ve malzemedan dışarı doğru yönlendirilen birim vektörü temsil etmektedir. Toplam yük yoğunluğu elektriksel yer değiştirme vektörü **Denklem (2.3)**'deki D 'nin büyüklüğüne eşdeğerdedir;

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

Dielektrik doğrusal ise polarizasyon genellikle durum olan malzeme içindeki elektrik alanıyla **Denklem (2.4)**'teki gibi orantılıdır;

$$P=E\chi_e\epsilon_0 \quad (2.4)$$

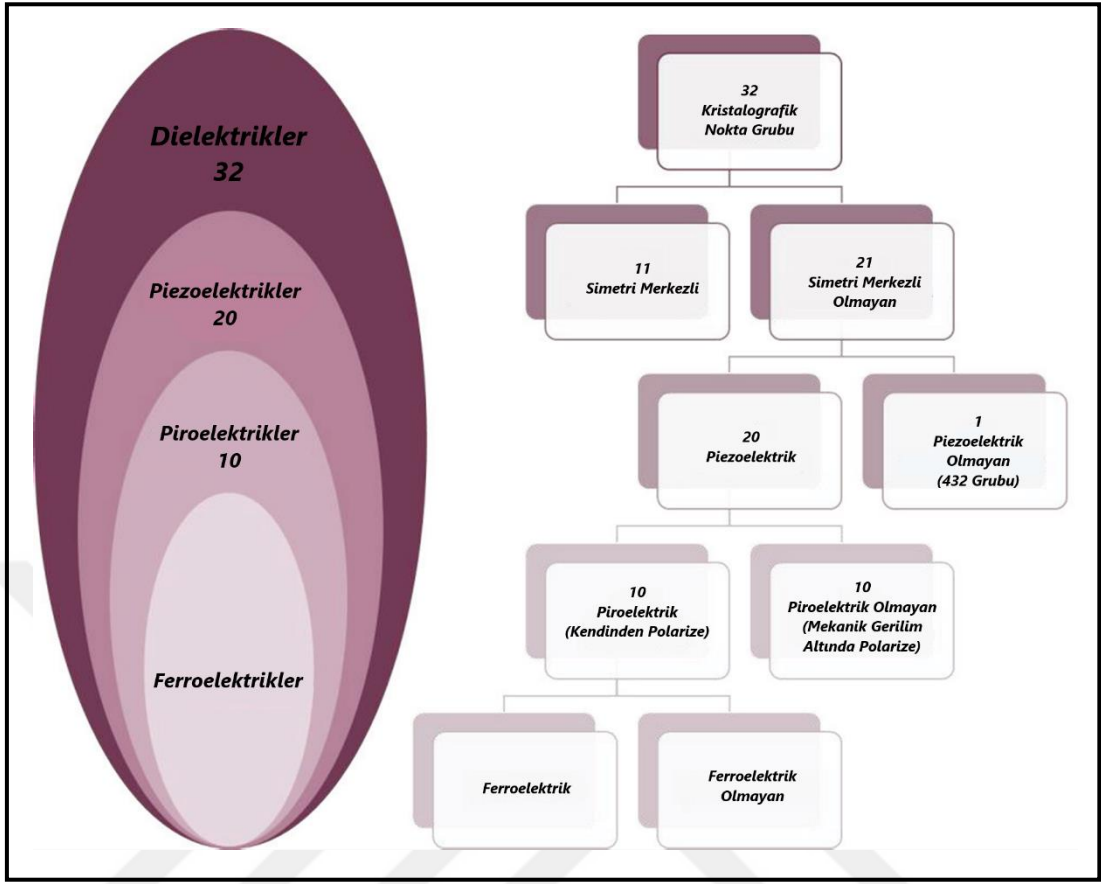
Buradaki boyutsuz χ_e sabiti elektrik duyarlılığını temsil etmektedir. ϵ dielektrik geçirgenlik olarak tanımlanmakta ve ϵ_r dielektrik malzemenin görel geçirgenliğini tanımlamaktadır ve genellikle dielektrik sabiti olarak bilinmektedir. Dielektrik sabiti, değişen elektrik alanın frekansına veya alanın değişim hızına bağlıdır [4], [8].



Şekil 2.3: Polarize malzemenin temel prizması.

2.3. Piezoelektriklik

Dielektrik malzemelerin, öteleme konumu ve yöneliminin simetri öğeleri temelinde 230 uzay grubu vardır ancak öteleme tekrarını göz ardı edersek **Şekil 2.4**'teki gibi [25] 32 kristalografik nokta grubuna ayrılmaktadır. Herhangi bir nokta, simetri orijinine göre x, y ve z koordinatlarıyla tanımlanabilmektedir ve simetri merkezli kristal bu noktaların -x, -y ve -z'deki yeni noktaya hareketi fark meydana getirmemektedir. Bunlardan 11 tanesi simetri merkezli olduğundan dolayı polar özelliğe sahip değildir.



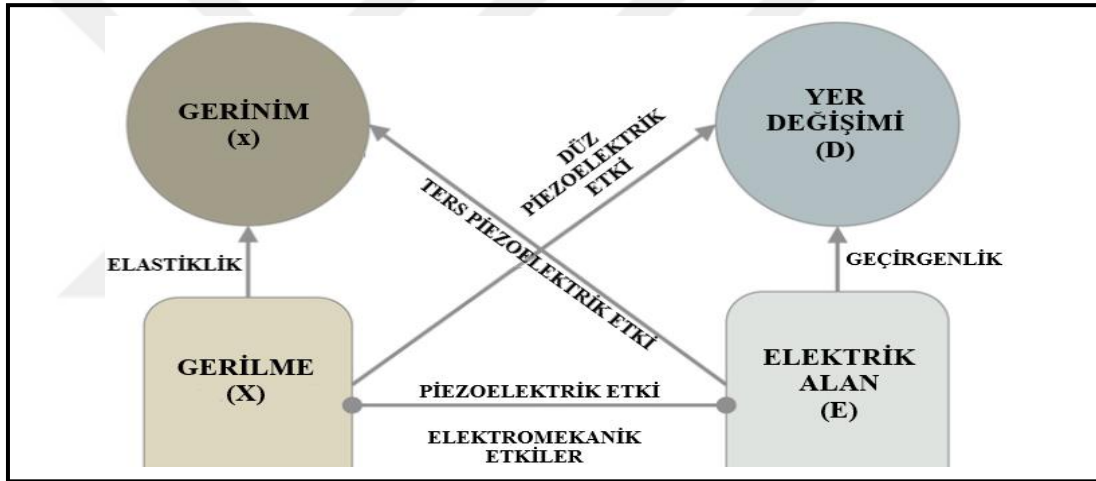
Şekil 2.4: 32 kristalografik nokta grubu ve piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik malzeme ilişkisi.

Diğer 21 kristalografik nokta grubunda, simetri merkezi bulunmadığından dolayı bu sınıftaki kristallerin bir veya birden fazla kutup eksenli olup vektörel veya tensörel özellikler göstermesi mümkündür.

Piezoelektrikliğin oluşabilmesi için kristal, simetri merkezli olmamalıdır. 21 kristalografik nokta grubundaki kübik sınıf 432, $\langle 111 \rangle$ kutup eksenleri boyunca geliştiği ve birbirini iptal ettiğinden dolayı piezoelektrik özellik göstermemektedir. Kalan 20 kristalografik nokta grubundan 10'u mekanik gerilim altında polarize olabilirken, diğer 10'u kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Kendiliğinden polarizasyon sıcaklığa bağlıdır ve bu etki piroelektrik etki olarak bilinmektedir. Piezoelektrik etkinin yanı sıra piroelektrik etkiye de sahiptirler. Bu 10 sınıf içinde kendiliğinden polarizasyona sahip ve ayrıca kendiliğinden yeniden polarize olabilen alt grup bulunmaktadır. Bu grup, piezoelektrik ve piroelektrik etkilerin yanı sıra,

elektrik alan ile tersine çevrilen polarizasyon sonucu oluşan ferroelektrik etkiyi de sergilemektedir [5], [4], [9].

Piezoelektrik davranışı 1880 yılında, Pierre ve Jacques Curie kardeşler kuvars, turmalin, çinko karışımları ve Rochelle tuzu gibi kristallerde keşfetmişlerdir. Uyguladıkları mekanik stres kristallerde ölçülebilir yüzey yükleri ile sonuçlanmıştır. Yunancada “Piezein” kelimesi basınç veya mekanik kuvvet anlamına gelmektedir ve “Piezo” ön eki buradan türemiştir. Piezoelektrik malzemeler, uygulanan gerilme ile elektrik enerjisinin meydana geldiği (düz piezoelektrik etki) veya uygulanan elektrik alanı ile gerilme veya yer değiştirmenin meydana geldiği (ters piezoelektrik etki) malzemelerdir [4], [10], [11]. Şekil 2.5’te piezoelektrik malzemelerin elektromekanik özelliklerinin ilişki diyagramı görülmektedir [12].



Şekil 2.5: Piezoelektrik malzemelerin elektromekanik özelliklerinin ilişkilerini gösteren Heckmann diyagramı.

Piezoelektrik malzemelere gerilme uygulandığında elektrik enerjisinin üretilmesi, **Denklem (2.5)**'teki gibi düz piezoelektrik etki olarak bilinmektedir;

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

Burada, D_i (birinci derece tensör) elektriksel yer değiştirme, d_{ijk} piezoelektrik kat sayısıdır (üçüncü derece tensör) ve birimi C/N'dir. Eğer, uygulanan bir elektrik alan tarafından gerilme veya yer değiştirme ortaya çıkıyorsa bu **Denklem (2.6)**'daki gibi ters piezoelektrik etki olarak bilinmektedir;

$$\chi_{ij} = d_{kij} E_k = d^{t_{ijk}} E_k \quad (2.6)$$

Burada, X_{ij} gerinim (ikinci derece tensör) ve E_k elektrik alan (birinci derece tensör) ve d_{kij} ters piezoelektrik kat sayısıdır (üçüncü derece tensör) [4], [10], [12]. Piezoelektrik etkinin büyüklüğü, genellikle boyuna piezoelektrik yük katsayısı d_{33} olarak ifade edilmektedir. Doğrudan piezoelektrik etki ölçülürken d_{33} , alan ve gerilimin aynı yönde olduğu mekanik gerilim birimi başına üretilen polarizasyondur. Tersine etkide d_{33} , alan ve gerilim de aynı yönde olmak üzere, uygulanan elektrik alanın birimi başına indüklenen mekanik gerinimdir [11].

2.4. Ferroelektrikler

Ferroelektriklik ilk olarak 1921 yılında elektriksel histerezis ve piezoelektrikliği araştıran Valasek tarafından rochelle tuzunda keşfedilmiştir [9]. 14 yıl sonra ikinci ferroelektrik malzeme olan potasyum di-hidrojen fosfat kristali ortaya çıkmıştır. Halen çalışılan üçüncü ferroelektrik malzeme olan baryum titanat 1945 yılında A. Von Hippel tarafından raporlanmıştır. Baryum titanat, hidrojen bağları olmayan ferroelektrik yapısı ve çoklu ferroelektrik fazlara sahip olması nedeniyle çok önemli bir keşif olmuştur. Baryum titanattan daha üstün piezoelektrik özelliklere sahip olan, en çok çalışılan ferroelektrik seramik ise kurşun zirkonat titanat (PZT) ilk kez 1952 yılında keşfedilmiştir.

Ferroelektrik mekanizmalarına göre iki tip ferroelektrik mevcuttur; yer değiştiren ferroelektrikler (yani $BaTiO_3$ ve $PbTiO_3$ gibi iyonik seramiklerin oksijen kafesine göre B bölgesi kationununun merkezden kayması) ve düzenli-düzensiz ferroelektrikler (yani hidrojen atomlarının potansiyel kuyusunun sıralı bir alt kümesi etrafında atladığı KH_2PO_4 gibi hidrojen bağlarına sahip kristaller).

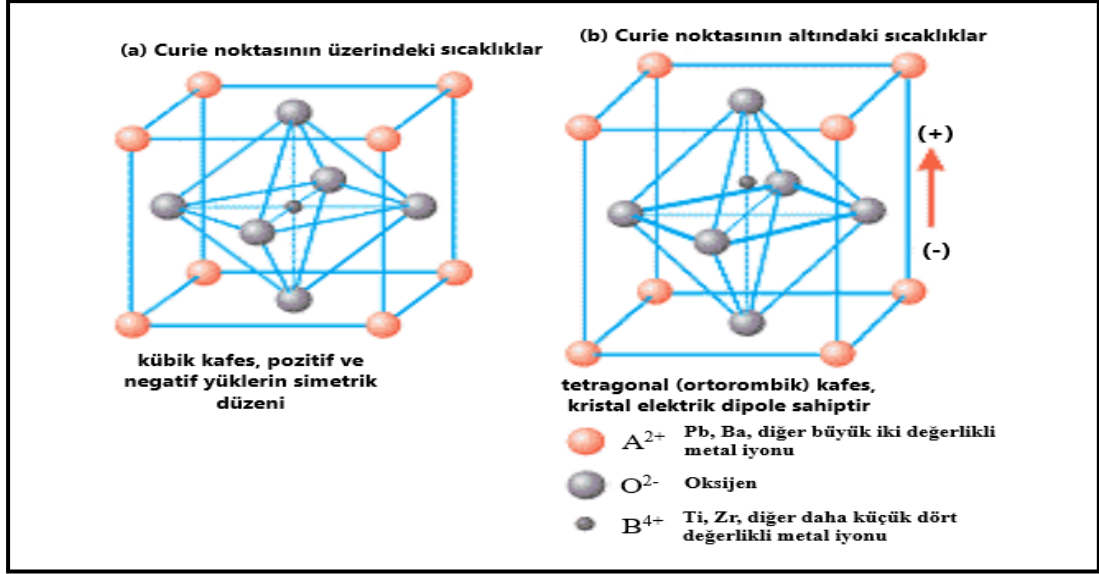
Yer değiştiren ferroelektrikler, kristal yapı türlerine göre dört sınıfa ayrılmaktadır; Genel formülü ABO_3 olan perovskit yapısı, tungsten bronz yapısı, bizmut katmanlı yapı ve piroklor yapısı gibi. Bu yapılar arasında perovskit yapılı ferroelektrik malzemelere, çok fazlı bir arada olabilmeleri ve ayrıcalıklı, geliştirilmiş özellikleri nedeniyle büyük ilgi gösterilmektedir. Perovskit tipi ferroelektrik malzemeler

dönüştürücüler, eyleyiciler, kapasitörler, enerji hasadı, fotovoltaik, elektrokalik cihazlar ve kızılötesi sensörler gibi birçok pratik uygulamaya sahiptir [25].

2.4.1. Perovskit Yapı ve Ferroelektriklik

Perovskit yapı, ABO_3 kimyasal formülüne sahiptir. Her kristal, **Şekil 2.6(a)**'da gösterildiği gibi daha büyük, iki değerlikli metal iyonlarından, genellikle kurşun veya baryumdan ve O^{2-} iyonlarından oluşan bir kafes içinde, genellikle titanyum veya zirkonyum gibi dört değerlikli bir metal iyonundan oluşmaktadır. Kristalin tetragonal veya rombohedral simetrisi varsa, o zaman **Şekil 2.6(b)**'de gösterilen bir dipol momenti vardır. Özellikle, B-bölgesi iyonunun merkezi simetrik olmayan yer değiştirmesi, bu yönde kendiliğinden polarizasyona (dipol) neden olmakta ve bu ferroelektrikliğin oluşması için gereklidir.

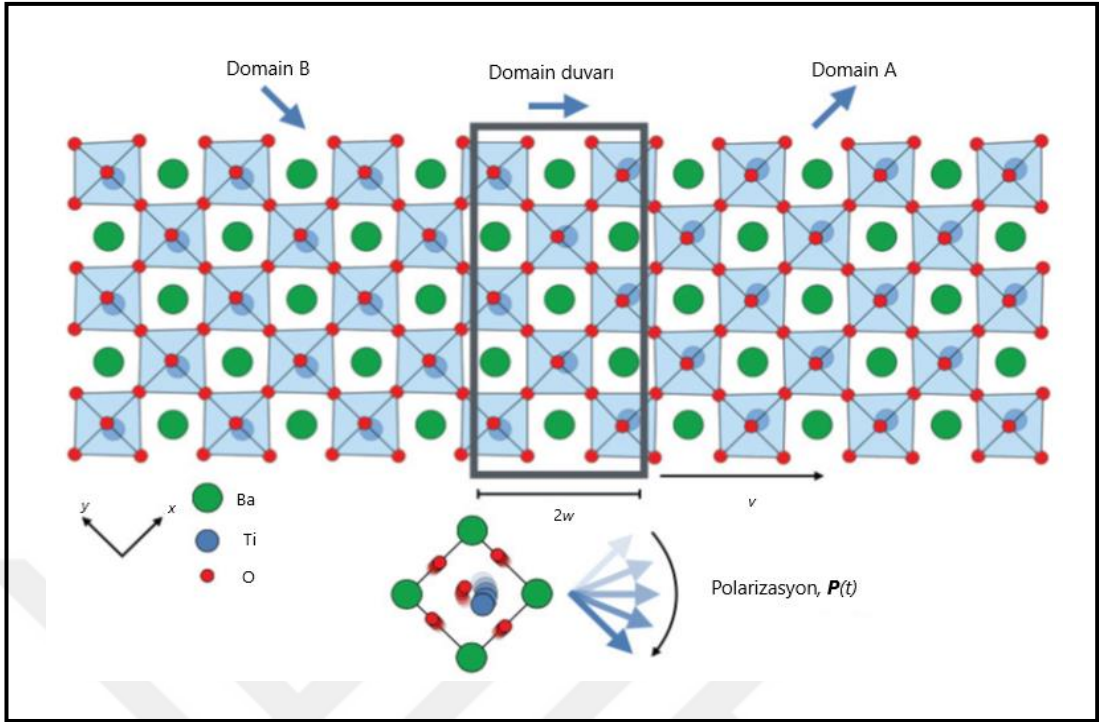
Perovskitler, belirli uygulamalar için kolayca ayarlanabilen, bileşim açısından en esnek kristal yapıya sahiptir, bu nedenle çoğu piezoelektrik malzeme bu yapıya sahiptir. **Şekil 2.6(a)** her perovskit kristalinin belirli bir sıcaklığın üzerinde dipol momenti olmayan basit bir kübik simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Her kristal tetragonal veya rombohedral simetriye ve dolayısıyla Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda bir dipol momentine sahiptir [11], [15], [25].



Şekil 2.6: Piezoelektrik seramiğin kristal yapısı.

Ferroelektrik malzemeler, Curie sıcaklığı değeri altında kendiliğinden polarizasyon sergileyen bir malzeme sınıfıdır ve polarizasyon yönü, uygulanan bir elektrik alanı (E) ile değiştirilebilmektedir [13]. Curie sıcaklığı (T_c) ise, ferroelektrik malzemelerin önemli bir karakteristiğidir ve ferroelektrik-paraelektrik faz geçişini temsil etmektedir [12]. Bir ferroelektrik kristal domainlerden, yani kendiliğinden polarizasyona sahip bölgelerden oluşmaktadır. İki komşu domain sınırına domain duvarı denmektedir. Ferroelektrik domainler, elektrostatik enerjilerini en aza indiren depolarize edici alanlar tarafından oluşturulmaktadır [12], [13], [25].

Tetragonal perovskit $BaTiO_3$ örneğinin 2-boyutlu domain yapısının ve 90° domain duvarının şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Ti merkezi simetrik pozisyonlar kendiliğinden polarizasyon dipolleri oluşturur ve A ve B domainlerini oluşturmaktadır. $2w$ ve v , A ve B domainlerini ayıran 90° domain duvarının kalınlığını ve hareketini temsil etmektedir. Şekil 2.7'deki gibi domain duvarları 180° 'lik ve karşılıklı olarak dikey polarizasyona sahip bölgeler 90° 'lik duvarlar ile ayrılmaktadır [25].



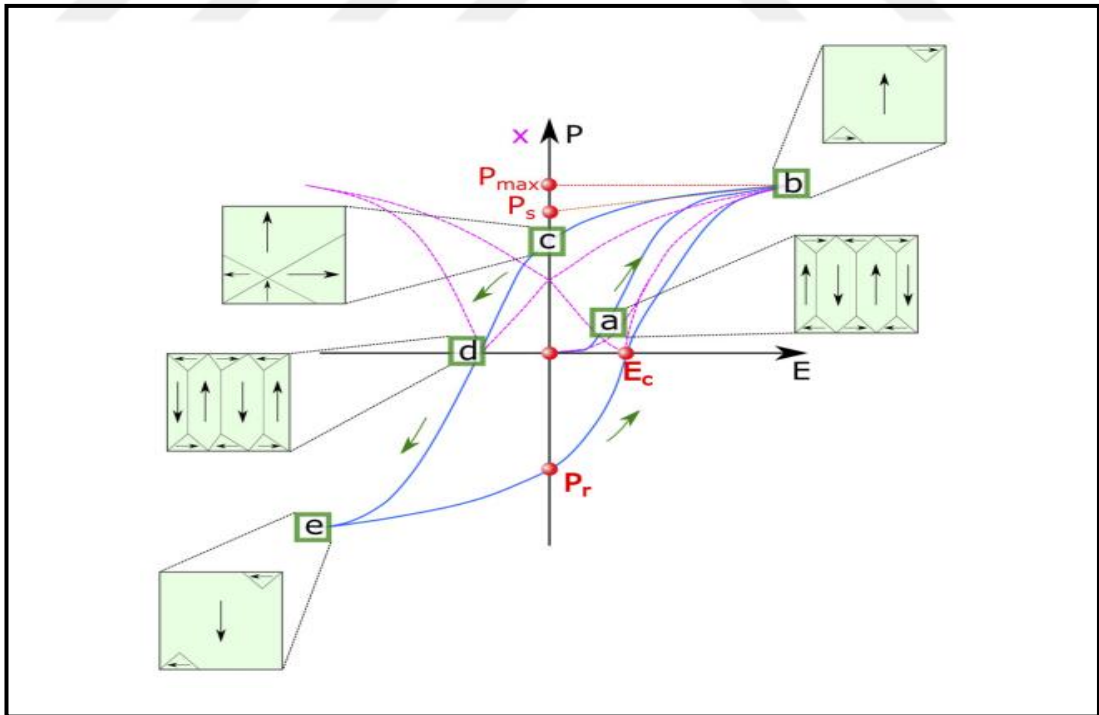
Şekil 2.7: Tetragonal bir BaTiO_3 'ün 2-boyutlu domain yapısının ve 90° domain duvarının şematik gösterimi.

Domainlerin yönlenmesi ile ortaya bir polarizasyon döngüsü (P-E eğrisinde gözlenen histerezis) çıkmaktadır. Ferroelektrik malzemelerin parmak izi diyebileceğimiz bu olay elektrik alanıyla doğrusal olmayan polarizasyon artışını içermektedir. Ferroelektrik malzemeler rastgele çok domainli konfigürasyon sergilemektedir ve bu sifıra eşit bir makroskobik polarizasyona neden olmaktadır, bu durum **Şekil 2.8(a)**'da gösterilmektedir. Polarizasyon, ilk elektrik alanı uygulamasında doğrusal olarak artmaktadır. Elektrik alanı arttıkça, spontane polarizasyon dipolleri kademeli olarak yönlendirilmekte ve domain duvarı değişimi ve hareketi ile enerji açısından uygun bir elektrik alanı yönüne geçmektedir. Domain duvarları geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz olarak yer değiştirebilmektedir. Geri dönüşümlü yer değiştirmeleri, yerel minimum enerji etrafındaki domain duvarını ifade ederken, geri dönüşümsüz yer değiştirmeler, birbirinden potansiyel olarak ayrılmış yerel enerji minimumları arasındaki domain duvarlarının sıçramalarından kaynaklanmaktadır.

Elektrik alanın daha da artmasıyla, polarizasyon miktarı artık artmaz ve doygunluk polarizasyonu olarak adlandırılan doygunluğa ulaşmaya başlamaktadır. Doyum polarizasyonuna neden olan maksimum uygulanan alana (E_{\max}) ulaşılması,

ferroelektrik malzemenin gerçek histerezis davranışını göstermesi açısından önemlidir. Doygunluk durumu **Şekil 2.8(b)**'de gösterilmektedir. Polarizasyondaki lineer artış başladığında polarizasyon doygunluğa ulaşır ve P_{sat} (P_s) ile ifade edilmektedir.

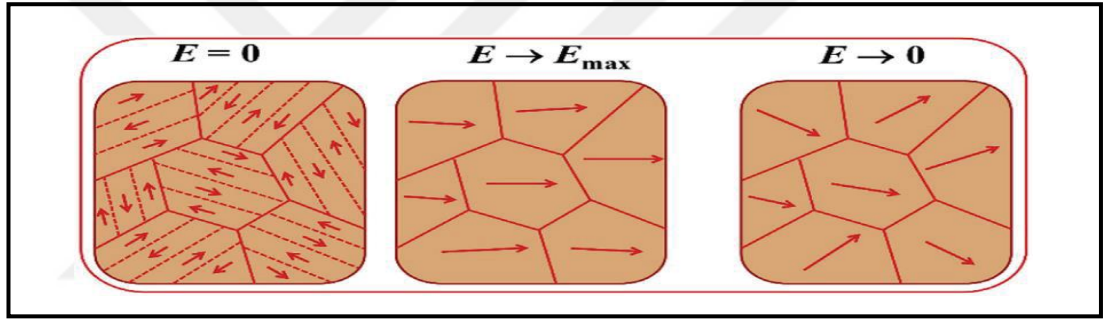
Sonuç olarak, ferroelektrik malzeme dielektrik çökme (breakdown) mukavemetine (E_b) sahiptir ve uygulanan elektrik alanı $E_{max} > E_b$ olduğunda ferroelektrik malzeme dielektrik bozulmaya uğramaktadır. Elektrik alanı sıfıra döndüğünde polarizasyon başlangıç değerine geri dönmez çünkü tipik ferroelektrikler, elektrik alanı kaldırıldığında bile kalan polarizasyon P_r 'yi göstermektedir (**Şekil 2.8(c)**). Kendiliğinden polarizasyon dipolleri veya domainleri yalnızca uygulanan elektrik alanı zorlayıcı alan E_c 'den daha büyükse değiştirilebilmektedir. Bu nedenle E_c , zıt polarizasyon dipollerini değiştirecek elektrik alan kuvveti olarak tanımlanabilir (**Şekil 2.8(d)**). Çünkü yalnızca polarizasyon yönüne zıt olan zorlayıcı alan, domain duvarlarını başlangıç domain konfigürasyonuna geçirerek polarizasyonu sıfıra getirebilmektedir. Bu nedenle P_r aynı zamanda değiştirilebilir polarizasyon miktarını da temsil etmektedir [14], [25].



Şekil 2.8: Kalıcı polarizasyon P_r ve polarizasyonun tekrar sıfıra ayarlandığı zorlayıcı alan E_c ile ferroelektrik kristalin polarizasyon-elektrik alan histerezis döngüsü. (a), (b), (c), (d) ve (e) uygulanan bir elektrik alanı altında farklı polarizasyon konfigürasyonlarını temsil eder.

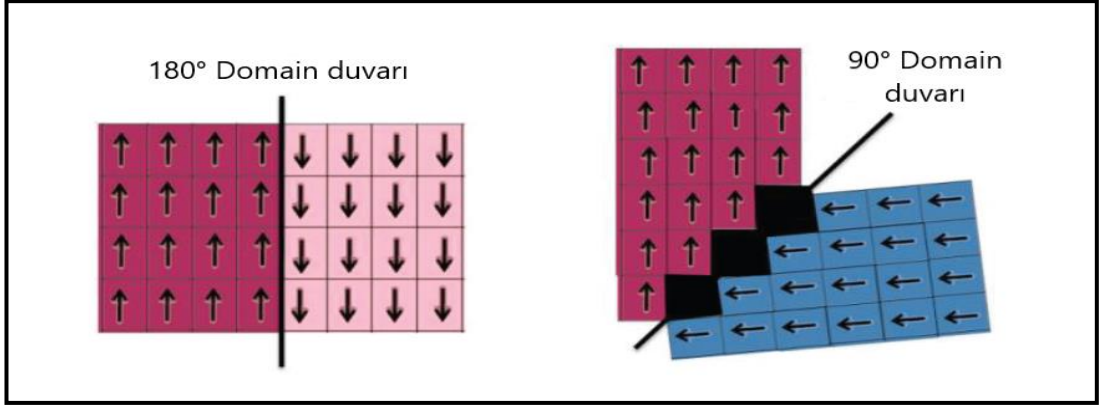
2.4.2. Ferroelektriklerde Domain Yapısı

Ferroelektrik malzemeler, elektrik dipollerinin aynı yönde yönlendirildiği domain bölgelerinden oluşmaktadır. Kendiliğinden oluşan elektrik dipolleri, **Şekil 2.9**'da görüldüğü gibi [25], elektrik alanının yokluğunda sıfır net polarizasyon verecek şekilde her domainde rastgele yönlendirilmektedir. İki komşu bölgenin sınırına yukarıda da bahsedildiği gibi domain duvarı denmektedir (**Şekil 2.9**'daki kesikli çizgiler). Kesintisiz çizgiler, polikristal bir ferroelektriğin tane sınırlarına karşılıktır. Bu tür tipik 180° domain yapıları ferroelektrik malzemeye bir elektrik alanı uygulandığında, dipoller uygulanan elektrik alanın yönü boyunca yer değiştirir ve elektrik alanı kaldırıldığında içeride net polarizasyon (P_r) kalarak başlangıç durumuna dönemez.



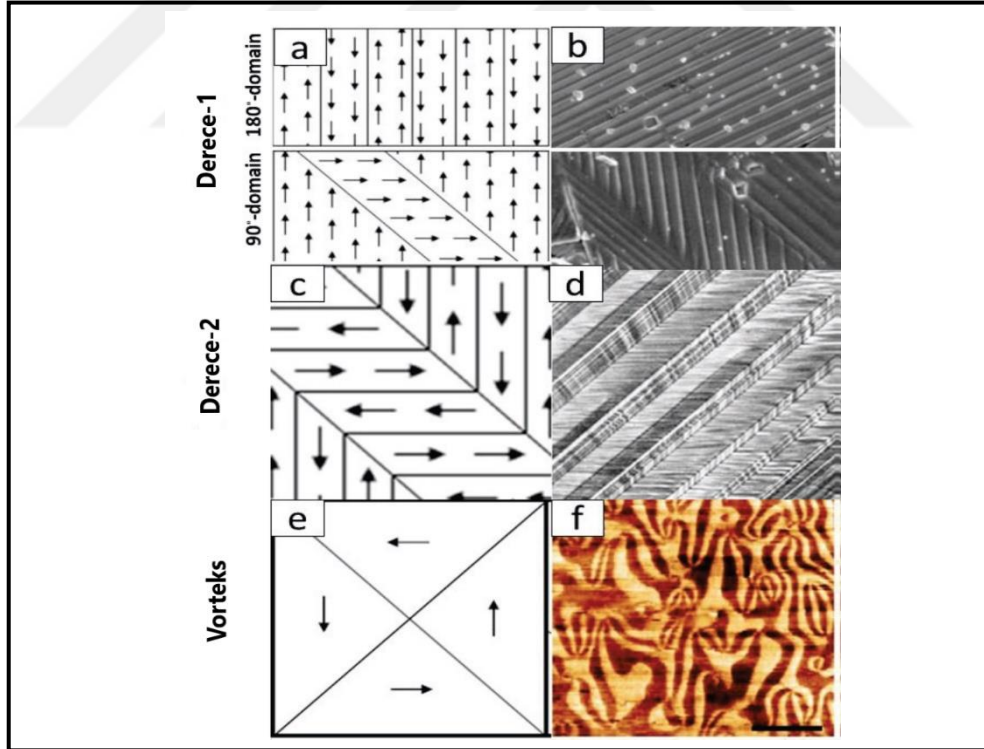
Şekil 2.9: Normal bir ferroelektrikte domain duvarı geçişinin şematik diyagramları.

Olası domain duvarlarının türleri, bir ferroelektriğin kristal yapısına bağlıdır. Örneğin ortorombik bir kristal 60° , 90° , 120° ve 180° domain duvarları üretebilir ve rombohedral kristal $70,5^\circ$, $109,5^\circ$ ve 180° domain duvarlarına sahip olabilir. Bir tetragonal perovskit seramiği **Şekil 2.10**'daki gibi yalnızca iki olası domain duvar tipini sergileyebilir; 90° ve 180° ve dolayısıyla iki tür polarizasyon değişim mekanizması mümkündür [25]. 180° 'lik bir duvarın domain değiştirmesi, 90° 'lik bir duvarından daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Öte yandan, 180° domain duvarları daha yüksek iç gerilime ve daha düşük domain duvar hareketine sahipken, 90° domain duvar hareketi gelişmiş elektromekanik gerinim ve piezoelektrik katsayılarına neden olmaktadır.



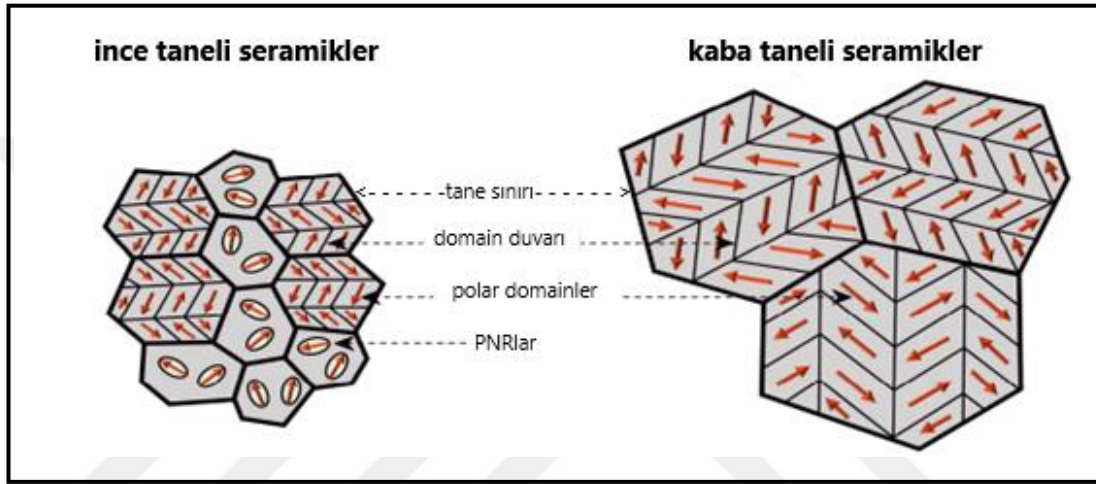
Şekil 2.10: Tetragonal kristal sistemde iki tür domain duvarı: 180° ve 90°.

Domainler genellikle numunenin minimum toplam iç enerjisini sağlayacak, yani mekanik, elektrik ve arayüzey enerjisini en aza indirecek şekilde düzenlenmektedir. Ferroelektrik domainlerin enerji minimizasyon durumları, Şekil 2.11'deki gibi 1. ve 2. derece plakaları ve vorteks yapıları gibi bazı farklı modellerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [25].



Şekil 2.11: Bazı ferroelektrik domainlerin şematik gösterimleri (solda) ve gerçek görüntüleri (sağda): a) derece-1 plaka 90° ve 180° domain desenleri b) KNN seramikleri, c) derece-2 plaka d) BaTiO₃'teki domain modeli, e) vorteks domain modeli f) *h*-Lu_{0.6}Sc_{0.4}FeO₃ PFM görüntüsü.

Kristal simetrisinin yanı sıra domain yapısını önemli ölçüde etkileyen en önemli parametrelerden biri de tane boyutudur. Tane sınırı sayısı arttıkça yani taneler küçüldükçe iç gerilme enerjisi artacak dolayısıyla domain yapısı bu etkiye göre şekillenecektir. Tane boyutu arttıkça iç gerilme enerjisi azalacağından minimum enerji konfigürasyonunu sağlayacak domain yapıları 90° ve daha karmaşık domainlerin (örneğin, sıra-2 tipi alanlar) oluşumuna meyillidir. **Şekil 2.12**'de ergodik relaksör fazdaki seramiğin küçük tane boyutuna ve polar-nano-bölgelere (PNR) sahip olduğu görülmektedir [26].



Şekil 2.12: İnce taneli NBT-xST seramiklerinde kaba taneli ve polar nano bölgelerde (PNR) uzun menzilli polar alanlar.

2.4.3. Relaksör Ferroelektrikler

Relaksör ferroelektrikler, ferroelektrik malzemeler ile karşılaştırıldığında dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerdeki anormal davranışları nedeniyle ayrı bir malzeme sınıfı olarak kabul edilmektedir. Normal ferroelektrik (FE) malzemeler geniş ve uzun menzilli düzenli ferroelektrik domain yapılarına sahiptir. Ferroelektrik malzemedeki domainlerin birbirleriyle etkileşiminin daha zayıf olduğu nano boyutlu kutup bölgeleri mevcutsa bu malzemeye relaksör ferroelektrik (RFE) malzeme denmektedir. İlk olarak Smolenskii tarafından PMN'de kendi deyimiyile "yaygın faz geçişli ferroelektrikler" bulunduğu yerde keşfedilmiştir.

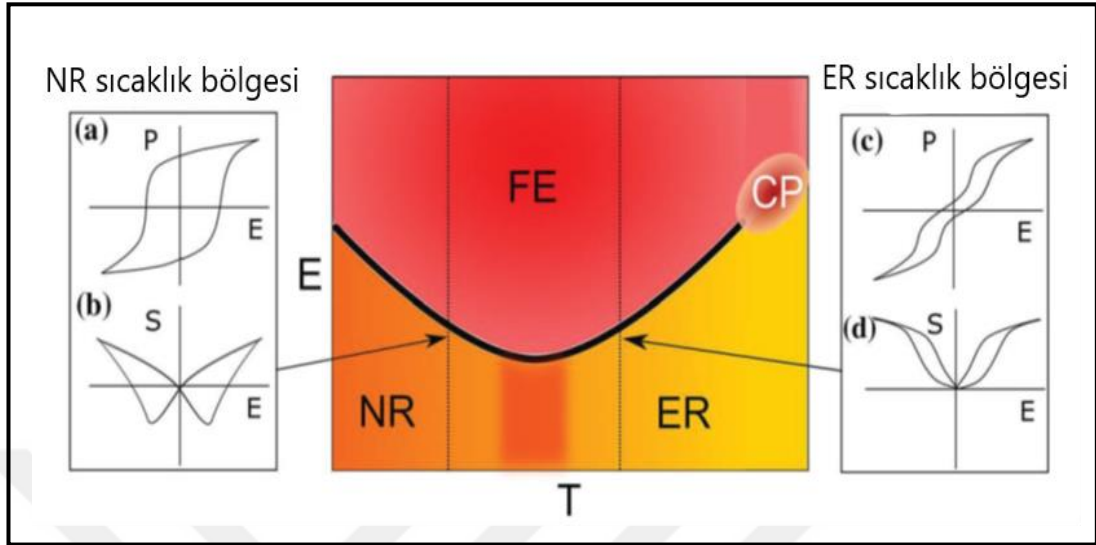
Cross'un çalışmalarına göre relaksör ferroelektrikler normal ferroelektriklerden üç özellikle ayrılmaktadır;

- 1- Relaksörlerin dielektrik tepkisi dağımıdır ve frekansa bağlıdır. Geçirgenlik zirvesinin sıcaklığı, frekanstaki artışla daha düşük değere kaymaktadır ve geçirgenliğin sanal kısmında güçlü bir dağılım görülmektedir.
- 2- Ferroelektrik histerezis tepkisi sıcaklığın artmasıyla yavaşça azalma göstermektedir. Birinci dereceden faz geçişli ferroelektriklerin aksine sıcaklık arttıkça kendiliğinden polarizasyon kademeli olarak azalmakta ve histerezis davranış zayıflamaktadır.
- 3- Relaksörler düşük sıcaklıklarda optik anizotropi veya X-ışını hattı bölünmesine dair bir kanıt göstermemektedir. Diğer bir deyişle sıcaklık daha düşük değerlerdeyken belirgin bir makroskobik yapısal faz geçişi gözlenmemektedir [18], [19], [25].

Relaksör ferroelektrikler bazı özel polar nano bölgelere (PNR) sahiptir. Nanometre ölçeğinde olan PNR'lar polar olmayan bölgelerden farklı olarak spontane polarizasyona sahiptir. Bu bölgelerin büyümesi ve birbirine bağlanmasıyla da nano domainler meydana gelmektedir [20]. Elektrik alanının uygulanmasıyla geri dönüşümsüz olarak normal ferroelektrik domainlere dönüşebilen polar nano bölgelere sahip malzemelere, ergodik olmayan relaksör (NR) malzemeler adı verilmektedir. Polar nano bölgeler bir elektrik alanının uygulanmasıyla normal ferroelektrik domainlere dönüşüyor ve elektrik alanı kaldırıldığında geri dönüşümlü olarak başlangıç durumuna dönüyorsa, bu tür polar nano bölgelere sahip olan malzemelere ergodik relaksör (ER) malzemeler adı verilmektedir. Ayrıca bir NR malzemesi sıcaklık arttıkça ER fazına dönüşebilmektedir. Bu NR'den ER fazına geçişin gerçekleştiği sıcaklık, depolarizasyon sıcaklığı (Td) olarak tanımlanmaktadır.

Bir relaksör malzemenin NR, ER ve FE fazlarının hem sıcaklığa hem de elektrik alanına bağlı faz diyagramı **Şekil 2.13**'te gösterilmiştir; burada siyah çizgi, relaksör fazdan FE fazına geçişi temsil etmektedir. Bu çizgi kritik bir noktadan (CP) sonra kaybolmaktadır. NR ve ER fazlarına karşılık gelen polarizasyon-elektrik alanı (P-E) ve gerinim-elektrik alanı (S-E) döngüleri bu şekilde şematik olarak gösterilmektedir. Gerçekte, bir NR ve normal bir FE malzemesinin P-E ve S-E döngüleri ayırt edilemez, ancak normal bir FE ve bir NR malzemesi arasındaki fark, dielektrik sabitinin frekansa bağımlılığı incelenerek anlaşılabilir, çünkü relaksör ferroelektrik malzemeler termal olarak aktive edilen polarizasyon mekanizmalarının yanı sıra rezonans polarizasyonu gibi frekansa bağlı olarak farklı polarizasyon mekanizmalarına da sahiptir. Öte

yandan, bir ER malzemesinin özelliği, negatif gerinimin ve sıkışmış P-E döngülerinin olmamasıdır [25].



Şekil 2.13: Bir relaksör malzemenin NR, ER ve FE fazlarının sıcaklığa ve elektrik alanına bağlı faz diyagramı.

2.4.4. PMN-PT İkili Sistemi

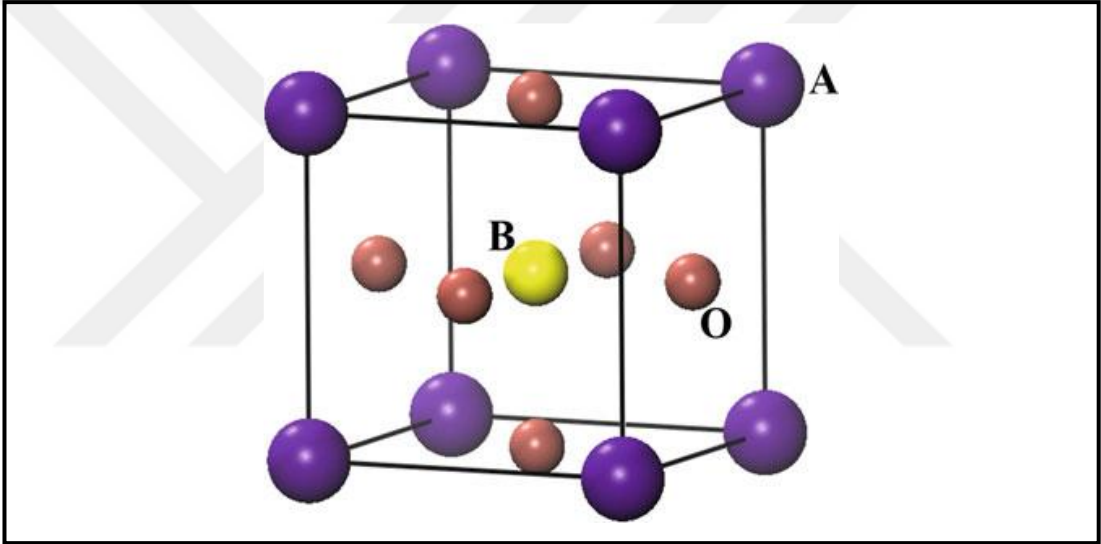
Kurşun magnezyum niyobat $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ relaksör ferroelektrik ve perovskit yapıya sahip bir malzemedir. PMN katkılı seramikler yüksek dielektrik sabiti özelliklerinden dolayı günümüze kadar kapasitörlerde kullanılmışlardır. Ancak PMN'nin Curie sıcaklığı $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında olması kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır ve bu nedenle normal ferroelektrik özellik gösteren ve Curie sıcaklığı yüksek ($\sim 490\text{ }^{\circ}\text{C}$) olan PT ilavesiyle PMN'nin faz değişimi sıcaklığı değişerek yüksek değerlere çıkmakta, kullanım alanı genişlemektedir [21].

PMN'ye %28 molün üstünde PT ilavesi yapıldığında sistem ferroelektrik yapıya dönüşmekte ve T_c değeri $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstüne çıkmaktadır [22].

Şekil 2.14 kimyasal formülü ABO_3 olan şematik diyagram perovskit malzemenin kristal yapısını göstermektedir. B-bölgesi katyonunun titreşim denge konumu, oksijen oktahedronunun merkezine göre kaydığı zaman elektrik dipol momenti üretilmektedir ve bunun harici elektrik alana tepkisi, perovskit tipi ferroelektrik malzemelerin kutuplanma işlemidir.

Bu kristal yapı, her bir eşdeğer kafes pozisyonundaki iyonların benzer yarıçapa ve benzer özelliklere sahip diğer iyonlarla değiştirilmesine imkân vererek perovskite yapıdaki malzeme türlerini zenginleştirmektedir.

A veya B konumunda birden fazla katyon türü varsa buna bileşik perovskit yapı denmektedir. PMN-PT kristal yapısında B-bölgesi kompleks durumundadır. A bölgesi Pb^{2+} iyonu tarafından, B bölgesi Mg^{2+} , Nb^{5+} veya Ti^{4+} iyonları tarafından konumlandırılmaktadır. PMN-PT, relaksör ferroelektrik PMN ve normal ferroelektrik PT'nin perovskit yapısından oluşan karmaşık bir katı çözelti sistemi olarak kabul edilmektedir. İki bileşimin kristal yapıları benzer olduğundan PMN ve PT birbirleriyle her oranda çözünebilmektedir [6].



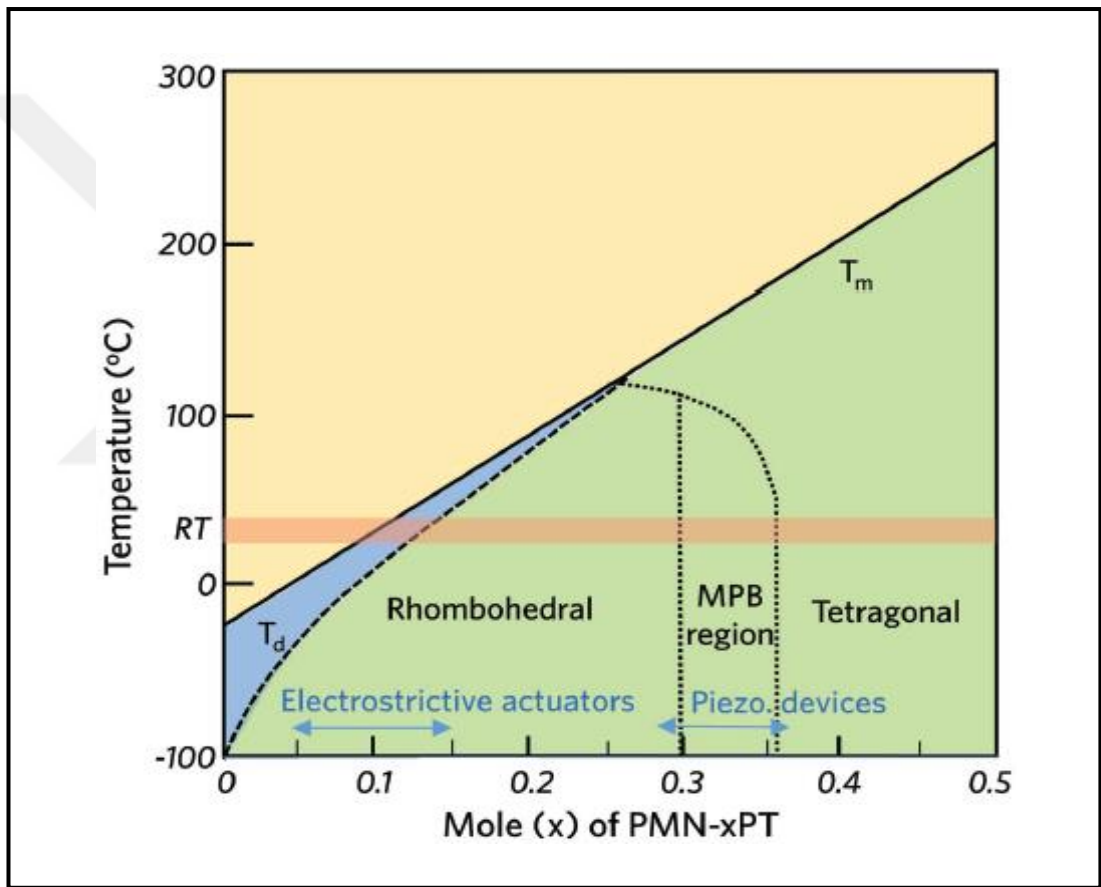
Şekil 2.14: Kimyasal formülü ABO_3 olan perovskit malzemenin kristal yapısı.

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi PT bileşim içeriği arttıkça, PMN-PT'nin kristal yapısı rombohedral ferroelektrik fazdan (R) tetragonal ferroelektrik faza (T) bir faz geçişi sergilemektedir [6].

Belirli bir bileşim bölgesinde, PMN-PT sistemindeki rombohedral ve tetragonal ferroelektrik fazlar bir arada bulunmaktadır. Bu bölge morfortropik faz sınırı (MFS) olarak adlandırılmakta ve kristal bu bölgede optimum piezoelektrik özelliklere sahiptir. MFS bölgeleri, yüksek piezoelektrik sabiti ve dielektrik sabiti gibi mükemmel özellikler göstermektedir. Burada, tetragonal fazda $\langle 100 \rangle$ altı olası domain durumu, rombohedral fazda $\langle 111 \rangle$ 8 olası domain durumu, toplamda maksimum 14 olası

domain durumu vardır. MFS bileşimi etrafında bir arada bulunan tüm bu etki alanı durum olasılıklarının toplamı, mükemmel ferroelektrik, piezoelektrik, piroelektrik özellikler sağlamaktadır [20].

Genel olarak oda sıcaklığında, PMN-xPT malzeme sisteminin MFS'nın $x = 0,30-0,35$ arasında olduğu bilinmektedir. PMN-PT katı çözelti malzemelerinin yapısı ve özellikleri, bileşimleri ile ilgili olduğundan yüksek piezoelektrik, ferroelektrik ve piroelektrik özelliklere ve spesifik yapılara sahip PMN-PT fonksiyonel malzemeleri, kompozisyon ayarlaması ile elde edilebilmektedir [6].



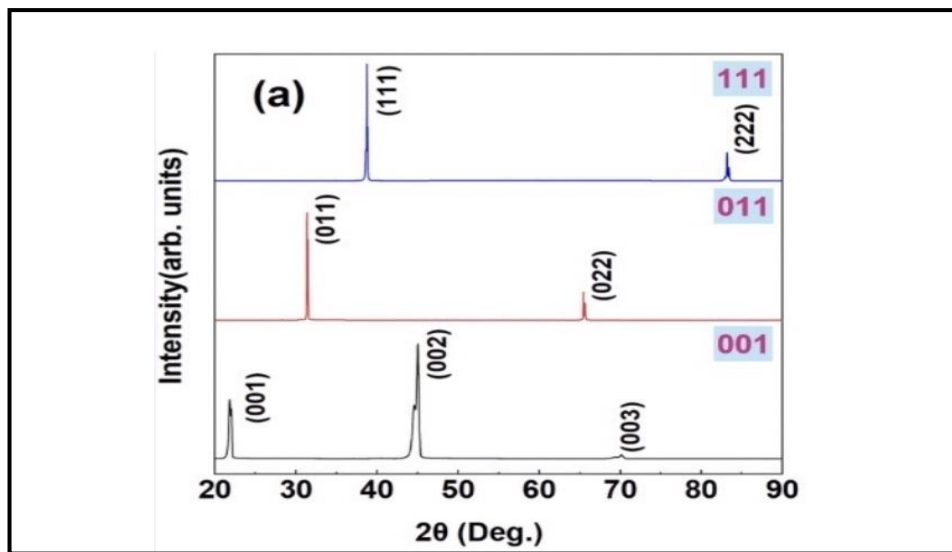
Şekil 2.15: PMN-PT faz diyagramı.

2.4.5. Kristal Yapısındaki Büyütme Yönü Farklılıkları

Ferroelektrik malzemelerde üstün özellikler elde etmek amacıyla, katkılama, kristal yapıyı ve tane boyutunu değiştirme gibi farklı yöntemler denenmiştir ancak bu yöntemlerin malzeme özelliklerini iyileştirmede birçok avantajı olmasına rağmen, oksijen boşlukları gibi yeni kusurlar ortaya çıkarabilmekte veya yer alan malzemenin kristal yapısını değiştirebilmektedir. Bu dezavantajlar, faz yapısı değişikliğinin etkisini zayıflatabilir ve domain yapısının özellikleri üzerindeki etkisini anlamamızı engelleyebilmektedir.

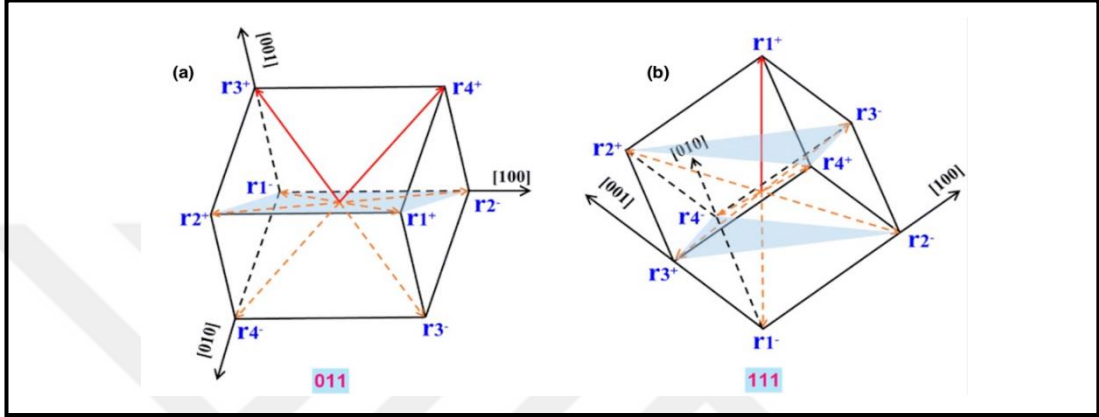
Farklı kristal yönelimleri, kendiliğinden polarizasyon ve elektrik alan yönü arasındaki açıyı ayarlayarak belirli fiziksel özelliklerin elde edilmesine yardımcı olabilmektedir. Bu yöntem, faz yapısındaki ve domainlerdeki değişikliklerin makroskobik performans üzerindeki etkisini anlamamızı sağlamaktadır.

PMN – PT'nin çeşitli yönelimlere sahip üç tipik $\theta - 2\theta$ XRD modeli, **Şekil 2.16**'da gösterilmektedir. Tüm (001), (011) ve (111) oryantasyonlu PMN-PT numuneleri mükemmel kristal kalitesi sergilemektedir. (001), (011) ve (111) ($l = 1, 2$ veya 3) tepe noktalarında net bölünmeler gözlenir; bu, numunelerin bir birincil rombohedral fazdan ve tetragonal fazın küçük bir bölümünden oluştuğunu göstermektedir. Böylece, PMN-PT'nin oda sıcaklığında stabilize edilmiş polarizasyon durumu, [111] boyunca sekiz spontane polarizasyon yönü ile ifade edilebilmektedir [27].



Şekil 2.16: PMN-PT tek kristallerinin XRD desenleri.

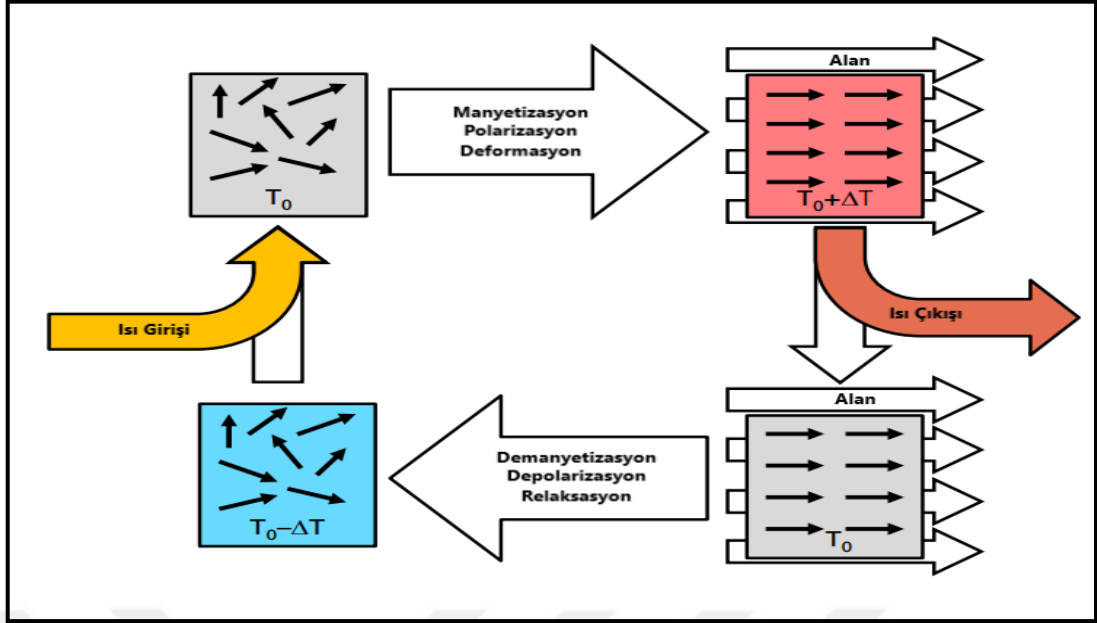
Şekil 2.17’de çeşitli tek kristal oryantasyonlarına sahip birim hücrenin şematik diyagramları görülmektedir. Tüm rombohedral kristallerin dipolleri, olası sekiz eşdeğer $[111]$ yönü boyunca bir simetri dağılımına sahiptir. Bu model, yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm çizgiler, polarize olmayan durumdaki polarizasyon yönünü göstermekte ve kırmızı düz çizgiler, pozitif polarize durumdaki polarizasyon yönünü göstermektedir [27].



Şekil 2.17: (011) ve (111) oryantasyonlu PMN-PT'de kendiliğinden polarizasyonların ve kutuplanma yönünün şematik diyagramları.

2.5. Kalorik Etki

Katı hal soğutma, kalorik etkilere dayanan son yılların büyük ilgi gören konusu olmuştur [28]. Kalorik etki, kendisine uygulanan harici alanın değişimine bağlı olarak katı haldeki malzemenin verdiği tepki olarak bilinmektedir. Bu tepki malzeme özelliklerine ve uygulanan alanın doğasına göre değişim göstermektedir. Manyetik, elektriksel veya mekanik etki ile sıcaklık veya entropide değişime neden olmaktadır. Kalorik malzemeler, Şekil 2.18’de gibi ilgili etkiye maruz kaldıklarında güçlü, geri dönüştürülebilir bir ısı reaksiyonu göstermekte ve bu etki ortadan kaldırıldığında tekrar soğumaktadır. Bu etki bir soğutma devresi oluşturmak için kullanılabilir. Isıtılan malzeme üretilen ısıyı dağıtmak için bir soğutucuya bağlanmakta ve başlangıç sıcaklığına ulaşana kadar ısıyı emmektedir [31].



Şekil 2.18: Kalorik döngü.

Şekil 2.18'e göre, manyetizasyon / polarizasyon / deformasyon esnasında ilgili alan uygulandığında kalorik malzeme T_0 başlangıç sıcaklığından $T_0 + \Delta T$ 'ye kadar ısınır; ısı çıkışı esnasında kalorik malzeme bir ısı emiciye bağlanır, böylece ortaya çıkan ısı dağıtılabılır. Kalorik malzeme T_0 başlangıç sıcaklığına kadar soğur; demanyetizasyon / depolarizasyon / relaksasyon esnasında, alan kaldırıldıktan sonra kalorik malzeme soğur ve döngünün başlangıcına göre daha düşük bir sıcaklıkta ($T_0 - \Delta T$) olur. Isı girişi esnasında kalorik malzeme soğutulacak sisteme bağlanır ve T_0 başlangıç sıcaklığına ulaşılana kadar ısıyı emer. Termal değişiklikler, adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT), izotermal entropi değişimi (ΔS) ve izotermal ısı (Q) olarak ölçülmektedir. Alan büyüklüğü artırıldığı zaman geleneksel kalorik malzemeler $\Delta T > 0$, $\Delta S < 0$ ve $Q < 0$ iken ters kalorik malzemeler $\Delta T < 0$, $\Delta S > 0$ ve $Q > 0$ şeklindedir. Kalorik etkiler, manyetik alan (H), elektrik alan (E) ve stres alanındaki (σ) değişikliklerle yönlendirilen manyetokalorik (MK), elektrokalerik (EK) ve mekanokalorik (mK) olarak sınıflandırılmaktadır [29], [30].

Adyabatik bir uyarın etkisinde, herhangi bir malzeme tersinir bir sıcaklık değişimi gösterebilmektedir. Ancak, kalorik etkiler ferroik malzemelerde, faz geçişlerindeki büyük ve tersinir entropi değişiklikleri ile karakterize edilmektedir. Potansiyel soğutucu olarak kabul edilen tüm malzemeler, bir tür düzenin manipüle edildiğini belirtmek için "ferroik" olarak adlandırılmaktadır [32].

Geleneksel kalorik malzemelerde, sıfır alan sıra parametresi küçük veya sıfır olan bir yüksek sıcaklık durumuyla, büyük olan bir düşük sıcaklık durumu arasındaki faz geçişlerinin yakınında büyük termal değişiklikler elde edilmektedir. Örneğin, geleneksel ferroelektrik malzemelerde Curie sıcaklıklarının yakınında büyük EK etkileri gözlemlenir. Bunun üzerinde malzemeler, ilgili uzun menzilli dipolar sıralama olmadan paraelektrik hale gelmektedir. Bu tür tersinir faz geçişleri sırasında, ferroik malzeme düzenli (düşük entropi) durumdan, ilişkili bir termal değişimle birlikte düzensiz (yüksek entropi) duruma geçmektedir.

Katı-katı faz geçişleri gösteren ferroik perovskit oksitlerde kalorik etkiler yaygındır. Bu geçişlerde birden fazla faz aynı serbest enerjilerle dengede bir arada bulunabilmekte ve bu da sistemin sıfır enerji engellerini aşarak dönüşmesine imkân sağlamaktadır.

Perovskit kristallerinde faz geçişlerinin yakınında büyük termal değişiklikler, büyük kalorik etkilere yol açan dış alanlar kullanılarak tetiklenebilmektedir. Ferroik perovskitlerin faz geçişlerindeki artan kalorik etkiler, kafes titreşimlerinden (fononlar), elektronik uyarılmalardan, manyetik veya dipolar sıralamadan kaynaklanan büyük entropi değişikliklerinden kaynaklanmaktadır. Ferroik perovskitlerdeki yapısal faz dönüşümleri FE oksitler için dipolar alanlar gibi anizotropik varlıkların oluşumu nedeniyle simetrisinin bozulmasına neden olmaktadır. Faz geçişlerinde sistem, büyük entropi değişikliğiyle düzensiz durumdan düzenli duruma dönüşmektedir. Soğutma teknolojilerinde perovskitlerdeki faz geçişleri yoluyla soğutma ortamının entropisinin kontrol edilmesi çok önemli olmakla birlikte, faz geçişinin sıcaklığının değiştirilmesi aynı zamanda soğutma ortamının termal iletkenliğinin ve çalışma sıcaklığının belirlenmesi için de gereklidir [30].

2.6. Elektroklorik Etki

2.6.1. Elektroklorik Etkinin Tarihi

Elektroklorik etki (EKE) tarihte ilk olarak P. Kobeko tarafından gözlenmiş ve 1930 yılında Kurtschatov tarafından Rochelle tuzu kristallerinde çalışılmıştır. 1943 yılında Hautzenlaub tarafından nicel olarak ölçülmüş ve 1950 yılında potasyum dihidrojen fosfat (KDP) üzerinde etkisi keşfedilmiştir. Ancak sıcaklık farkı değeri küçük

olduğundan dolayı ($\Delta T < 1$ K) elektrokalorik soğutma uygulamalarında değerlendirilmemiştir. Rochelle tuzunda yapılan ilk kantitatif ölçümlerden biri 1963 yılında Gordon Wiseman ve Juergen Kuebler tarafından 0,003 °C'lik ΔT_{ad} ile raporlanmıştır. 1981'de Bruce Tuttle ve David Payne, kurşun zirkonat bazlı seramikte çok daha büyük 2,5 °C'lik ΔT etkisi bildirmişlerdir [32].

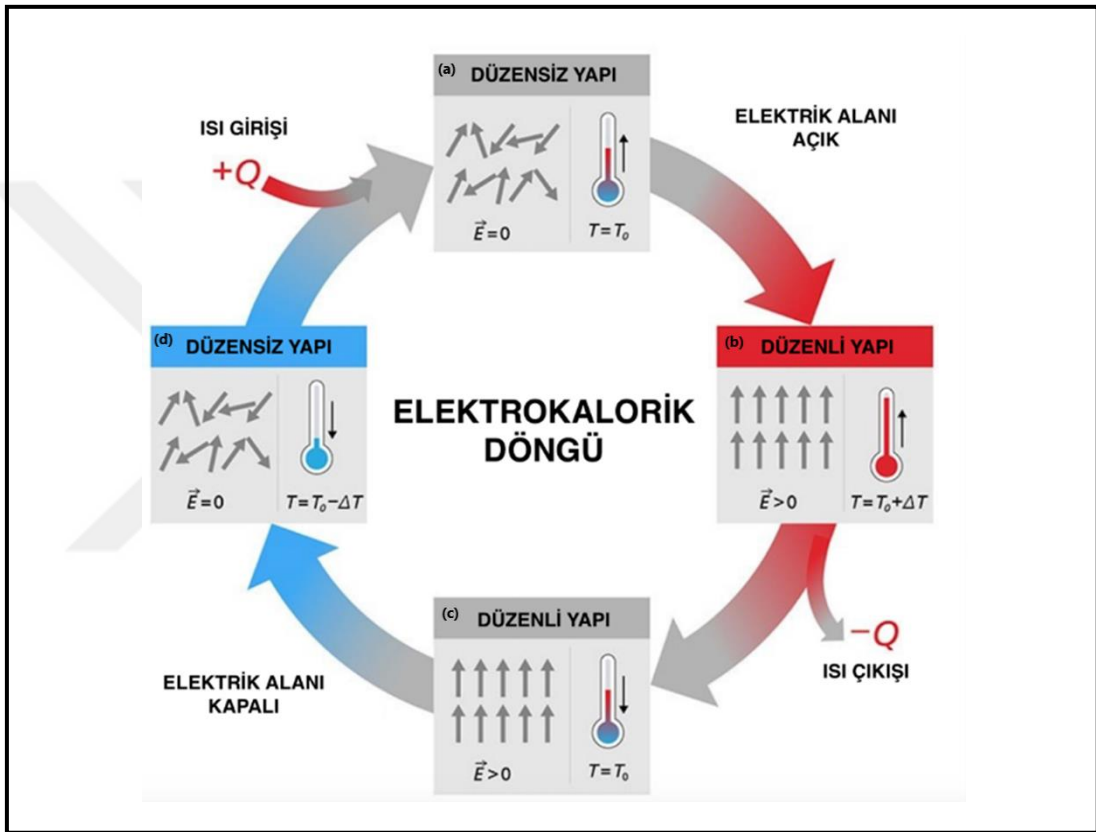
Büyük elektrokalorik etki, polarizasyon değişimiyle ilişkili büyük bir entropi değişimi gerektirir ve dielektrik malzemeler, büyük polarizasyon değişimi üretebilmelidir. Bu gereksinimler, büyük bir elektrokalorik etki elde etmek amacıyla, ferroelektrik malzemelerin kullanılmasının ve malzemenin büyük bir polarizasyon değişiminin elde edilebildiği ferroelektrik (F)- paraelektrik (P) geçişinin üzerindeki sıcaklıklarda çalıştırılmasının avantajlı olduğunu göstermektedir. Mischenko ve ark. 2006 yılında F-P faz geçişine (2228 °C) yakın ve üzerindeki sıcaklıklarda, PZT ince filmlerinde 128 °C'lik ΔT elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmaları, oksit ve polimer ince filmlerde yapılan çalışmalar izlemiştir [33].

2.6.2. Elektrokalorik Etkinin Mekanizması

Bir dielektrik malzemeye elektrik alanı uygulandığı zaman, polarizasyonda bir değişiklik ve dolayısıyla malzemenin entropisinde ve sıcaklığında bir değişiklik meydana gelmektedir. Böyle bir elektrik alanı kaynaklı sıcaklık ve entropi değişikliği, elektrokalorik etki (EKE) olarak bilinmektedir. Elektrokalorik etki ilgi duyulan bir konudur çünkü çip üzerinde soğutma ve sensörler, elektronik cihazlar ve tıbbi numuneler için sıcaklık düzenlemeleri gibi geniş bir uygulama alanı için katı hal soğutma cihazlarını gerçekleştirmek için çok etkili bir araç sağlayabilmektedir [33]. Elektrokalorik etki tersinir bir olgudur ve elektriksel alanın değişmesiyle elektrokalorik malzemenin ısınmasına veya soğumasına neden olmaktadır. Termodinamik olarak piroelektrik etkinin tersidir ve dolayısıyla polar kristalli malzemelerin bir özelliğidir [34].

Şekil 2.19'da elektrokalorik döngü görülmektedir. Burada, ideal soğutma döngüsünü oluşturan izotermal ve adyabatik işlemler gerçekleşmektedir; başlangıç durumunda (a) elektrokalorik malzeme ortam koşullarındadır ve elektrik alanı uygulanmaz, sistem düzensizdir. Elektrik alan uygulandığı zaman (b) elektrokalorik malzeme polarizasyon sergileyerek düzenli bir duruma geçmektedir. Bu noktada, entropi azalmakta ve bu

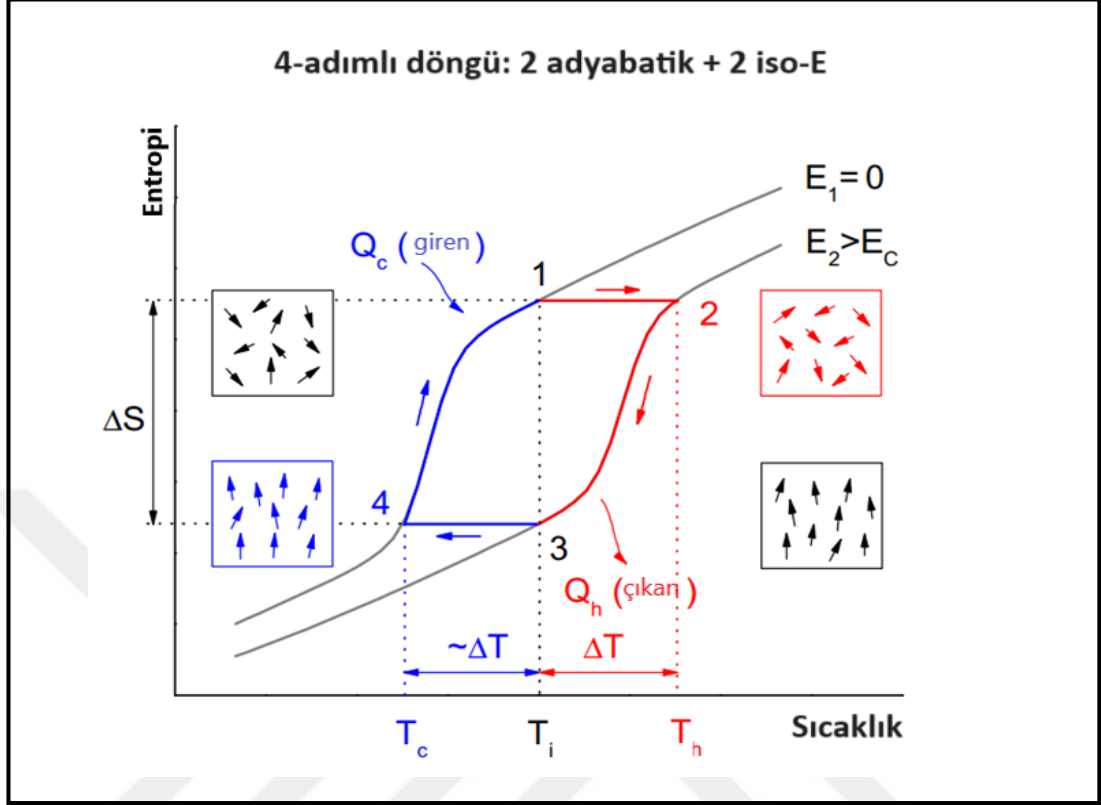
süreç adyabatik olduğundan dolayı sistem sıcaklığı artmaktadır. Daha sonra (c)'deki ısı, bir soğutucu aracılığıyla ortama aktarılmaktadır ve elektrokalorik malzeme elektrik alanı altında polarizasyon durumunu korurken sistem sıcaklığı düşmektedir. (d) durumundan sonra, yük cihazı sisteme bağlandığında elektrik alanı ortadan kaldırılmaktadır. Elektrokalorik malzeme düzenli durumdan düzensiz duruma geçerek ilk haline dönmekte ve bu da yükteki ısıyı emmektedir. Tüm süreç tekrarlandığı zaman yükün sıcaklığı azalmaya devam edecektir [29], [35], [36].



Şekil 2.19: Elektrokalorik etki soğutma işlemi şematik gösterimi.

Şekil 2.20'de elektrokalorik döngünün entropi ve sıcaklık grafiği gösterilmektedir. 1 numaralı noktada sıfır alan ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinin hemen üzerindeki T_i'de, elektrokalorik malzemeye hızlı şekilde E₂ (> kritik E_c) elektrik alanı uygulanmaktadır. Burada sıcaklık T_h'ye yükselirken elektrik dipolleri henüz hizalanmamışlardır. Elektrik dipolleri, 2 ve 3 aralığında hizalanırken, ısı bir termal alıcıya salınmaktadır. 3 numaralı noktada (T_i'de) elektrik alanı hızla geri çekilmekte ve malzeme (4'te) T_c'ye kadar soğutulmaktadır. 4'ten 1'e kadar ise elektrokalorik malzeme kendi entropisini artırırken ısı aldığı bir yüke temas ettirilmektedir. Bu

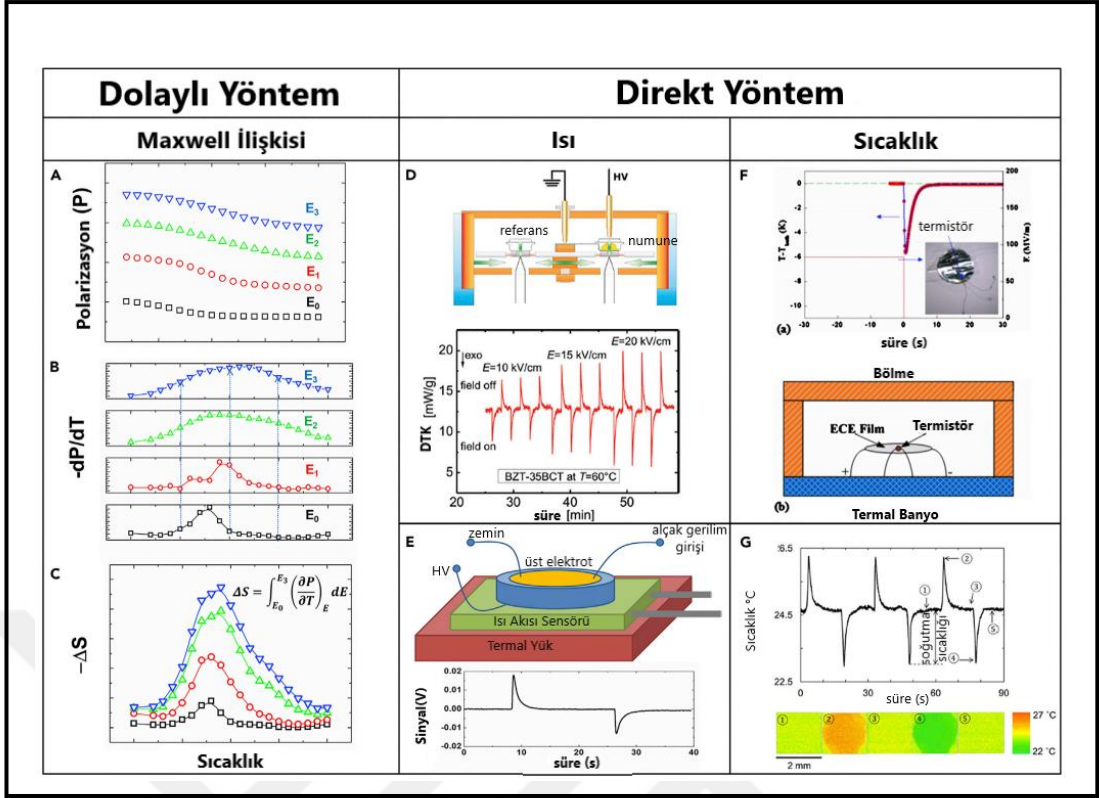
şekildeki mavi ve kırmızı renkler döngünün soğuk ve sıcak kısımlarını göstermektedir [34].



Şekil 2.20: Elektrokalorik etki soğutma işlemi şematik gösterimi.

2.6.3. Elektrokalorik Etkinin Ölçüm Yöntemleri

Elektrokalorik etki genel olarak iki yöntemle ölçülmektedir; bunlardan biri dolaylı ölçüm olarak bilinen polarizasyondan çıkarım yapılan yöntem ve doğrudan ölçüm olarak bilinen termal türetilmiş yöntemdir. Şekil 2.21’de iki yöntemle ilgili detaylı gösterimler bulunmaktadır. Doğrudan ölçümde ΔT , diferansiyel taramalı kalorimetriden (DTK) elde edilmektedir. Dolaylı ölçümde ise Maxwell denklemleri ve ferroelektrik histerezis döngüleri (P-E) kullanılarak hesaplanmaktadır [35], [37].



Şekil 2.21: Elektrokalorik Etkinin Mevcut Ölçüm Yöntemlerinin Kategorisi (A–C) Maxwell ilişkisini kullanan polarizasyondan çıkarım yöntemi (dolaylı yöntem), burada $E_0 < E_1 < E_2 < E_3$. (A) Sıcaklığa bağlı polarizasyon çizilmiştir; buradan (B) sıcaklığa göre polarizasyonun türevi çizilebilir. (C) Entropi değişimi ΔS (D ve E) Değiştirilmiş bir DTK (D) ve yerinde kalibrasyon yöntemi (E) kullanılarak EKE'nin tipik ısı akışı ölçümü. (F ve G) Termistör (F) ve kızılötesi kamera (G) aracılığıyla EKE'nin tipik sıcaklık ölçümü.

2.6.3.1. Dolaylı Ölçüm Yöntemi

Dolaylı ölçümlerin çoğu Maxwell ilişkisine dayanmaktadır. Dolaylı ölçüm, ilk olarak 1968'de Thacher tarafından önerilmiştir. Daha sonra Mischenko ve ark. tarafından PZT'nin ince filmlerinin analizinde kullanılmıştır. Bu yöntemin popüler olmasının temel nedeni, ince filmlerin çok küçük kalorik etkileri nedeniyle doğrudan ölçülmesinin zor olmasıdır. Elektrokalorik sıcaklık değişimini, dolaylı olarak hesaplamak için sabit elektrik alanı altında sıcaklığa bağlı elektriksel polarizasyon değişimi gereklidir. Sayısal yöntem ve polinom uyum yöntemi olarak iki farklı hesaplamının yapılabilmesi için P-T grafiklerinin eğimine ihtiyaç duyulmaktadır. ΔT ve ΔS hesaplamaları için kullanılan aşağıdaki **Denklem (2.7)** ve **Denklem (2.8)**'de, P makroskobik elektriksel polarizasyonu, E_1 (0 kV/cm) ve E_2 sırasıyla başlangıç ve son

dış alanı, ρ seramiğin yoğunluğu, C_p ısı kapasitesi, ΔS entropi değişimi ve ΔT elektrokalik sıcaklık değişimidir [35].

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) E dE \quad (2.7)$$

$$\Delta S = - \frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) E dE \quad (2.8)$$

2.6.3.2. Doğrudan Ölçüm Yöntemi

Genel olarak, kapsamlı bir değer (ısı akışı) veya yoğun değer (sıcaklık) ölçümünü içermektedir. Ticari olarak satılan kalorimetreler (diferansiyel taramalı kalorimetre gibi) ve hızlı ve yüksek doğruluğa sahip sıcaklık sensörleri olduğundan, ölçüm prosedürü basit görünmektedir. Bir elektrik alanı altında elektrokalik ısı akışını doğrudan değerlendirirken diferansiyel taramalı kalorimetre, makul bir zaman ölçeği altında ısı ölçümü için yüksek hassasiyet sağladığından ideal kalorimetre görevi görmektedir [37].

2.6.4. Negatif Elektrokalik Etki

Elektrokalik etki, pozitif ve negatif elektrokalik etkileri içermektedir. Literatürde yapılan daha önceki araştırmalar çoğunlukla pozitif elektrokalik etkiye odaklanmaktadır. Ancak, Baiet ve ark. tarafından, 25°C-145°C aralığında olan morfotropik faz sınırına yakın relaksör $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) katı bileşik çözeltisinde negatif elektrokalik etkisini gözlemlenmesi araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Çünkü, katı hal negatif elektrokalik etkisini pozitif elektrokalik etki ile birleştiren soğutma cihazları, yalnızca pozitif elektrokalik etkiyi kullanan cihazlara kıyasla daha yüksek soğutma verimliliğine sahip olup iyi sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen negatif elektrokalik etki değerleri küçük olsa da bu değerler artırılabilirse soğutma verimliliği önemli ölçüde artacaktır [38].

Relaksörlerin elektrokalik çalışmalara olan ilgisi, ΔT 'nin büyüklüğü, normal ferroelektriklerdekiyle oldukça rekabetçi olmasıdır; çalışma sıcaklığı aralığı geniş

olabilmektedir. Elektriksel ve termal kayıplar küçüktür ve polar fazın dengesiz durumu ve çok sayıda polar fazın bir arada bulunması özellikle kritik bileşim yakınında birden fazla entropi değişikliği kaynağı sağlamaktadır. Polar bir malzemenin toplam entropisi iki kısımda incelenebilir; kutupsal nano bölgeler ve kafes (fononlar, elektronlar vb.).

PMN-PT tek kristallerinin de negatif elektroklorik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Yaklaşık 0,025 K değerinde negatif elektroklorik etki ilk olarak 9 kV/cm'lik elektrik alan altında <011> yönelimli PMN-0.28PT tek kristallerinde 60 °C civarında gözlenmiştir [39]. Pozitif ve negatif elektroklorik etkinin bir arada varlığı daha sonra faz diyagramının farklı fazları boyunca relaksör 0.70 PMN-0.30PT tek kristallerinde ölçülmüştür. Bu çalışmaya göre, negatif elektroklorik etki, elektrik alanının neden olduğu serbest enerji değişiklikleri ile ilişkilidir [40].

2.6.5. Elektroklorik Malzemelerin Özellikleri

Bazı dış uyarılar uygulandığında veya kaldırıldığında adyabatik sıcaklık değişimi veya izotermal entropi değişimi gösteren malzemelere katı hal kalorik malzemeler denmektedir. Bu malzemeler, mevcut buhar çevrimli soğutma teknolojilerinin yerini alma potansiyeline sahip yeni soğutma teknolojileri için son derece önemlidir.

Ferroik geçiş bölgelerinin yakınında yüksek kalorik etkiye sahip olan ferroik malzemeler en kullanışlı kalorik malzemeler olarak bilinmektedir. Ferroklorik malzemeler olarak adlandırılan bu malzemeler, ferroelektrikler, ferromanyetik malzemeler, ferroelastik malzemeler/martensitik şekil hafızalı alaşımlar ve multiferroik malzemeleri içeren geniş bir malzeme ailesidir. Bu malzemeler manyetik alana (manyetoklorik etki), elektrik alana (elektroklorik etki), hidrostatik basınca (baroklorik etki) veya tek eksenli strese (elastoklorik etki) maruz kalır. Kalorili malzemelerin buhar sıkıştırırmalı soğutmayla karşılaştırıldığında ümit verici olduğunu söylemek mümkündür çünkü tüm kalorik etkiler düşük çevresel etki ile yüksek enerji verimliliği sağlar. Manyetoklorik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında malzeme tersinir sıcaklık değişiklikleri meydana gelir. Mekanoklorik malzemelerde bu tersinir termal değişiklikler malzemeye uygulanan gerilim alanından kaynaklanırken, elektroklorik malzemelerdeki bu değişiklikler uygulanan elektrik alanından kaynaklanır.

Elektrokalorik malzemeler polikristal, tek kristal, ince ve kalın seramik film şeklinde üretilmektedir. Bu malzemelerde ince ve kalın polimer filmler de kullanılmaktadır. Elektrokalorik özellikleri karşılaştırıldığında ince ve kalın film formundaki malzemeler yüksek elektrokalorik özelliklerine sahiptir ancak boyutlarının küçük olması nedeniyle uygulamada hacimsel problemlerin olması, elektrokalorik soğutucular için potansiyellerini azaltmaktadır. Tek kristaller mükemmel, hatasız ve oldukça yoğun olarak kabul edilmektedir. Nispeten büyük elektrokalorik etki göstermektedirler. Kurşun içeren malzemeler çok yüksek elektrik alanları altında, kurşunsuz malzemelere göre daha yüksek ΔT değerlerine sahiptir [35].

Elektrokalorik malzemenin verimliliği, elektrik alanı altında sıcaklığının ne kadar değiştiği ile orantılıdır. En büyük ısıtma ve soğutma etkileri, istenen sıcaklıkta kendiliğinden faz geçişine uğrayan malzemelerde bulunacaktır [32].

2.7. Literatürde Yer Alan 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> ve <011> Tek Kristallerin Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları

Tablo 2.1’de literatürde yer alan PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristal numunelerin büyütme yönlerine göre elektrokalorik ölçüm değerleri yer almaktadır [24].

Tablo 2.1: Literatürde yer alan PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin elektrokalorik ölçüm değerleri.

Kompozisyon	Büyütme Yönü	Elektrik Alan (kV/cm)	Sıcaklık (°C)	ΔT_{max} (K) / °C	Kaynak	
PMN-30PT (tek kristal)	<011>	2,5 kV/cm	80 °C	- 0,5 K	[24]	
			10 kV/cm	105 °C		0,4 K (O-T faz geçişi)
				135 °C		0,65 K (T _m civarı)
	<111>	10 kV/cm	105 °C	0,45 K (T-R faz geçişi)		
			135 °C	0,68 K (T _m civarı)		

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

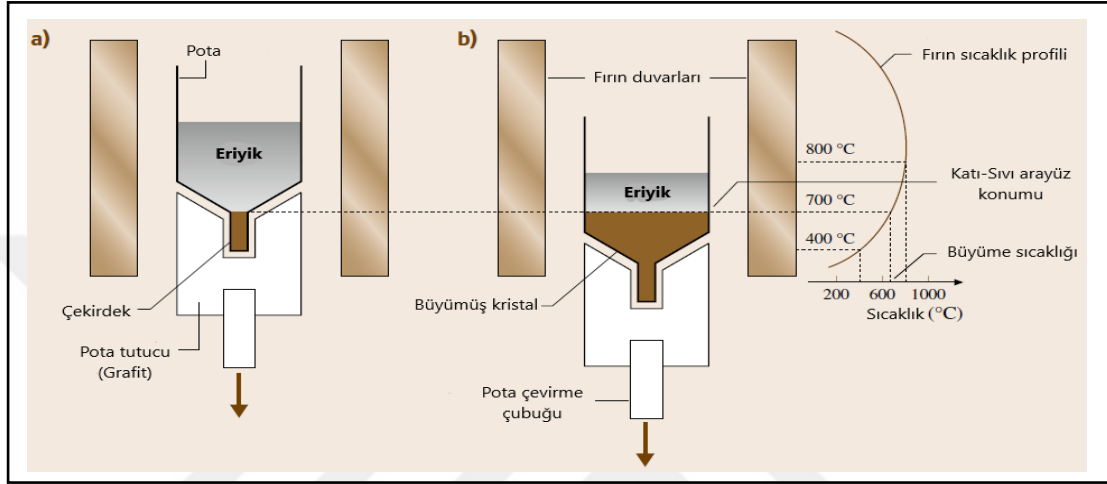
Bu tezin deneysel çalışmalarında, Bridgman metodu ile üretilen farklı doğrultularda büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT kompozisyonuna sahip ferroelektrik tek kristallerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yapısal ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları, elektrokalik ölçüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1. PMN-PT Ferroelektrik Tek Kristallerin Üretimi

Bridgman tekniği (bilinen diğer adıyla Bridgman-Stockbarger) kristal büyütme amacıyla kullanılan eski tekniklerden biridir. Dikey ve yatay konfigürasyonlarda kristal büyütme sağlanmaktadır. Büyütme sistemleri tek veya çok bölgeli fırından oluşmaktadır. Tek bölgeli fırın, en yüksek sıcaklığın merkezde olduğu parabolik bir sıcaklık profiline sahip olduğundan en sıcak bölümün iki yanında sıcaklık gradyanı mevcuttur. Çok bölgeli fırında ise farklı bölgeler arasında belirli sıcaklık gradyanları mevcuttur. Bu teknik, bir eriyiğin fırının sıcak bölgesinden soğuk bölmesine çevrimi ile yönlü katılaşmaya dayanmaktadır. Potanın ucundaki tek kristal çekirdeği ile belirli bir kristalografik oryantasyon boyunca tek kristal büyütülebilmektedir. Bridgman tekniğinde en önemli nokta pota ile fırın arasındaki görelî harekettir.

Başlangıçta, polikristal yüklü pota ve çekirdek, büyütme haznesinin içine yerleştirilmekte ve hazne vakum pompasıyla boşaltılıp asal gaz ile doldurulmaktadır. Fırın sıcaklığı, polikristal yükün erime noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldıktan sonra pota, polikristal yükün erimesi ve çekirdekle temas etmesi için yavaşça sıcak bölgeye çevrilmektedir. Eriyik çekirdek ile temas ettiğinde yeni bir büyüme arayüzü oluşturmak için çekirdeğin bir kısmı tekrar eritilmektedir. Eriyik, potanın döndürülmesi ile oluşan basınçlı ısı taşınımı kullanılarak homojenleştirilmektedir. Homojenleştirme, eriyiği uzun süre erime noktasından daha yüksek sıcaklıklarda bırakarak, doğal taşınım ve difüzyon ile de sağlanmaktadır. Eriyik homojenleştikten sonra çekirdek ucundan soğutularak kristal büyütme işlemi başlatılmaktadır. Pota yavaşça fırının daha soğuk bölümüne çevrilerek büyütme işlemi yapılmaktadır. Pota çevrilirken, potanın altındaki sıcaklık katılaşma sıcaklığının (malzemenin erime noktası) altına düşmekte ve çekirdek-eriyik arayüzünde katılaşma başlamaktadır.

Eriyik, malzemenin erime noktasının altına tamamen çevrildikten sonra, erimiş yükün tamamı katı bir külçeye dönüşmektedir. Eriyik, yönsel olarak tamamen katılaştıktan sonra fırın oda sıcaklığına yavaşça düşürülmektedir. Kristalde mekanik çatlakların önlenmesi için soğutma hızı kontrol edilmektedir. Soğutma hızları malzeme bazında 10–50 °C /h aralığındadır. Kristal büyütme işlemi sonrasında kristal potadan çıkarılarak dilimlenmektedir.



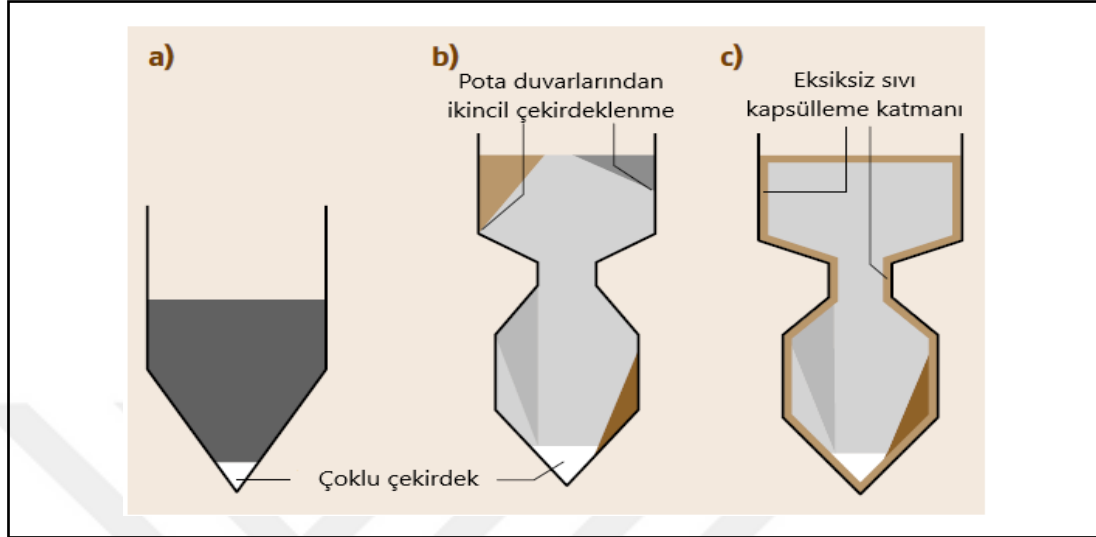
Şekil 3.1: Tek bölge fırında dikey Bridgman kristal büyütme işleminin şematik diyagramı: a) deneyin başlangıcında ve b) kısmen büyütülmüş kristalle.

Geliştirilmekte olan yeni malzemeler için tek kristal çekirdekler mevcut olmadığından dolayı tek kristal çekirdekler özel uçlu potalarda dikey Bridgman yöntemi ile üretilmektedir. Bu iki yöntem ile yapılmaktadır; ilk olarak potanın uç bölgesinde doğal çekirdek seçimi gerçekleştirilerek hızlı büyüyen çekirdek geri kalanları geride bırakmaktadır. Bu yöntem rastgele olduğundan tekrarlanması zordur. Bu nedenle boyun verme işlemi ile tek bir çekirdek yönelimi seçilmektedir.

Bu süreçte, rastgele çekirdeklenen taneler, potanın ana gövdesine yalnızca bir yönü ulaşacak ve külçe haline gelecek şekilde, potadaki boyun verme noktasında bir filtreleme işlemine tabi tutulmaktadır. Pota duvarlarından rastgele ikincil çekirdekler sıklıkla görülür (Şekil 3.2b). Bu nedenle, büyüme sırasında eriyiğin pota duvarına değmesini önlemek için düşük erime noktalı sıvılarla veya karbonla pota kaplamasıyla sıvı enkapsülasyon gerekmektedir.

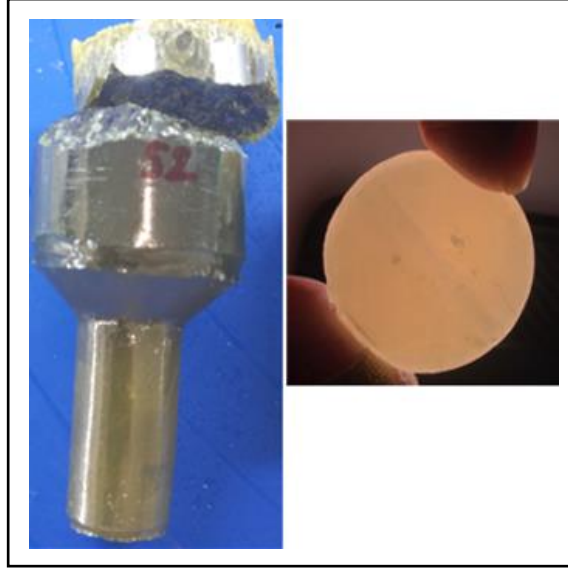
Şekil 3.2c tek kristal çekirdek üretim sürecini sağlamanın en tahmine dayalı yoludur. Başlangıç çekirdek oryantasyonunun rastgele doğası nedeniyle, tek kristal çekirdek

daha sonra X-ışını oryantasyon yöntemi kullanılarak tercih edilen bir kristalografik yön boyunca yönlendirilmektedir. Daha sonra külçe, daha fazla kristal büyütme deneyleri için belirli bir yönelime sahip çekirdek elde etmek için çıkarılmaktadır.



Şekil 3.2: Tek kristal çekirdek üretim süreçleri: a) doğal seçilimle, b) boyun vermeye ve c) boyun verme ve sıvı kapsüllemeyle.

0.70 PMN – 0.30 PT morfortropik faz sınırı bölgesi kompozisyonuna sahip $\langle 011 \rangle$ ve $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda Bridgmann metodu ile büyütülen kristaller, fazla MgO olmayan kompozisyondan yönlü çekirdek kullanılmadan büyütülmüştür. Hareket hızı 15 mm/gün olan fırın sıcaklığı, başlangıçta 1400 °C dereceye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta numunenin erimesi sağlanmıştır. Daha sonra sıcaklık 1385 °C dereceye düşürülmüş ve tek kristaller bu sıcaklıkta platin pota içerisinde büyütülmüştür. Kristal üretim işlemleri, Eskişehir Teknik Üniversite'sinde bulunan ortak çalışma grubumuz Prof. Dr. Aydın Doğan ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir.



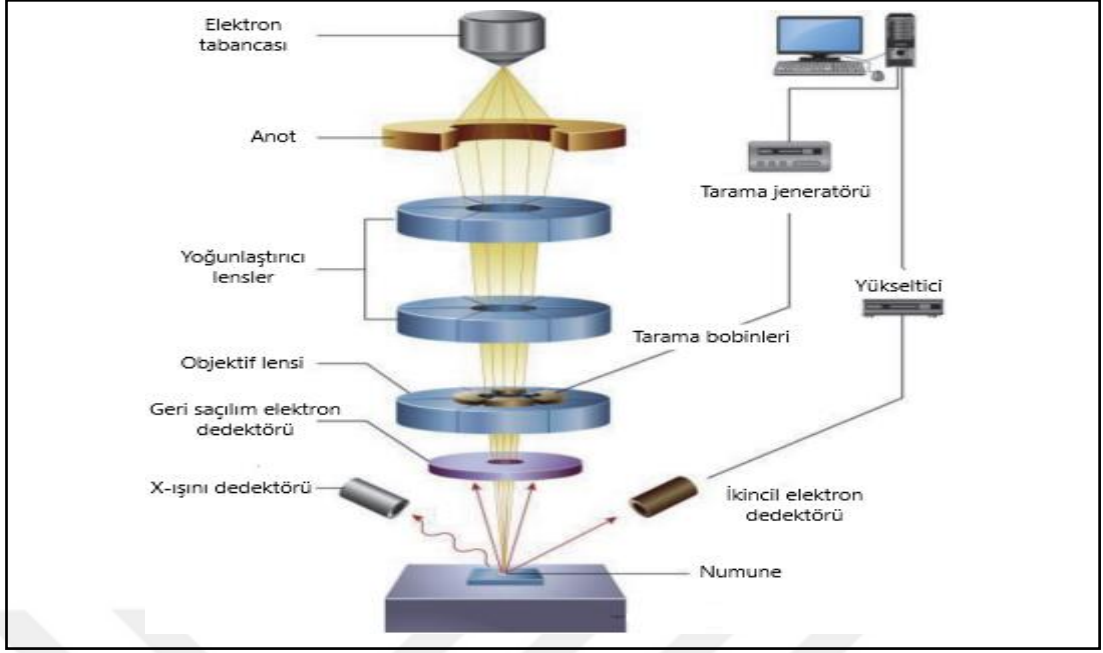
Şekil 3.3: $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş (110) düzleminde kesilmiş kristal.

3.2. Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonlar

Deneysel çalışmaların bu kısmında, taramalı elektron mikroskopisi incelemeleri ile belirli bir alana (cm^2) ve kalınlığa (μm) sahip, altın elektrot ile kaplı polarize ve depolarize numunelerin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri ve polarizasyon-elektrik alan ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Yüksek çözünürlük ve derinlik ile malzemelerin yüzeyini tarayarak mikroskobik yapının incelenmesini sağlayan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) mikroyapısal ve yüzey morfolojisi incelemelerini sağlamaktadır. SEM görüntüsü, vakum ortamında oluşmuş ve elektromanyetik lenslerle inceltilmiş odaklanmış elektron ışın demetinin numune yüzey alanını taraması ile oluşmakta ve üç boyutlu görünüm sunmaktadır. Numune yüzeyinin taranması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan etkileşimler sonucu oluşan etkilerin algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilmektedir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve X-ışınları etkileşimleri sonucu oluşabilir ve bunların algılayıcılarla toplanarak tekrar ekrana verilmesiyle görüntü oluşmaktadır. Genelde ikincil elektronlar görüntü oluşturulmasında kullanılmaktadır.



Şekil 3.4: SEM şematik gösterimi.

Çalışmada, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, Philips XL30 SFEG cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Altın elektrotlu PMN-30PT ferroelektrik tek kristallerine kesit bölümlerinden görüntüler alınarak incelemeler yapılmıştır.

3.2.2. Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Sabiti Ölçümü

Sıcaklığa bağlı dielektrik sabitinin (ϵ_r veya K) hesaplanması için (Hioki 3520-50) indüktans – kapasitans – rezistans (LCR Hitester) metre cihazı kullanılarak kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri ölçülmüştür. Polarize halde olan PMN-30PT ferroelektrik tek kristaller, oda sıcaklığı (25°C) ile 250°C arasında $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısınma hızında 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekans değerlerinde ölçülmüştür. Depolarize ölçüm için öncelikle tek kristaller, 300°C 'ye ısıtılmış hotplate üzerinde 10 dk tutularak depolarize olması sağlanmıştır. Daha sonra aynı ölçüm parametrelerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucu tek kristallerin Curie sıcaklığı (T_c) tespit edilmiştir.

3.2.3. Ferroelektrik Ölçümler

Elektrokalorik hesaplamalar için, belirli elektrik alan (kV/cm) ve frekans (Hz) değerleri altında polarizasyon-elektrik alan (P-E histerezis döngüleri) ölçümleri

gerekmektedir. Bu sebeple, kutuplama için silikon yağ banyosu ve P-E histerezis döngülerinin eldesi için Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarındaki Radiant-Precision ferroelektrik test cihazı kullanılmıştır. P-E ölçümlerine 90°C'den başlanmış ve 10'ar °C düşürerek 30°C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Her 10°C düşerken, ölçüm alınmadan önce 10 dk kadar sıcaklığın kararlı olması için beklenilmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen P-E'lerden (histerezis eğrileri ile) elektrokalik sıcaklık değişimi (ΔT) analizleri, Maxwell ilişkisi kullanılarak (dolaylı yöntem) Sabancı Üniversitesi'ndeki ortak çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.



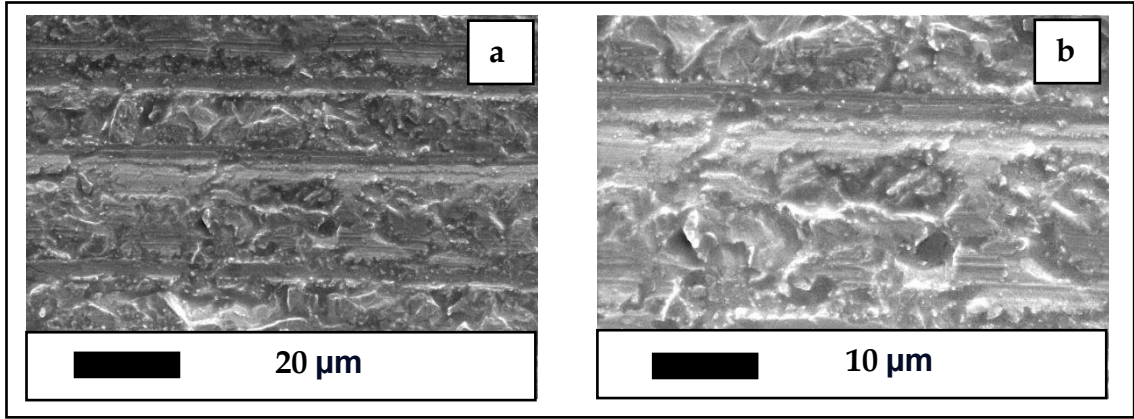
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

4.1. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristaller

Tez çalışmasının bu bölümünde, morfotropik faz sınırı bölgesi kompozisyonuna sahip, Bridgman yöntemi ile üretilmiş, <011> doğrultusunda büyütülmüş 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ tek kristallerinin yapısal incelemeleri ve elektriksel özelliklerinin incelemeleri ele alınacak ve analiz edilecektir. İleriki bölümlerde 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ kompozisyonundan kısaca PMN-30PT olarak bahsedilecektir.

4.1.1. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Yapısal İncelemeleri

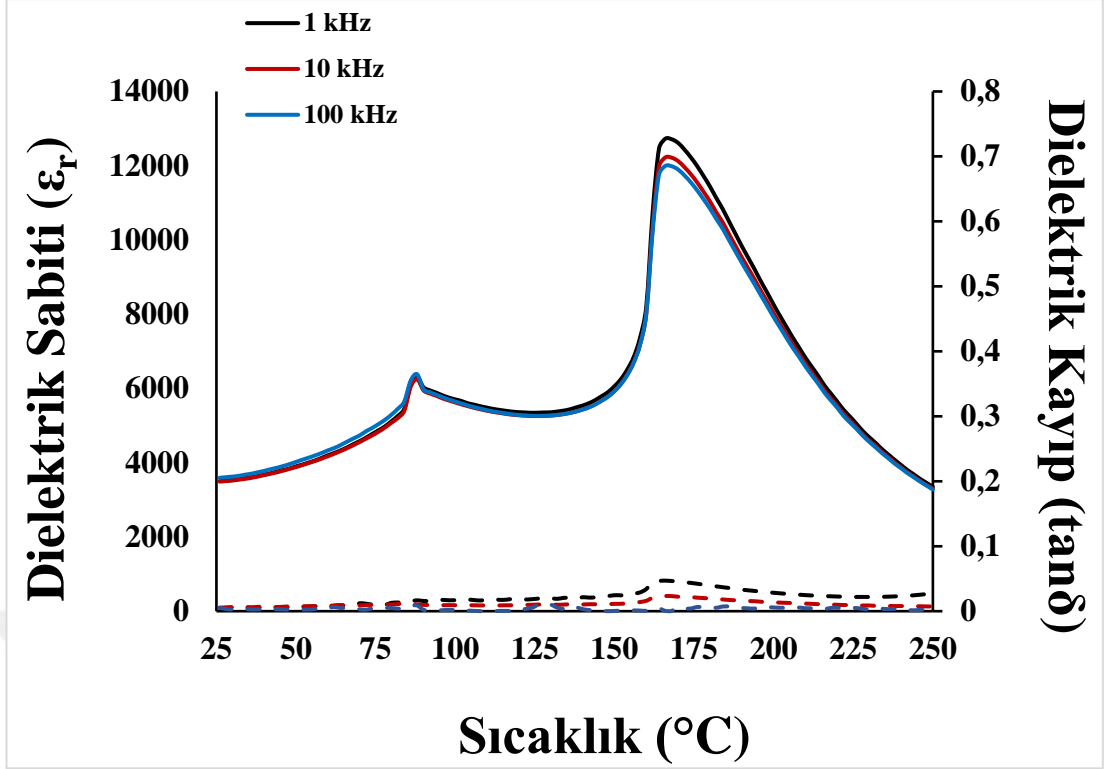
Şekil 4.1’de <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerinin SEM kesit mikrograflarında, yukarıdaki bölümlerde bahsedilen domain yapıları görülmektedir. Yapının yekpare olması ve tane sınırlarının gözlenmemesi tek kristal yapıyı doğrular niteliktedir.



Şekil 4.1: <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin a) 1000x, b) 2000x büyütmelemedeki SEM kesit mikrografları.

4.1.2. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi

Bu bölümde, morfotropik faz sınırı bölgesi kompozisyonuna sahip, Bridgman yöntemi ile üretilmiş, <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerinin, polarize ve depolarize durumlarda gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerinin sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümler, polarize ve depolarize durumlar için oda sıcaklığından (25°C) 250 °C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Numune öncelikle polarize olarak ölçüldükten sonra, 300°C'deki hotplate üzerinde 10 dk tutularak depolarize hale getirilmiş ve ölçümler gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.2'**de ve **Şekil 4.3'**te 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans değerlerinde alınan dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri görülmektedir.



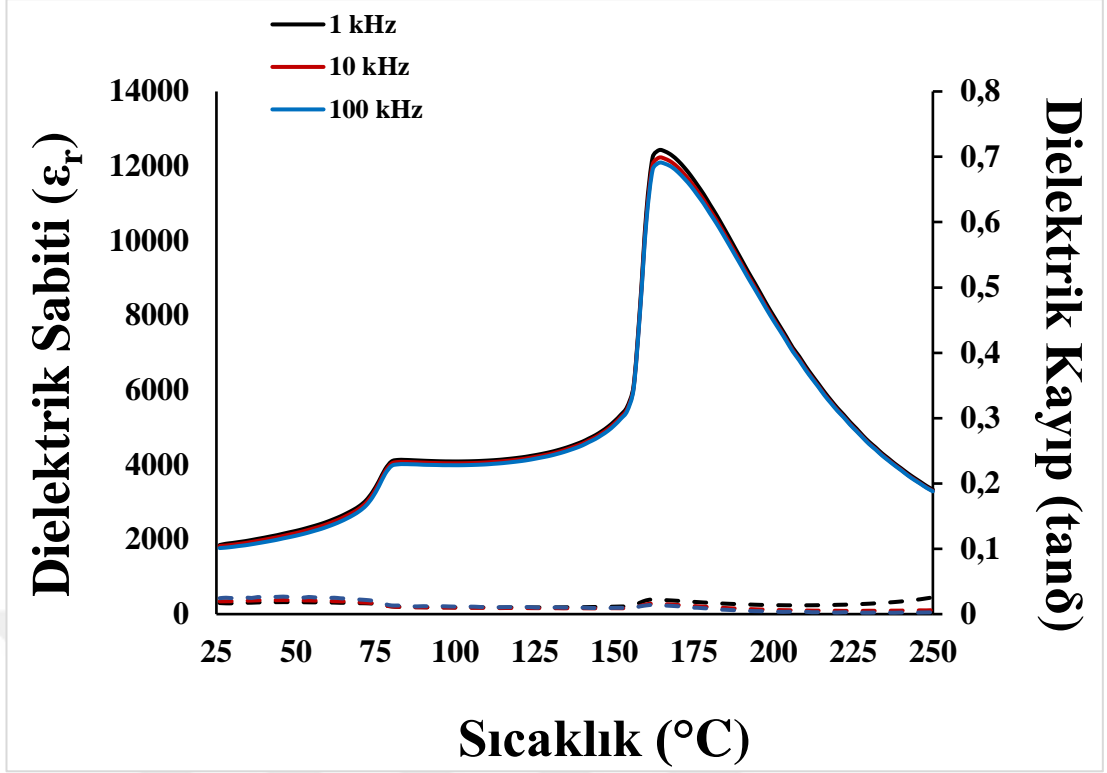
Şekil 4.2: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.

Polarize PMN-30PT tek kristalinin, 100 kHz frekans değeri için Curie sıcaklığı (T_C) 166 °C'dir. Bu sıcaklıktaki dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri frekansa bağlı olarak Tablo 4.1'de karşılaştırılmaktadır. Artan frekans değerine bağlı olarak, Curie sıcaklığında herhangi bir değişim görülmemiş ancak dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerinde azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında (25°C) ve 100 kHz frekans değerinde, dielektrik sabiti (ϵ_r) değeri 3594 olarak, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri ise 0,0054 olarak ölçülmüştür. Polarize numunede, ön kutuplandırma işlemi faz geçiş sürecini Curie sıcaklığının altındaki değerlerde karmaşık bir hale getirmektedir [24]. **Şekil 4.2**'de, yaklaşık 88°C'de meydana gelen ikincil pik, rombohedral (R) fazdan tetragonal (T) faza geçiş nedeniyle meydana gelmektedir. **Şekil 2.15**'teki faz diyagramından bu iki ferroelektrik faz arasındaki geçiş görülmektedir. 88°C ve 100 kHz frekans değeri için dielektrik sabiti (ϵ_r) 6385, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri ise 0,0088 olarak ölçülmüştür. Depolarize PMN-30PT tek kristalinin, 100 kHz frekans değeri için Curie sıcaklığı (T_C) 164 °C'dir. Bu sıcaklıktaki dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri frekansa bağlı olarak **Tablo 4.1**'de karşılaştırılmaktadır. Artan frekans değerine bağlı olarak, Curie sıcaklığında herhangi bir değişim görülmemiş ancak dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik

kayıp ($\tan\delta$) değerlerinde azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında (25°C) ve 100 kHz frekans değerinde, dielektrik sabiti (ϵ_r) değeri 1770 olarak, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri ise 0,0244 olarak ölçülmüştür. **Şekil 4.3**'te, yaklaşık 84°C 'de meydana gelen anormal pik, numunenin polarize halinde olduğu gibi rombohedral (R) fazdan tetragonal (T) faza geçiş nedeniyle meydana gelmektedir. 84°C ve 100 kHz frekans değeri için dielektrik sabiti (ϵ_r) 4019, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri ise 0,0121 olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.1: $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin Curie sıcaklığındaki sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm sonuçlarının frekansa göre karşılaştırması.

	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)
POLARİZE			
1 kHz	166	12728	0,0470
10 kHz	166	12224	0,0233
100 kHz	166	11995	0,0004
DEPOLARİZE			
1 kHz	164	12428	0,0220
10 kHz	164	12227	0,0157
100 kHz	164	12090	0,0137



Şekil 4.3: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.

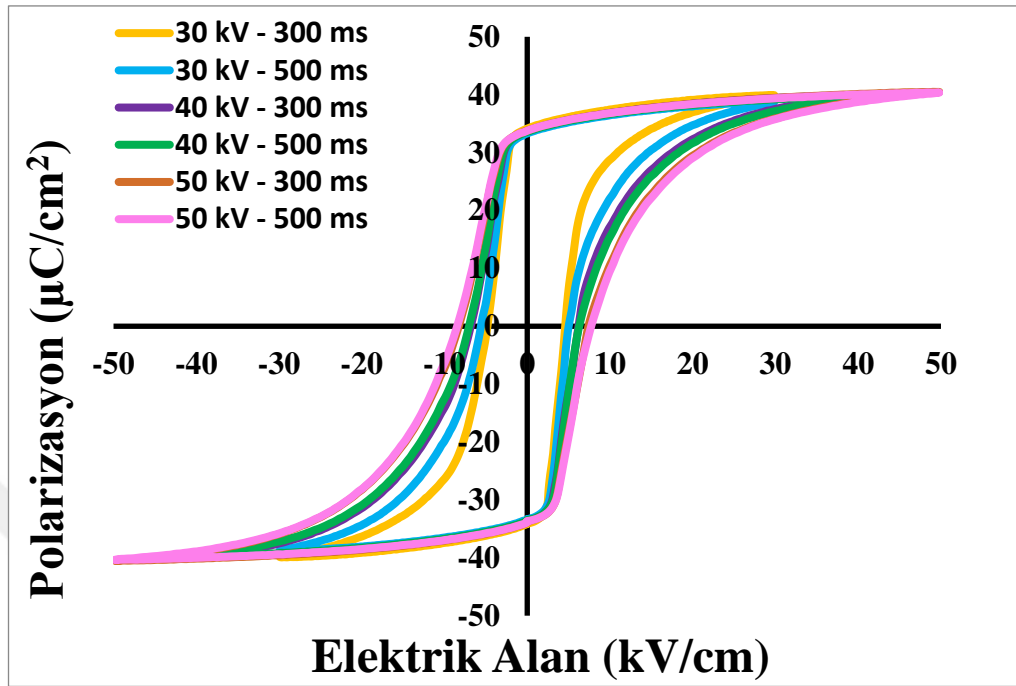
Sonuçlar **Tablo 4.2**'de özetlenmiştir:

- **Tablo 4.2**'ye göre, dielektrik sabiti değerlerinin polarize ve depolarize durumlar için, Curie sıcaklığı noktasında en yüksek değerleri aldığı görülmektedir. Ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçiş bölgesi olan Curie sıcaklığı noktası ve faz geçiş sıcaklığı noktası polarize durumda daha yüksektir.
- Oda sıcaklığında, dielektrik sabiti polarize durumda yüksek iken; dielektrik kayıp değeri daha düşüktür.
- Faz geçiş sıcaklığında, dielektrik sabiti değeri polarize durumda yüksek iken; dielektrik kayıp değeri daha düşüktür.
- Curie sıcaklığında, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri depolarize durumda daha yüksektir.

Tablo 4.2: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin oda sıcaklığı, faz geçiş sıcaklığı ve Curie sıcaklığı noktalarında 100 kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerinin karşılaştırılması.

	POLARİZE	DEPOLARİZE
Oda Sıcaklığı (°C)	25	25
Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	3594	1770
Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)	0,0054	0,0244
Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	88	84
Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	6385	4019
Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)	0,0088	0,0121
Curie Sıcaklığı T_c (°C)	166	164
Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	11995	12090
Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)	0,0004	0,0137

Şekil 4.4'te oda sıcaklığında, farklı elektrik alan (kV/cm) ve frekans (ms) değerlerinin histerezis eğrilerine olan etkisi, karşılaştırmalı olarak görülmektedir.



Şekil 4.4: <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal numunenin oda sıcaklığında (25°C) farklı elektrik alan ve frekans değerlerinde karşılaştırmalı histerezis eğrileri.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi artan frekans (ms) değerleri ile P_{max} ve P_r değerleri azalırken, E_c değerleri artış göstermektedir. En yüksek P_{max} ve E_c değerleri 50 kV/cm elektrik alan değerinde, en yüksek P_r değeri 30 kV/cm elektrik alan değerinde ölçülmüştür.

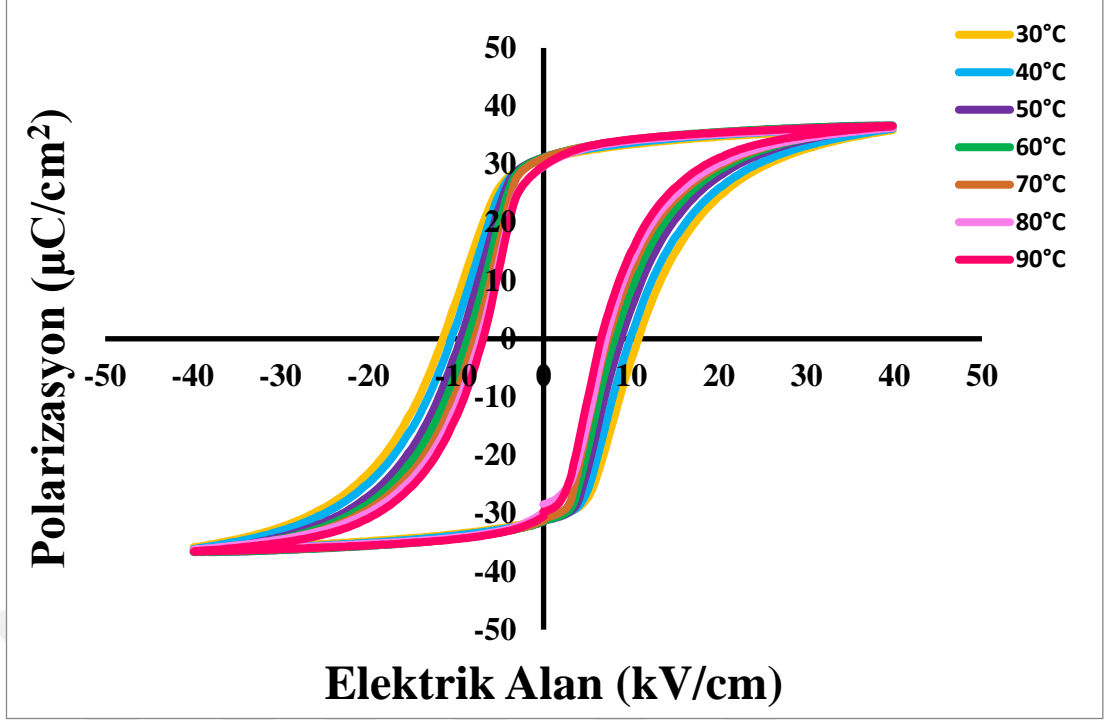
Tablo 4.3: <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin oda sıcaklığında (25°C) farklı frekans ve elektrik alan değerlerinde P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.

Elektrik Alan (kV/cm)	Frekans (ms)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
30	300	39,93	34,14	4,67
30	500	38,68	33,29	5,02
40	300	39,89	33,71	6,12
40	500	39,63	33,56	6,41
50	300	40,47	33,81	7,38
50	500	40,35	33,77	7,60

4.1.3. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Elektrokalik Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi

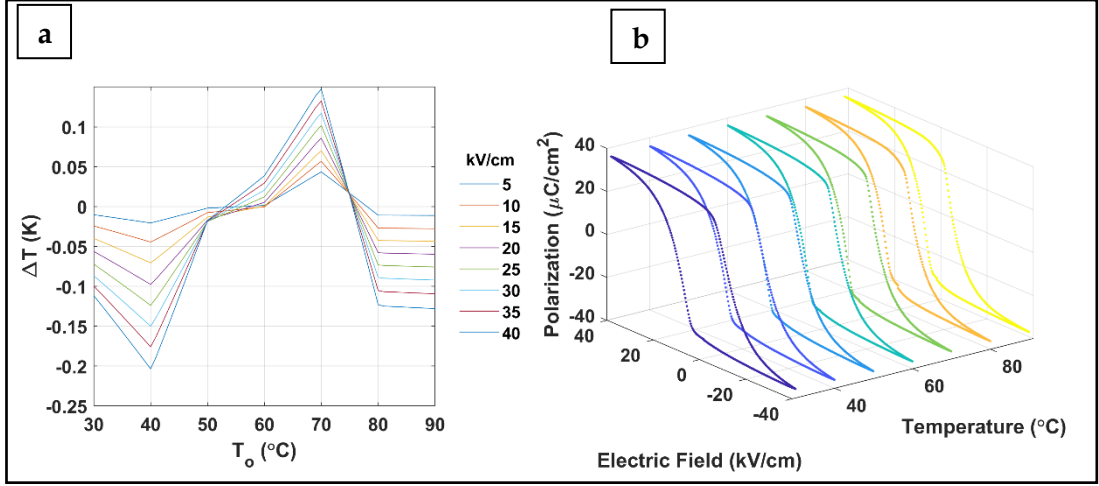
Çalışmanın bu bölümünde, <011> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerin elektrokalik incelemelerine yer verilmektedir. 40 kV/cm ve 45 kV/cm elektrik alan değerlerinde, polarize ve depolarize durumlarda gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı P-E ölçümleri karşılaştırmalı şekilde yer almaktadır.

PMN-30PT tek kristal numuneler öncelikle, 40 kV/cm elektrik alan değeri altında polarize halde elektrokalik ölçümü yapılmış daha sonra numune depolarize hale getirilerek aynı ölçüm aynı değerler altında tekrarlanmıştır. Benzer şekilde, PMN-30PT tek kristal numuneler 45 kV/cm elektrik alan değeri altında polarize halde, daha sonra depolarize edilmiş halde elektrokalik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İki farklı elektrik alanı değeri ve polarize-depolarize durumları için, 30°C ve 90°C sıcaklıkları arasında histerezis döngüleri (P-E), histerezis döngülerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafikleri karşılaştırmalı olarak bu bölümde yer almaktadır. Polarize PMN-30PT tek kristalinin 40 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı **Şekil 4.5**'te görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{max} 35,87 $\mu C/cm^2$, P_r 30,74 $\mu C/cm^2$ ve E_c değeri yaklaşık 10,94 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{max} 36,57 $\mu C/cm^2$, P_r 29,73 $\mu C/cm^2$ ve E_c değeri yaklaşık 6,80 kV/cm olarak ölçülmüştür.



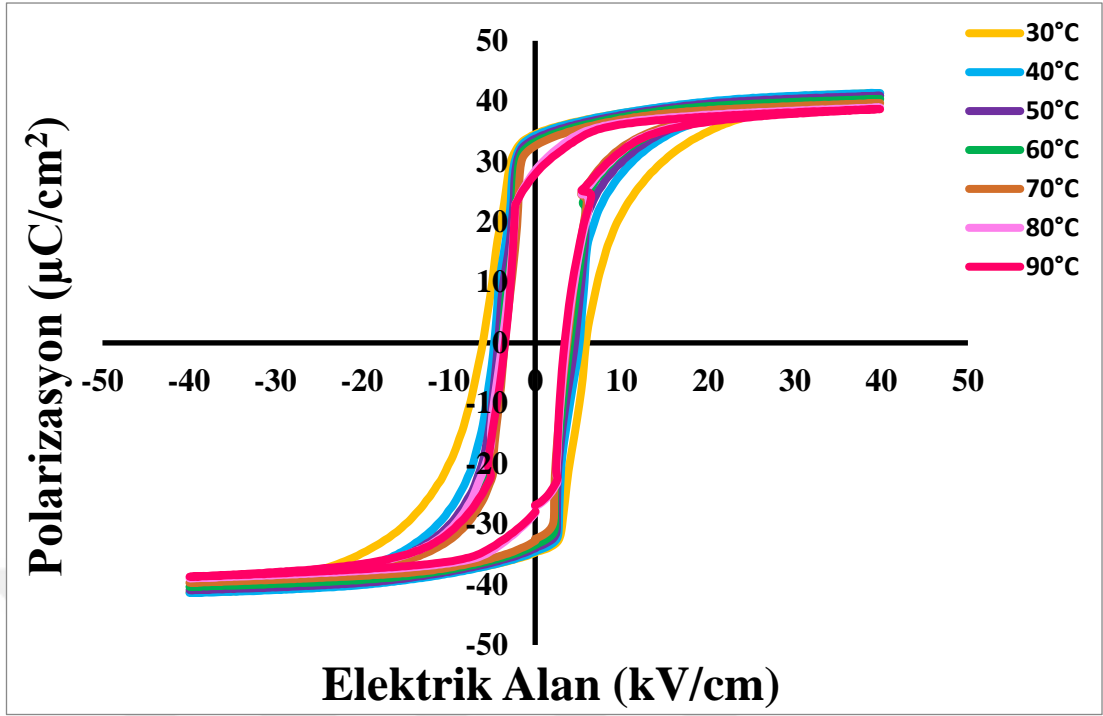
Şekil 4.5: $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.6'da ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 70°C'de 0,15 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu grafikte bir negatif elektrokalorik etki de görülmektedir. Yaklaşık 40°C'de negatif ΔT (K) değeri -0,20 K olarak ölçülmüştür.



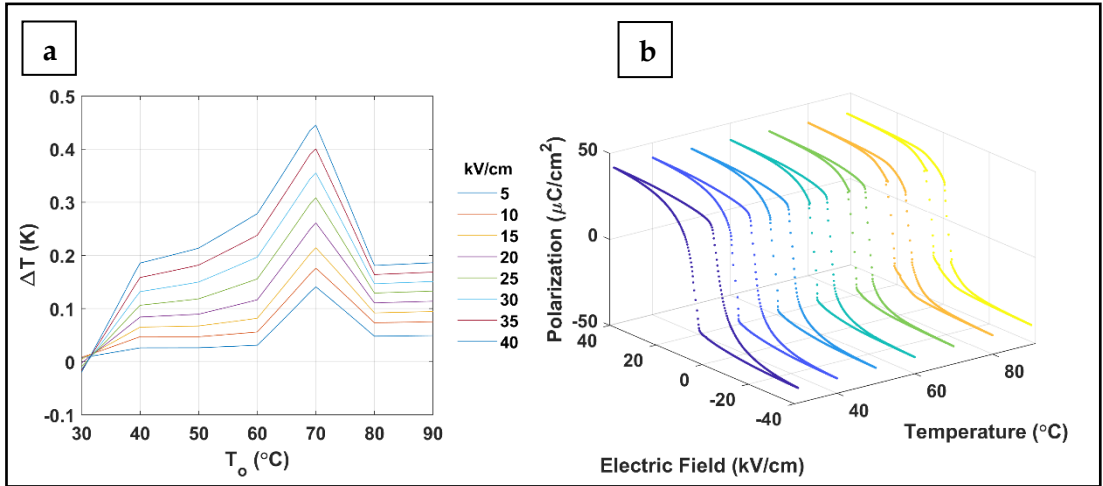
Şekil 4.6: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

Daha sonra aynı kompozisyonda depolarize PMN-30PT tek kristalinin 40 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı **Şekil 4.7**'de görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{\max} değeri 41,27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 34,54 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 5,90 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{\max} değeri 38,67 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 27,92 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 3,24 kV/cm olarak ölçülmüştür.



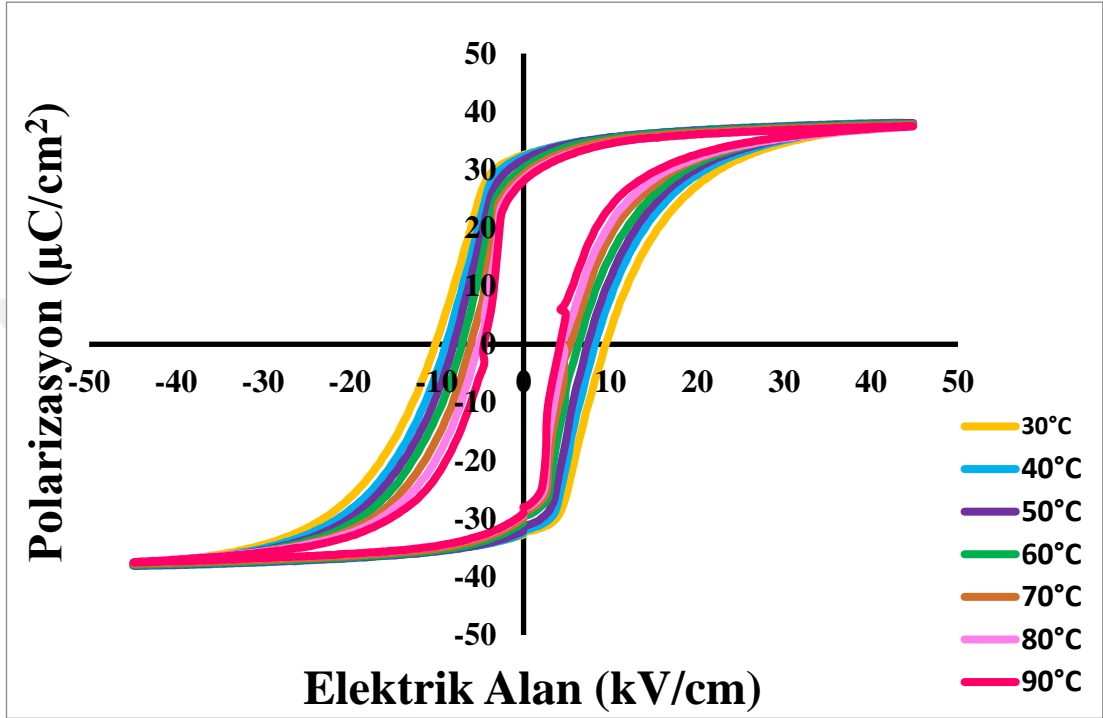
Şekil 4.7: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.8'de ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 70°C 'de 0,44 K olarak ölçülmüştür.



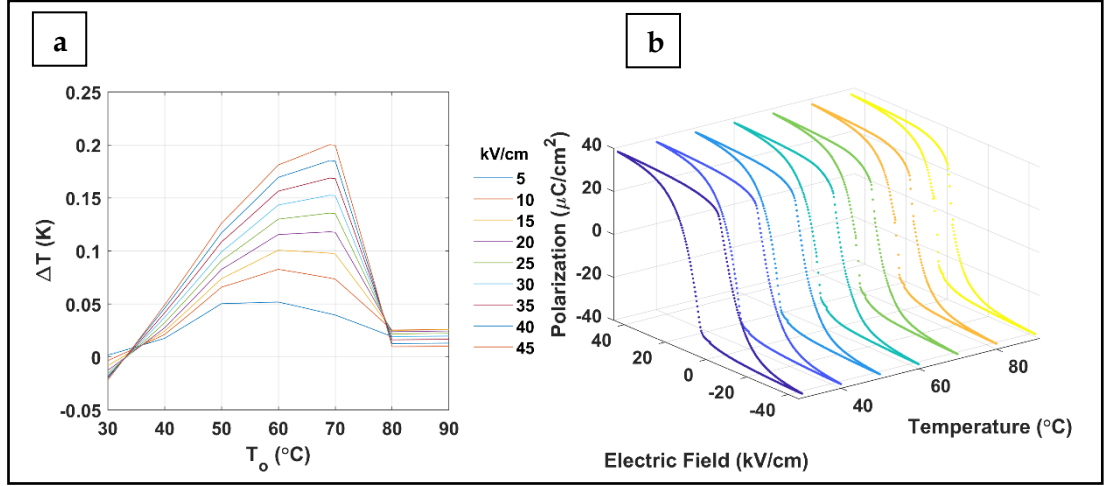
Şekil 4.8: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

Polarize PMN-30PT tek kristalinin 45 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı **Şekil 4.9**'da görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{max} değeri 38,04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 32,58 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 9,31 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{max} değeri 37,52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 28,07 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 4,17 kV/cm olarak ölçülmüştür.



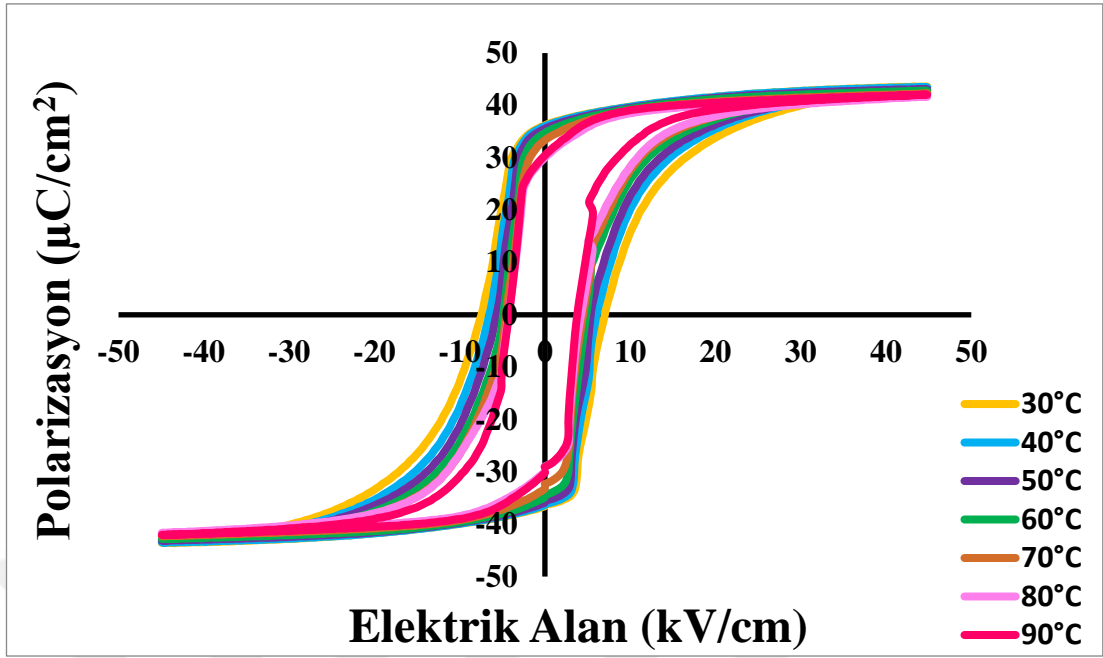
Şekil 4.9: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.10'da ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 70°C'de 0,20 K olarak ölçülmüştür.



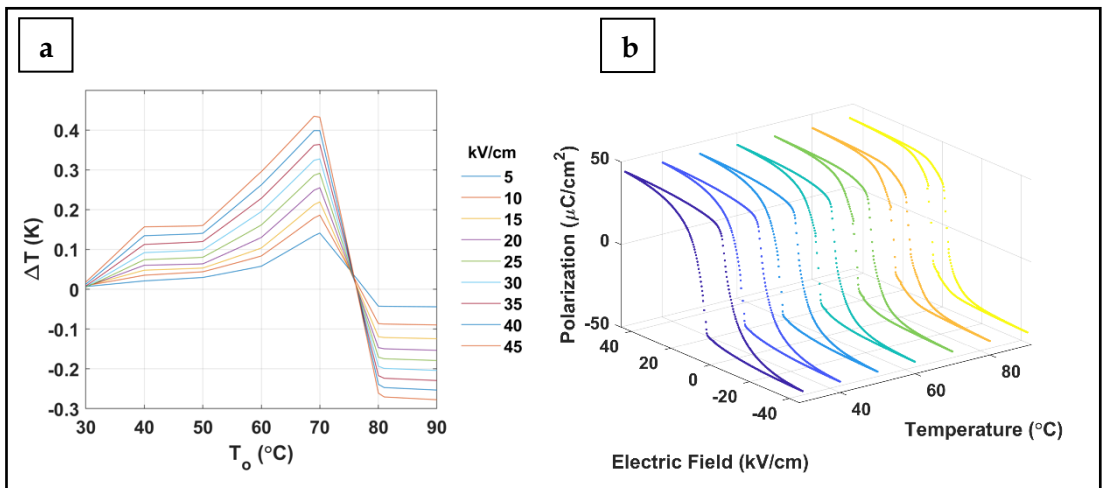
Şekil 4.10: $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

Depolarize PMN-30PT tek kristalinin 45 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı **Şekil 4.11**'de görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{\max} değeri $43,58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri $36,20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 6,15 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{\max} değeri $42,03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri $30,44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 3,76 kV/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.11: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.12'de ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 70°C'de 0,44 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu grafikte bir negatif elektrokalorik etki de görülmektedir. Yaklaşık 80°C'de negatif ΔT (K) değeri -0,28 K olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.12: <011> doğrultusunda büyütülmüş depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 45 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

Tablo 4.4'te yukarıda bahsedilen polarize ve depolarize numunelerin P_{max} , P_r , E_c ve ΔT (K) değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir. 40 kV/cm elektrik alan altındaki ölçüm için; P_{max} , P_r ve ΔT (K) en yüksek değerlerini depolarize durumda gösterirken, en yüksek E_c değeri polarize durumda görülmektedir. 45 kV/cm elektrik alan altındaki ölçüm için; P_{max} , P_r ve ΔT (K) en yüksek değerlerini depolarize durumda gösterirken, en yüksek E_c değeri polarize durumda görülmektedir. 50 kV/cm elektrik alan altındaki ölçüm için; P_{max} , P_r ve ΔT (K) en yüksek değerlerini polarize durumda gösterirken, en yüksek E_c değeri depolarize durumda görülmektedir.

Tablo 4.4: $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm, 45 kV/cm ve 50 kV/cm elektrik alanları altındaki P_{max} , P_r , E_c ve ΔT_{max} (K) değerlerinin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması.

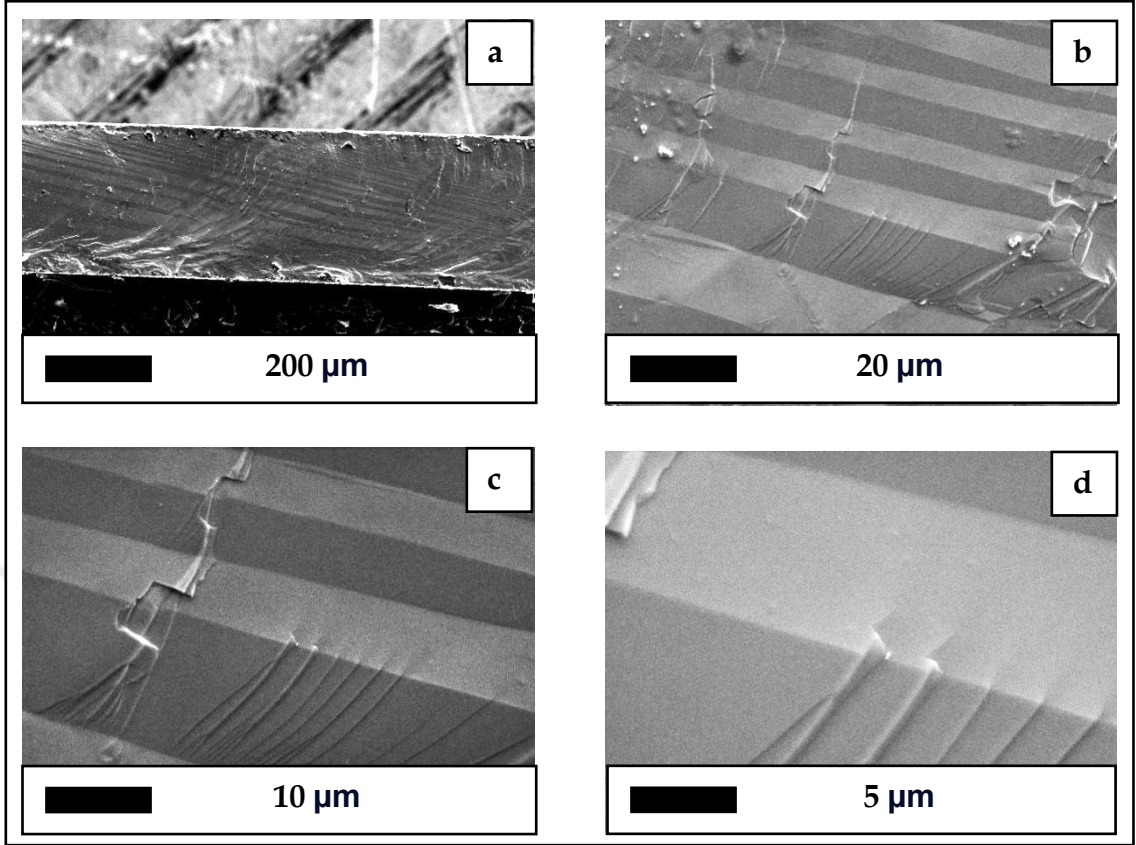
40 kV/cm	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/\Delta E$ (10^{-6}KmV^{-1})
	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
POLARİZE	35,87	36,57	30,74	29,73	10,94	6,80	0,15 - 70 $^{\circ}\text{C}$	0,04
DEPOLARİZE	41,27	38,67	34,54	27,92	5,90	3,24	0,44 - 70 $^{\circ}\text{C}$	0,16
45 kV/cm	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - $^{\circ}\text{C}$	
	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
POLARİZE	38,04	37,52	32,58	28,07	9,31	4,17	0,20 - 70 $^{\circ}\text{C}$	0,04
DEPOLARİZE	43,58	42,03	36,20	30,44	6,15	3,76	0,44 - 70 $^{\circ}\text{C}$	0,18
50 kV/cm	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - $^{\circ}\text{C}$	
	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$		
POLARİZE	38,54	38,99	32,74	28,81	11,51	5,60	0,11 - 70 $^{\circ}\text{C}$	0,02
DEPOLARİZE	36,86	37,60	31,94	29,98	13,90	10,37	0,05 - 50 $^{\circ}\text{C}$	0,01

4.2. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristaller

Tez çalışmasının bu bölümünde, morfotropik faz sınırı bölgesi kompozisyonuna sahip Bridgman yöntemi ile üretilmiş, <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerinin yapısal incelemeleri ve elektriksel özelliklerinin incelemeleri karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

4.2.1. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Yapısal İncelemeleri

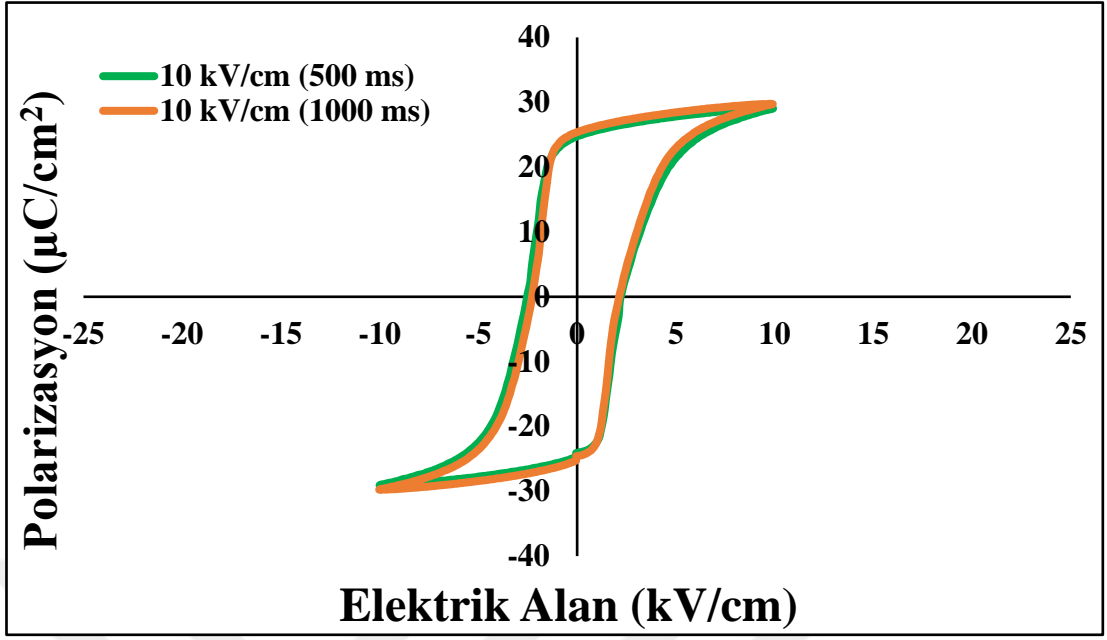
Bridgman yöntemi ile üretilmiş, 0.70PMN-0.30PT morfotropik faz sınırı kompozisyonuna sahip tek kristallerin yapısal incelemeleri kapsamında, numunenin kesit alanlarından SEM mikrografları alınmıştır. **Şekil 4.14**'te 125x, 1000x, 2000x ve 5000x büyütmelelerdeki SEM mikrografları görülmektedir. Polikristal malzeme yapılarından farklı olarak, tane sınırlarının görülmemesi ve yekpare bir alanın gözlenmesi tek kristal yapıyı doğrular niteliktedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, domain yapıları her iki şekildeki mikrograflarda görülmektedir.



Şekil 4.13: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin a) 125x, b) 1000x, c) 2000x ve d) 5000x büyütmelerdeki SEM kesit mikrografları.

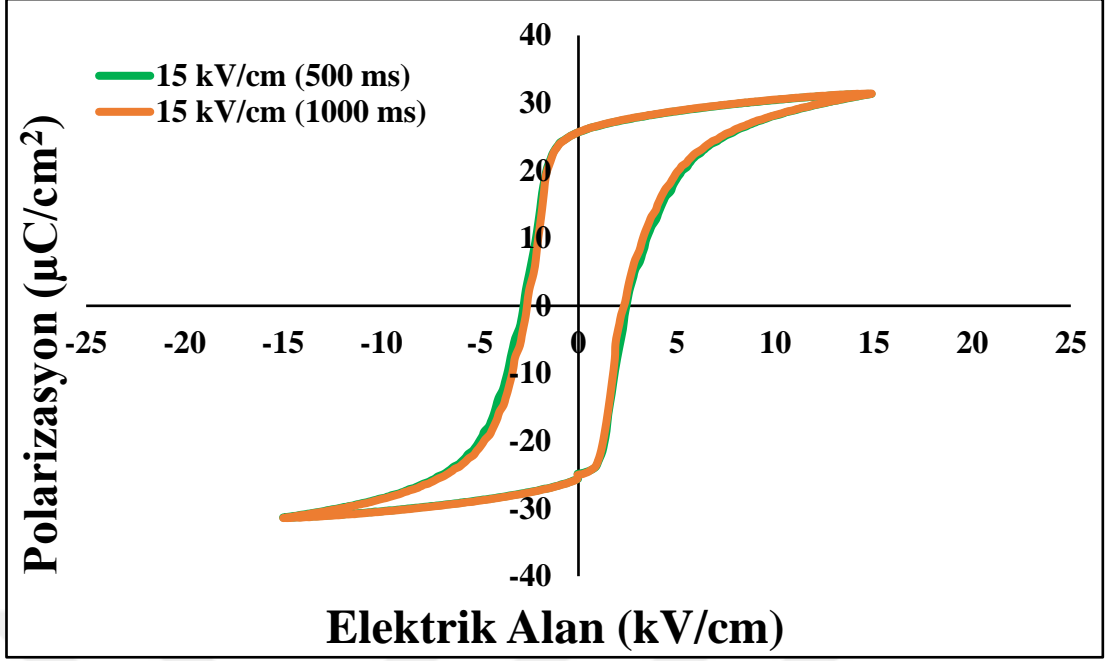
4.2.2. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Polarizasyon – Elektrik Alan Histerezis Ölçümlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, Bridgman yöntemi ile üretilmiş, morfotropif faz sınırı kompozisyonuna sahip PMN-30PT tek kristallerin polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngülerine yer verilecektir. **Şekil 4.14**'te oda sıcaklığı ve sabit elektrik alan (kV/cm) değerlerinde farklı frekans değerlerinin (ms) histerezis eğrilerine olan etkisi, karşılaştırmalı olarak görülmektedir.



Şekil 4.14: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin aynı elektrik alan değerinde farklı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.

Şekil 4.15'te sabit sıcaklık ve sabit elektrik alan (kV/cm) değerlerinde farklı frekans değerlerinin (ms) histerezis eğrilerine olan etkisi, karşılaştırmalı olarak görülmektedir.



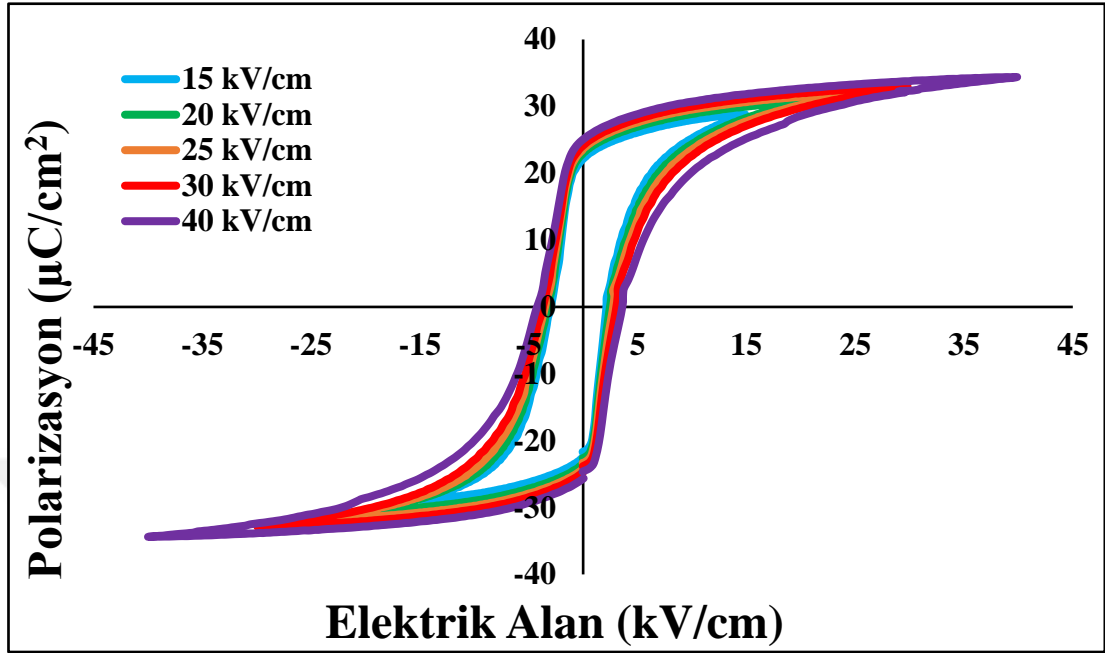
Şekil 4.15: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin aynı elektrik alan değerinde farklı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.

Tablo 4.5'teki genel karşılaştırmada, artan frekans değeriyle P_{max} ve P_r değerleri artarken, E_c değerinde azalma görülmektedir. Diğer yandan artan elektrik alan değeri ile de P_{max} , P_r ve E_c değerlerinde artış görülmektedir.

Tablo 4.5: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerinin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.

Elektrik Alan (kV/cm)	Frekans (ms)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
10	500	29,04	24,74	2,27
10	1000	29,72	25,38	2,14
15	500	31,34	25,67	2,43
15	1000	31,39	25,70	2,36

Şekil 4.16'da ise yine oda sıcaklığında ve 500 ms frekans değerinde artan elektrik alana bağlı elektrik alan (kV/cm) karşılaştırmalı histerezis eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.16: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.

Tablo 4.6'daki karşılaştırmada, artan elektrik alan değeriyle P_{max} , P_r ve E_c değerlerinde beklendiği gibi artış görülmektedir.

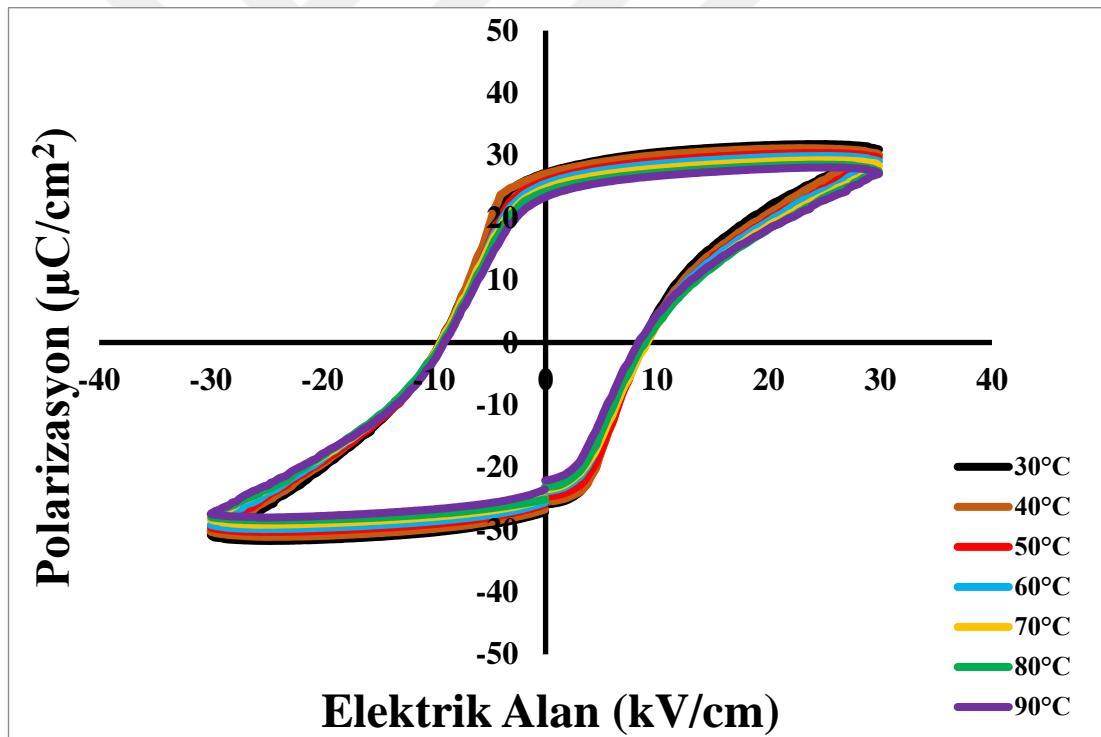
Tablo 4.6: <111> doğrultusunda büyütülmüş 0.70PMN-0.30PT tek kristallerinin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.

Elektrik Alan (kV/cm)	Frekans (ms)	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
15	500	28,81	22,14	2,15
20	500	30,53	22,99	2,41
25	500	31,86	23,70	2,71
30	500	32,88	24,13	2,99
40	500	34,38	25,05	3,62

4.2.3. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristallerin Elektrokalik Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi

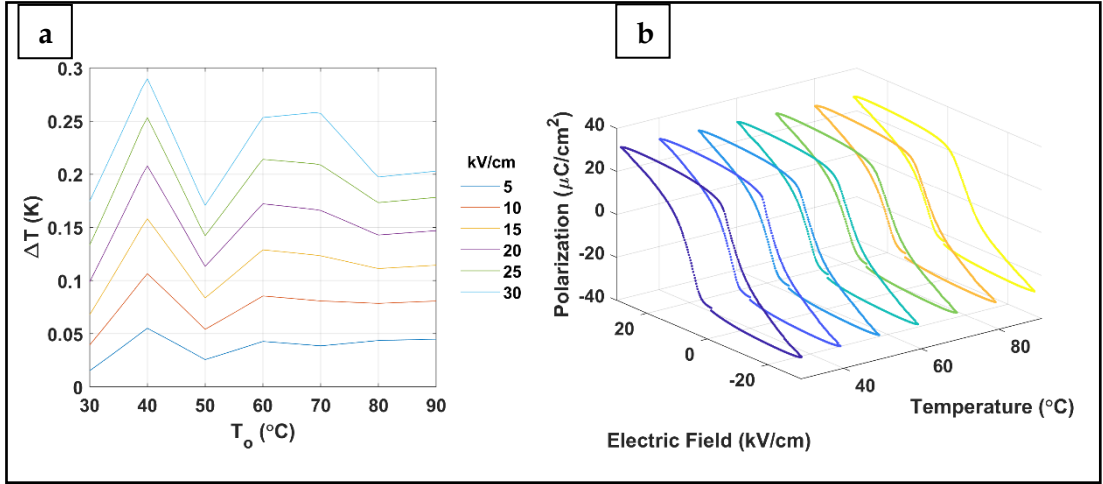
Çalışmanın bu bölümünde, <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristallerin elektrokalik ölçüm sonuçlarına yer verilmektedir. 30 kV/cm ve 50 kV/cm elektrik alan değerlerinde gerçekleştirilen ölçümler karşılaştırmalı şekilde yer almaktadır.

PMN-30PT tek kristalinin 30 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı Şekil 4.17’de görülmektedir. 30°C’deki sıcaklık değerinde P_{max} değeri 30,94 µC/cm², P_r değeri 27,22 µC/cm² ve E_c değeri yaklaşık 8,80 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C’deki sıcaklık değerinde ise P_{max} değeri 27,05 µC/cm², P_r değeri 23,32 µC/cm² ve E_c değeri yaklaşık 8,47 kV/cm olarak ölçülmüştür.



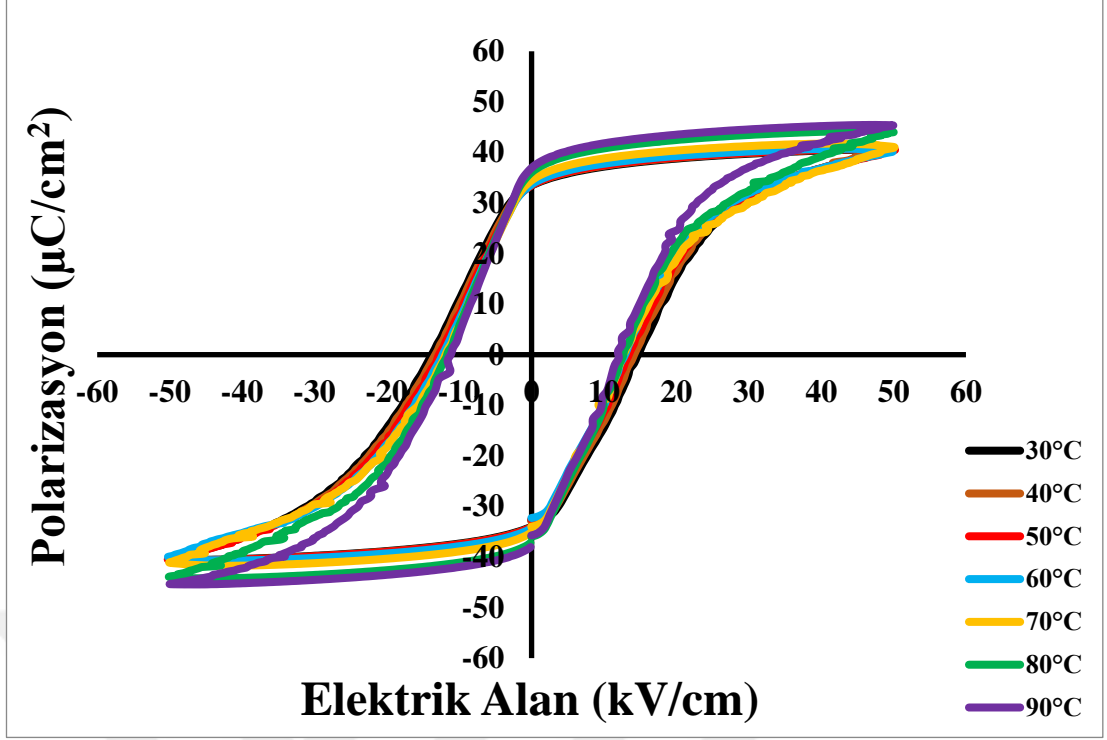
Şekil 4.17: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 30 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.18’de ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 40°C’de 0,28 K olarak ölçülmüştür.



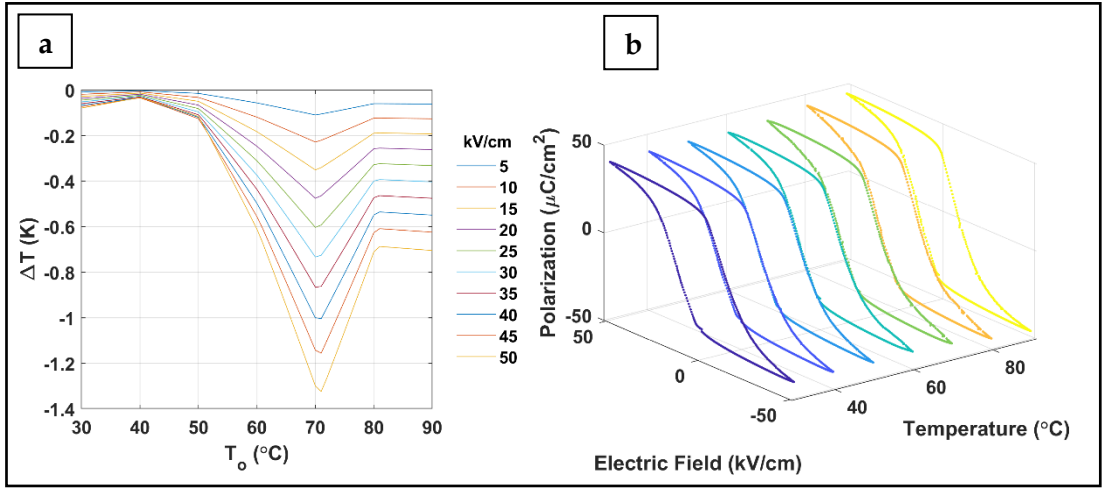
Şekil 4.18: $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 30 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

PMN-30PT tek kristalinin 50 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histeresis döngü davranışı **Şekil 4.19**'da görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{\max} değeri 40,41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 33,45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 14,96 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{\max} değeri 45,34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r değeri 36,93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 11,94 kV/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.19: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 50 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.20'de ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre negatif elektrokalerik etki görülmektedir. Yaklaşık 72°C'de ΔT (K) -1,31 K değerinde negatif bir pik noktası gözlenmiştir.



Şekil 4.20: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 50 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

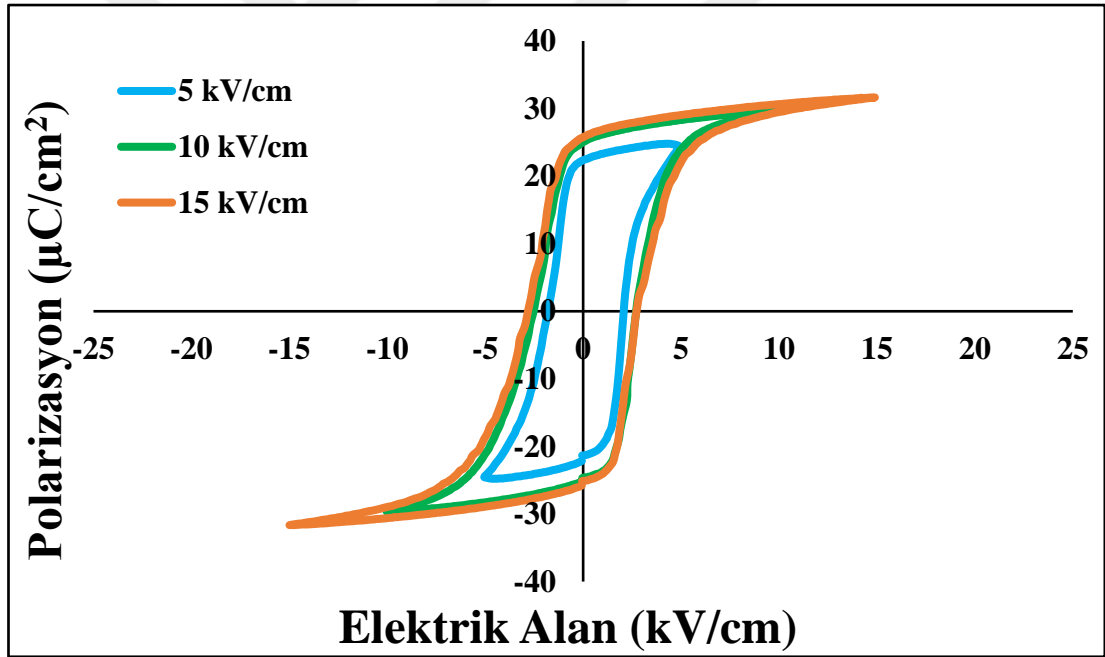
Tablo 4.7'de yukarıda bahsedilen polarize numunelerin P_{max} , P_r , E_c ve ΔT (K) değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 4.7: <111> doğrultusunda büyütülmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 15 kV/cm, 30 kV/cm ve 50 kV/cm elektrik alanları altındaki P_{max} , P_r , E_c ve ΔT_{max} (K) değerlerinin farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması.

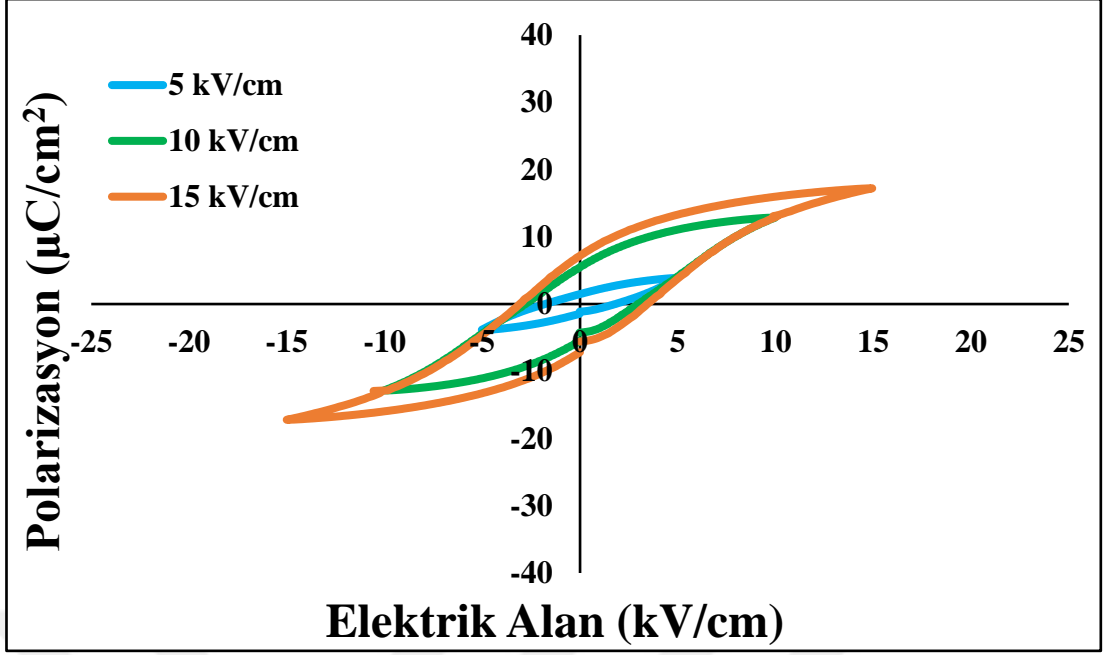
15 kV/cm	P_{max} ($\mu C/cm^2$)		P_r ($\mu C/cm^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - °C	$\Delta T/\Delta E$ ($10^{-6} KmV^{-1}$)
	50°C	90°C	50°C	90°C	50°C	90°C		
Sıcaklık °C	50°C	90°C	50°C	90°C	50°C	90°C		
POLARİZE	28,81	30,25	22,14	22,85	2,15	1,68	-0,14 - 80°C	0,30
30 kV/cm	P_{max} ($\mu C/cm^2$)		P_r ($\mu C/cm^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - °C	
	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C		
Sıcaklık °C	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C		
POLARİZE	30,94	27,05	27,22	23,32	8,80	8,47	0,28 - 40°C	0,85
50 kV/cm	P_{max} ($\mu C/cm^2$)		P_r ($\mu C/cm^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{max} (K) - °C	
	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C		
Sıcaklık °C	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C		
POLARİZE	40,41	45,34	33,45	36,93	14,96	11,94	-1,31 - 72°C	0,43

4.3. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Polarizasyon – Elektrik Alan Histerezis Ölçümlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, Bridgman yöntemi ile üretilmiş, morfotropif faz sınırı kompozisyonuna sahip PMN-30PT tek kristallerin polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngülerine yer verilecek ve elektrik alan, frekans ve aynı kompozisyondan üretilmiş bulk malzeme ile farklı değerlerde karşılaştırmaları incelenecektir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sırasıyla PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristal ve bulk numunenin aynı frekans, farklı elektrik alan değerlerindeki histerezis eğrileri görülmektedir. Bu ölçüm, tek kristal ve bulk numunenin histerezis eğrilerinin karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.21: <111> doğrultusunda büyütülmüş PMN-30PT tek kristalinin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.



Şekil 4.22: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin farklı elektrik alan değerleri ve aynı frekansta karşılaştırmalı histerezis eğrileri.

Tablo 4.8’de görüldüğü gibi, artan elektrik alan değerleriyle birlikte tek kristal ve bulk malzeme özelinde P_{max} , P_r ve E_c değerlerinde artış görülmektedir.

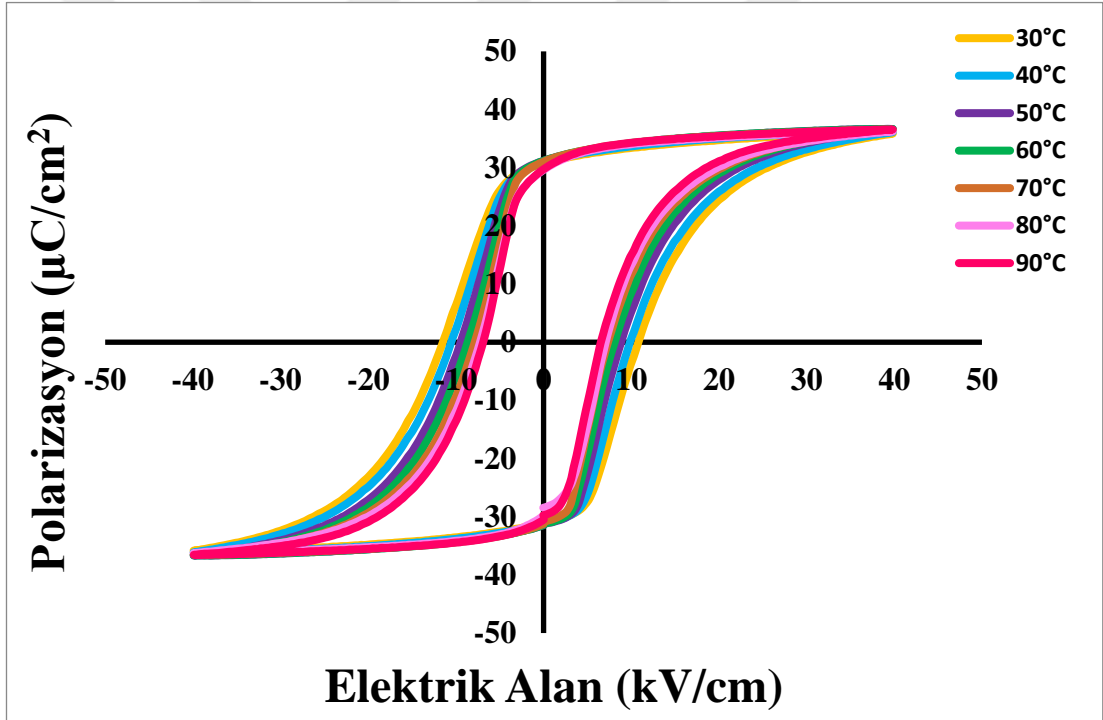
Tablo 4.8: PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin ve bulk malzemenin P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin karşılaştırması.

Kompozisyon	Elektrik Alan (kV/cm)	Frekans (ms)	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
0.70PMN-0.30PT (Tek Kristal)	5	1000	24,33	22,35	2,05
	10	1000	29,65	25,02	2,68
	15	1000	31,65	25,76	2,77
0.70PMN-0.30PT (Bulk)	5	1000	3,86	1,50	1,81
	10	1000	12,82	5,50	2,96
	15	1000	17,21	7,20	3,56

Tek kristal ve bulk malzeme kıyaslamasına bakacak olursak özellikle P_{max} ve P_r değerlerinde, tek kristal malzemenin değerlerinin açık ara daha yüksek olduğu görülmektedir. E_c değeri özelinde ise birbirine yakın değerlerle karşılaşılmaktadır.

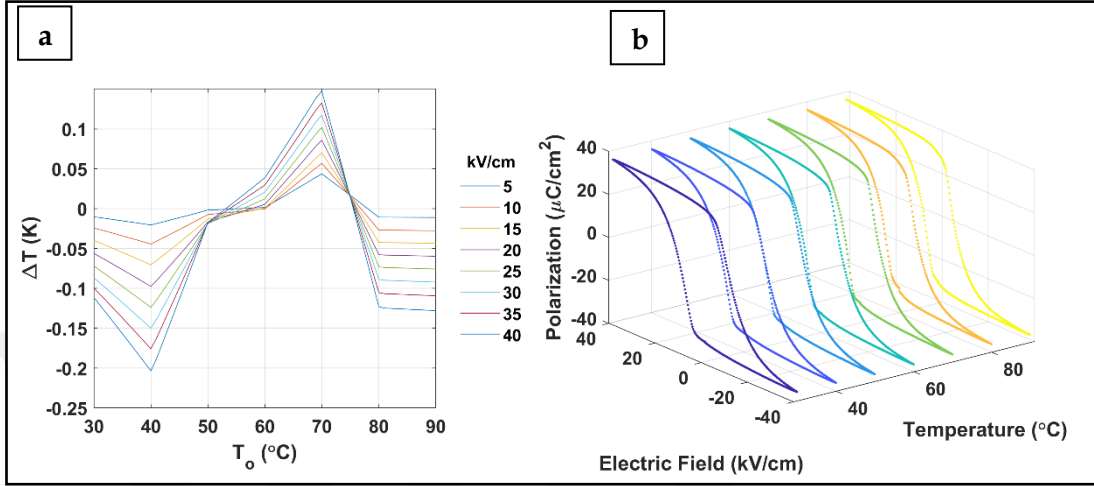
4.4. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <011> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Elektrokalik Ölçümlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, Bridgman yöntemi ile üretilmiş, morfortropif faz sınırı kompozisyonuna sahip PMN-30PT tek kristalin ve aynı kompozisyona sahip polikristal (Bulk) malzemenin aynı değerlerdeki elektrokalik ölçüm sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenecektir. PMN-30PT tek kristalinin 40 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı Şekil 4.23'te görülmektedir. 30°C'deki sıcaklık değerinde P_{max} 35,87 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r 30,74 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 10,94 kV/cm olarak ölçülmüştür. 90°C'deki sıcaklık değerinde ise P_{max} 36,57 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r 29,73 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık 6,80 kV/cm olarak ölçülmüştür.



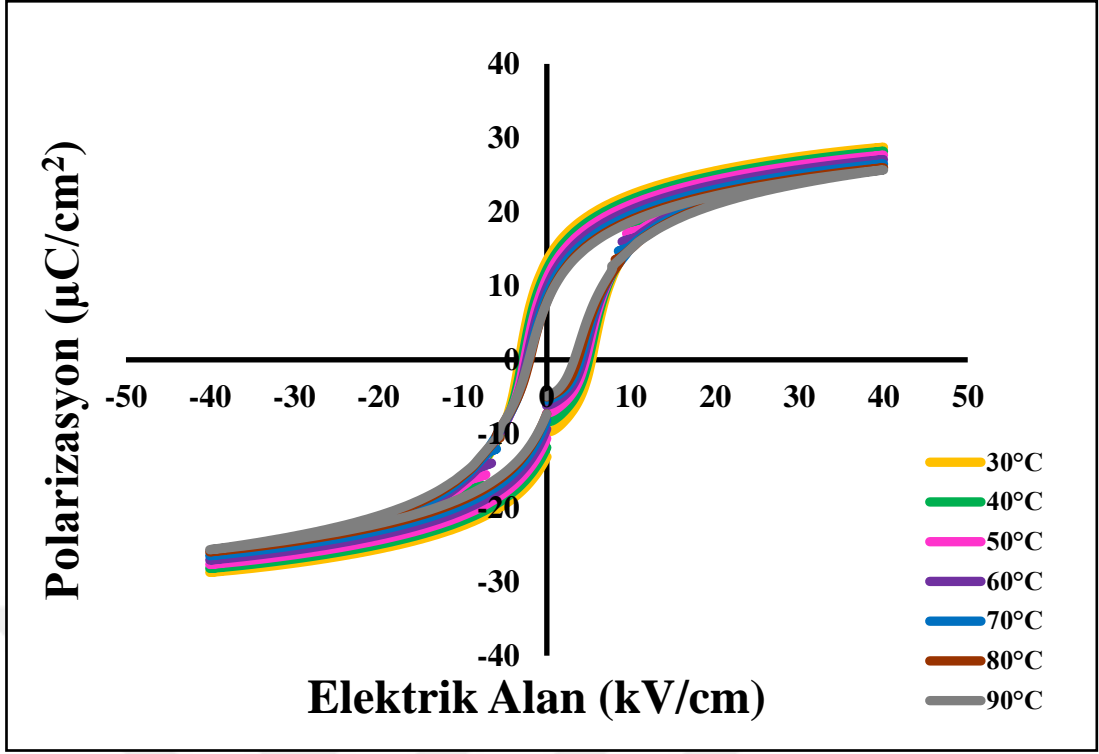
Şekil 4.23: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki histerezis eğrisi.

Şekil 4.24'te ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 70°C 'de 0,15 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu grafikte bir negatif elektrokalik etki de görülmektedir. Yaklaşık 40°C 'de negatif ΔT (K) değeri -0,20 K olarak ölçülmüştür.



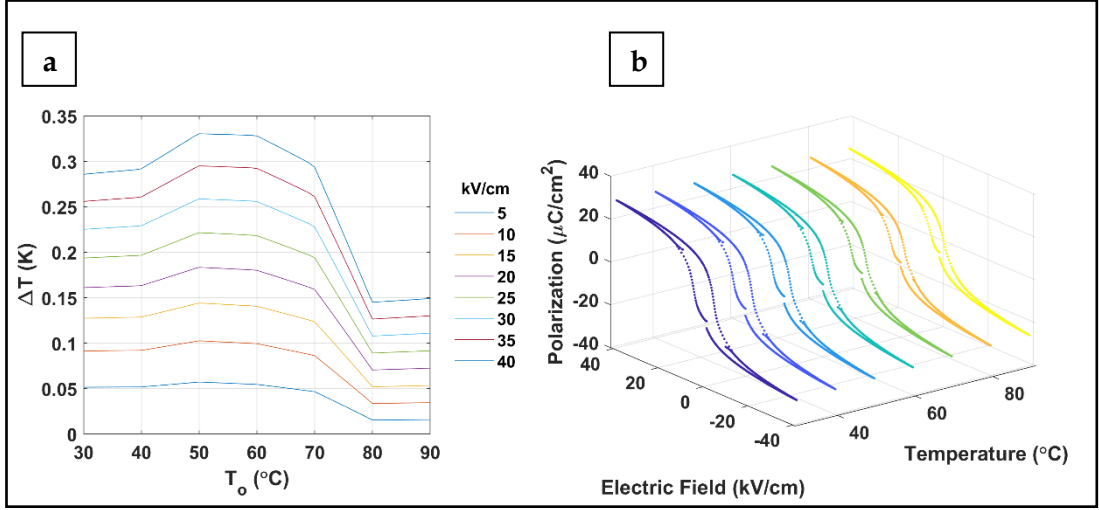
Şekil 4.24: $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

PMN-30PT polikristal numunenin 40 kV/cm elektrik alan değeri altında göstermiş olduğu histerezis döngü davranışı **Şekil 4.25**'te görülmektedir. 30°C 'deki sıcaklık değerinde P_{\max} $28,73 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r $13,43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık $5,33 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. 90°C 'deki sıcaklık değerinde ise P_{\max} $25,67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r $7,72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık $3,29 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.25: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin 40 kV/cm elektrik alan değerindeki histerezis eğrileri.

Şekil 4.26'da ΔT -T grafiği ve P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri görülmektedir. ΔT -T grafiğine göre en yüksek ΔT (K) değeri yaklaşık 50°C'de 0,33 K olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.26: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin 40 kV/cm elektrik alanı ve farklı sıcaklık değerleri altındaki a) ΔT -T grafiği, b) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafiği.

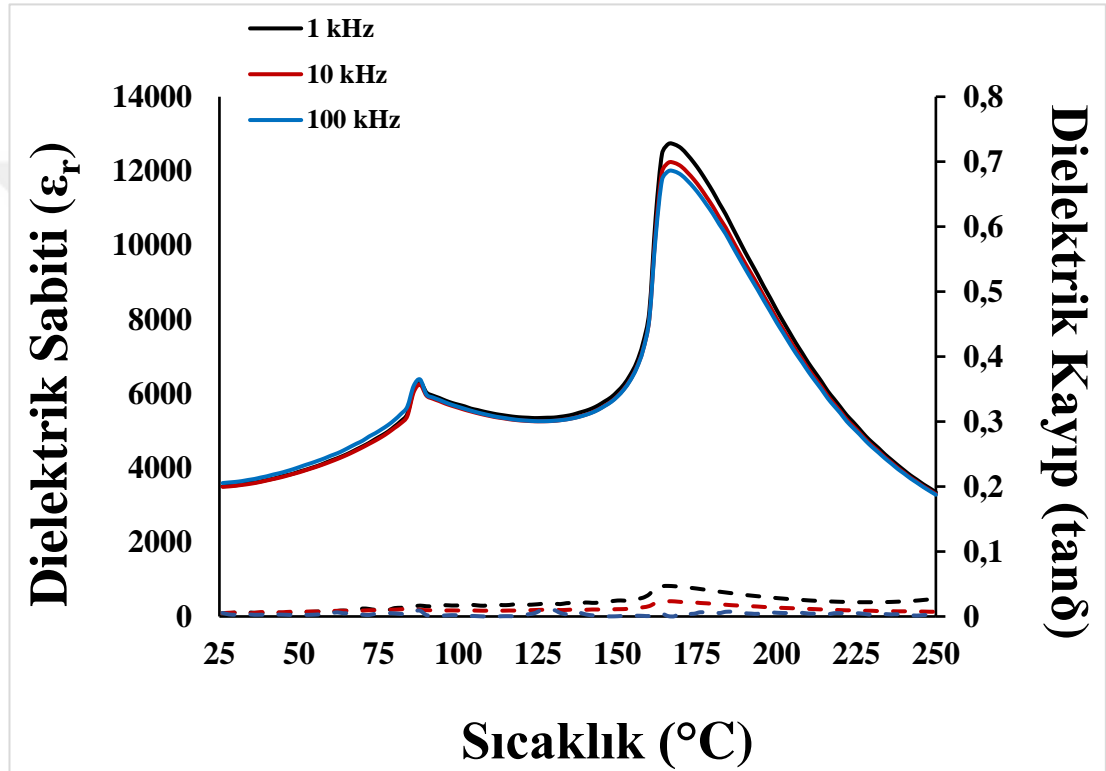
Tablo 4.9'da görüldüğü gibi PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal numunenin değerleri, aynı kompozisyona sahip tek kristal numuneden daha düşüktür.

Tablo 4.9: PMN-30PT kompozisyonuna sahip tek kristalin ve bulk malzemenin P_{\max} , P_r , E_c ve ΔT_{\max} değerlerinin karşılaştırması.

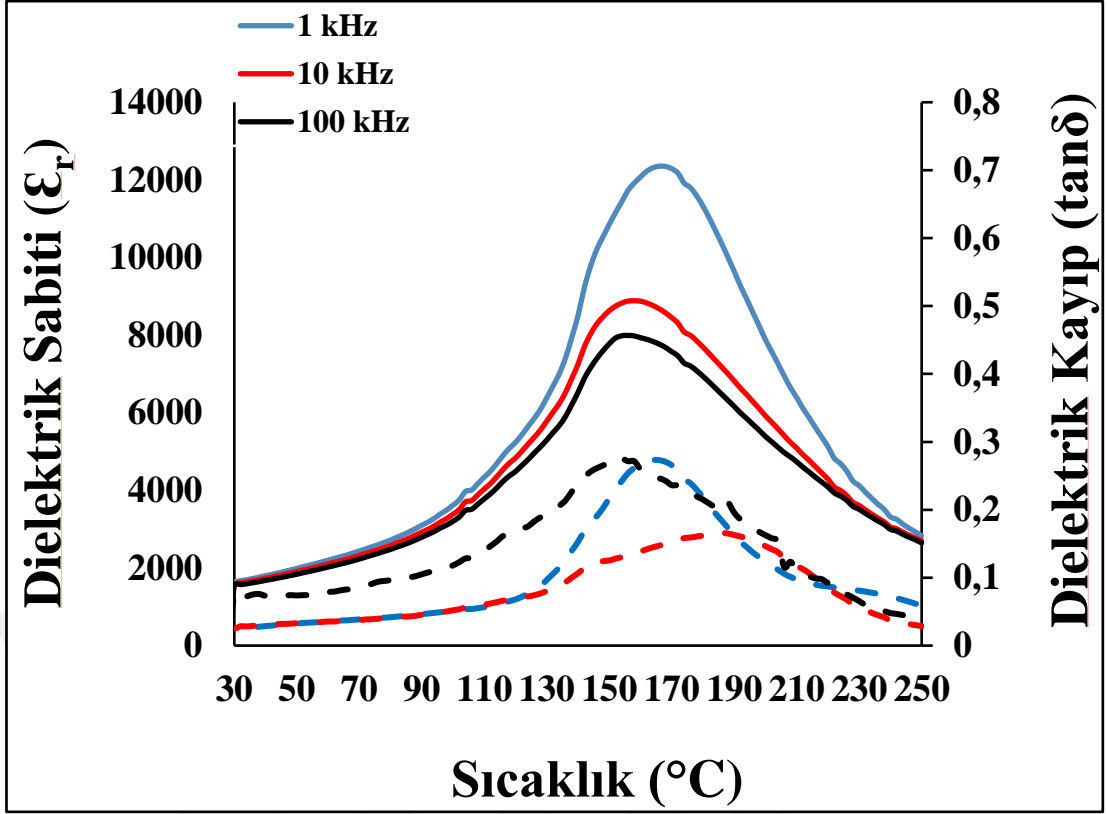
Kompozisyon	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		E_c (kV/cm)		ΔT_{\max} (K) - °C	$\Delta T/\Delta E$ (10^{-6}KmV^{-1})
	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C		
0.70PMN-0.30PT (Tek Kristal)	35,87	36,57	30,74	29,73	10,94	6,80	0,15-70°C	0,04
0.70PMN-0.30PT (Bulk)	28,73	25,67	13,43	7,72	5,33	3,29	0,33-50°C	0,08

4.5. 0.70 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ – 0.30 PbTiO₃ Kompozisyonuna Sahip <111> Doğrultusunda Büyütülmüş Tek Kristal ve Bulk Numunenin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi

Şekil 4.27’de PMN-30PT tek kristaline ait ve Şekil 4.28’de [42] PMN-30PT bulk numunenin 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans değerlerinde alınan dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri görülmektedir.



Şekil 4.27: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize PMN-30PT tek kristal seramik numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.



Şekil 4.28: PMN-30PT kompozisyonuna sahip polikristal bulk numunenin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafiği.

Tablo 4.10: <011> doğrultusunda büyütülmüş polarize ve depolarize PMN-30PT tek kristal seramik numunelerin Curie sıcaklığındaki sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm sonuçlarının frekansa göre karşılaştırması.

	T_c (°C)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)
PMN-30PT (Tek Kristal)			
1 kHz	166	12728	0,0470
10 kHz	166	12224	0,0233
100 kHz	166	11995	0,0004
PMN-30PT (Bulk)			
1 kHz	166	12353	0,2730
10 kHz	158	8886	0,1368
100 kHz	156	7992	0,2715

5. GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışmasında, Bridgman metodu ile üretilen $\langle 011 \rangle$ ve $\langle 111 \rangle$ doğrultularında büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT kompozisyonuna sahip ferroelektrik tek kristallerin, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yapısal ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları, elektrokalorik ölçüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, $\langle 011 \rangle$ ve $\langle 111 \rangle$ doğrultularında büyütülmüş (110) düzleminde kesilmiş 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristallerin farklı davranışlar sergilediği sonuçlarına varılmıştır.

Oda sıcaklığında farklı frekans ve elektrik alan değerleri altında yapılan ölçümlerde, $\langle 011 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristallerin artan frekans ile P_{\max} ve P_r değerleri azalıp E_c değerleri artarken; $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristallerin P_{\max} ve P_r değerleri artmakta ve E_c değerleri azalmaktadır. Bu, E_c 'nin frekansa bağıllığı ile açıklanabilmektedir. Ferroelektrik domainler, ferroelektrik polarizasyon değişiminde önemli bir role sahiptir. 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristallerinde 180° ve 180° olmayan ferroelektrik domainler bulunmaktadır. 180° domainlerin değiştirilmesi gerinim olmadan gerçekleşebilirken 180° olmayan domainlerin değişimi büyük gerinimler oluşturabilmektedir. 180° olmayan domainlerin değişimi için daha fazla zaman gerektiğinden, bu domainlerin değişimi elektrik alanının frekansına daha duyarlıdır. Sonuç olarak frekans arttıkça domain değişimi zorlaşmakta ve ölçülen E_c değeri artmaktadır. Buna ek olarak, E_c 'nin frekansa bağıllığı viskoz titreşim açısından da açıklanabilmektedir [41].

$\langle 011 \rangle$ doğrultularında büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik tek kristaller polarize ve depolarize durumlarda farklı elektrik alan değerleri altında pozitif elektrokalorik ve negatif elektrokalorik etkileri bir arada göstermektedir. Negatif elektrokalorik etki yukarıda da bahsedildiği gibi elektrik alanının neden olduğu serbest enerji değişiklikleri ve faz geçişleri ile ilgili olabilmektedir.

<111> doğrultularında büyütülmüş 0.70 PMN-0.30 PT ferroelektrik polarize tek kristallerde ise farklı elektrik alan değerleri altında negatif ve pozitif elektrokalik etkiler ayrı ayrı gözlenmiştir. Negatif ve pozitif elektrokalik etkileri birleştiren soğutma cihazları daha yüksek soğutma verimliliğine sahiptir [38].

0.70 PMN-0.30 PT kompozisyonuna sahip ferroelektrik tek kristal ve bulk numune karşılaştırmalarında ise; P_{max} ve P_r değerlerinin ferroelektrik tek kristal numunelerde daha yüksek olduğu görülmektedir. E_c değerleri ise düşük ve yüksek elektrik alan değerlerine göre değişiklik göstermektedir. Düşük elektrik alan değerleri altında bulk numunelerin E_c değerleri yüksek iken; yüksek elektrik alan değerleri altında ferroelektrik tek kristal numunelerin E_c değerleri daha yüksektir.

<011> doğrultusunda büyütülmüş tek kristallerin çoklu alanlar altında faz geçiş bölgeleri ikiye ayrılmaktadır. Sıcaklık arttıkça düşük elektrik alanda ve yüksek elektrik alanda fazlar arası geçişte ters yönlendirmeler gözlenmektedir. Bu durum, faz kararlılığı konusunda sıcaklık ve elektrik alanı arasındaki rekabeti göstermektedir. Faz geçişleri sırasında artan entropi, negatif elektrokalik etkiye neden olmaktadır. <111> doğrultusunda büyütülmüş tek kristallerin ise faz diyagramı <011>'e göre daha basittir ve yalnızca elektrik alanının neden olduğu bir faz geçişi mevcuttur. Bunun yanı sıra, negatif elektrokalik etki elektrik alanı kaynaklı faz geçişinden; pozitif elektrokalik etki ise domain değişiminden kaynaklanmaktadır [24].

Cihaz tasarımında $\Delta T/\Delta E$ değerlerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. **Tablo 4.4** ve **Tablo 4.7**'ye göre en yüksek $\Delta T/\Delta E$ değeri <111> doğrultusunda büyütülmüş tek kristal PMN-30PT'de 0,85 olarak ölçülmüştür. **Tablo 4.9**'a göre ise en yüksek $\Delta T/\Delta E$ değeri bulk PMN-30PT'de 0,08 olarak ölçülmüştür. Tek kristallerin üretimi sonrasında kesim noktalarının kompozisyonunun, bu değerlerin farklılığına neden olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Iyasara A. C., Odewale I.O., Nwabineli E. O., Osonwa N. O., Azubuike T. C., Amaakaven V.T. D., (2023), "Understanding ceramic science and technology beyond clay", International Journal of Information, Engineering & Technology, 12 (3), 17-24.
- [2] Carter C. B., Norton M. G., (2007), "Ceramic Materials, Science and Engineering", Springer, 6.
- [3] Mason T. O. "Magnetic Ceramics", (2016), Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/technology/magnetic-ceramics>.
- [4] Kao K. C., (2004), "Dielectric phenomena in solids, With emphasis on physical concepts of electronic processes", Elsevier Academic Press.
- [5] Choudhary R. N. P., Patri S. K., (2009), "Dielectric materials: Introduction, research and applications", Nova Science Publishers, Inc., 2-3.
- [6] Fang H., (2020), "Novel devices based on relaxor ferroelectric PMN-PT single crystals", Springer.
- [7] Barsoum M. W., (2003), "Fundamentals of ceramics", Institute of Physics Publishing, 465-466.
- [8] Moulson A. J., Herbert J. M., (2003), "Electroceramics, materials, properties, applications", Wiley, 52-55.
- [9] Sun E., Cao W., (2014), "Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and application", Elsevier, 124-210.
- [10] Newnham R. E., (2005), "Properties of Materials, anisotropy, symmetry, structure", Oxford University Press.
- [11] Manjon-Sanz A. M., Dolgos M. R., (2018), "Applications of Piezoelectrics: Old and New", Chemistry Of Materials, 8718-8726.
- [12] Berksoy-Yavuz A., (2018), "Kristalografik Dokuya Sahip $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$ - $[PbTiO_3]$ Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi, Karakterizasyonu Ve Enerji Hasatı Uygulamaları", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [13] Izyumskaya N., Alivov Y. I., Cho S. J., Morkoç H., (2007), "Processing, Structure, Properties and Applications of PZT Thin Films", Taylor & Francis, 111-202.
- [14] Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G. A., Rödel J., (2017), "BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives", Applied Physics Reviews, 4 (041305).

- [15] Kalem V., (2011), "Development of Piezoelectric Ceramic for Ultrasonic Motor Application", Doctor of Philosophy, Middle East Technical University.
- [16] Bain A. K., Chand P., (2017), "Ferroelectrics", Wiley.
- [17] Chaudhari V. A., Bichile G. K., (2013), "Synthesis, Structural, and Electrical Properties of Pure PbTiO₃ Ferroelectric Ceramics", Hindawi Publishing Corporation, 1-9.
- [18] Perantie J., Correia T., Hagberg J., Uusimaki A., (2014), "Electrocaloric Effect in Relaxor Ferroelectric-Based Materials", Springer, Engineering Materials 34, 47-89.
- [19] Xu B. X., Kleemann W., (2019), "Phase-Field Modeling of Relaxor Ferroelectrics and Related Composites", Technische Universitat Darmstadt, 1-186.
- [20] Tokkan M., (2020), "Ferroelectric Ceramic Polymer Nano Composites for Electrocaloric Cooling Applications", Master of Science, İzmir Institute of Technology, 1-84.
- [21] Kalem V., Düzen O., (2017), "PMN-PT-PMS Seramiklerinde Sinterleme Sıcaklığı Etkisiyle Yapısal ve Elektriksel Özelliklerin Optimizasyonu", SUJEST 5 (2), 144-152.
- [22] Kalem V., Aydın H. S., (2016), "PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] Esaslı Seramiklerde Kompozisyonun Yapısal ve Elektriksel Özelliklere Etkisi", 4 (2), 100-110.
- [23] Li F., Zhang S., Damjanovic D., Chen L. Q., (2018), "Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics", Advanced Functional Materials, 28 (37).
- [24] Li J., Yin R., Su X., Wu H-H., Li J., Qin S., Sun S., Chen J., Su Y., Qiao L., Guo D., Bai Y., (2020), "Complex phase transitions and associated electrocaloric effects in different oriented PMN-30PT single crystals under multi-fields of electric field and temperature", Acta Materialia, 182 (2020) 250-256.
- [25] Karakaya M., (2022), "Lead-Free Ferroelectric Ceramics For Energy Storage And Electrocaloric Cooling Applications", Doctor Of Philosophy, İzmir Institute of Technology.
- [26] Liu, X., Xue, S., Wang, F., Zhai, J., Shen, B., (2019), "Grain size dependent physical properties in lead-free multifunctional piezoceramics: a case study of NBT-xST system.", Acta Materialia, 164, 12-24.
- [27] Zheng M., Guan P., Ji X., (2023), "Orientation-tunable ferroelectric and energy storage properties in PMN-PT single crystals.", Royal Society of Chemistry, 25, 541-549.

- [28] Carvalho A. M. G., Imamura W., (2023), “A comprehensive thermodynamic model for temperature change in caloric effects”, *Eur. Phys. J. Plus*, 138:420.
- [29] Baydemir T., (2023), “Daha Sürdürülebilir Bir Dünya İçin Yeni Bir Soğutma Teknolojisi”, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, Sayı 673.
- [30] Barman A., Kar-Narayan S., Mukherjee D., (2019), “Caloric Effects in Perovskite Oxides”, *Advanced Materials Interfaces*, 1900291.
- [31] <https://www.ipm.fraunhofer.de/en/bu/energy-converters-thermal/expertise/caloric-systems/electrocaloric-systems.html>
Erişim Tarihi: 14.01.2024
- [32] Takeuchi I., Sandeman K., (2015), “Solid-state cooling with caloric materials. *Physics Today*”, 68 (12), 48–54.
- [33] Lu S. G., Zhang Q., (2009), “Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration. *Advanced Materials*”, 21 (19), 1983–1987.
- [34] Moreira R. L., (2012), “Electrocaloric effect in γ -irradiated P(VDF-TrFE) relaxors” *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012*.
- [35] Şanlı K., (2018), “BaTiO₃ Based Ferroelectric Materials For Electrocaloric Cooling Applications”, *Master Of Science*, İzmir Institute of Technology.
- [36] Cancan S., Amirov A., Huang H., (2023), “A review on different theoretical models of electrocaloric effect for refrigeration”, *Front. Energy*, 17 (4):478-503.
- [37] Shi J., Han D., Li Z., Yang L., Lu S. G., Zhong Z., Chen J., Zhang Q.M., Qian X., (2019), “Electrocaloric Cooling Materials and Devices for Zero-Global-Warming Potential, High-Efficiency Refrigeration”, Elsevier Inc., *Joule* 3, 1200-1225.
- [38] Huang D., Wang J. B., Zhong X.L., Li B., Zhang Y., Jin C., Zheng D. F., Meng X.J., (2017), “Giant negative electrocaloric effect in PbZrO₃/0.88BaTiO₃–0.12Bi(Mg_{1/2},Ti_{1/2})O₃ multilayered composite ferroelectric thin film for solid-state refrigeration”, *J. Appl. Phys.* 122, Issue 19.
- [39] Liu Y., Scott J. F., Dkhil B., (2016), “Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives”, *Appl. Phys. Rev.* 3, Issue 3.
- [40] Correia T., Zhang Q., (2014), “Electrocaloric Materials, New Generation of Coolers”, Springer, *Engineering Materials*, Volume 34, 1-253.
- [41] Qiao L., Xia S., Gao X., Liu Y., Song K., Guo H., Xu Z., Li F., (2021), “Frequency Dependence of Coercive Fields of [001]- and [011]-Poled Rhombohedral Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Single Crystals”, *IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control*, Volume 68, No 4, 1430-1436.

[42] Aykaç A., (2023), “0.70PMN-0.30PT Esaslı Piezoelektrik Seramiklerin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Tonpilye Tipi Dönüştürücü Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.



ÖZGEÇMİŞ

Fatma Deniz BELİÇ, 2014 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2019 yılında başarıyla tamamlamış ve kendi bölümünde 2021 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi'nde başlamıştır. 2022 yılında Karel Kalıp Sanayi A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi pozisyonunda yaklaşık bir buçuk yıl görev almış daha sonra Tepe Betopan Yapı Malzemeleri San. Tic. A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi pozisyonunda görevine devam etmektedir.

