

ESKİŞEHİR DEVLET MÜHENDİSLİK VE MİMARLIK AKADEMİSİ

AMONYUMHİDROJENSÜLFATIN
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ-

T. G.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

Fizik Asistanı

Ö N D E R O R H U N

Eskişehir Devlet Mühendislik Ve Mimarlık
Akademisi Makina Fakültesi

D O K T O R A T E Z İ

ESKİŞEHİR - ŞUBAT 1981

Ö N S Ö Z

Tez yöneticim Prof. Dr. Numan ZENGİN'e çalışmam süresince bana gösterdiği ilgi, destek, yardımları için saygı ve teşekkürlerimi ifade etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana değerli destek ve ilgilerini esirgemeyen Akademimiz Başkanı Prof. Dr. Suat MİRZA ve Makina Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Battal KUŞHAN'a, tezime ilgili deneysel çalışmalarımı yapmam için bütün imkanlarıyla bana destek olan Prof. Dr. H.MÜSER ve Dr. J.ALBERS başta olmak üzere Saarland Üniversitesi Teknik Fizik Enstitüsü Ferroelektrikler araştırma projesi elemanlarına, hazırladığı kristal numunelerini bana ölçüm için veren Dr. A.KLÖPPERPIEPER'e, Kürsü Başkanımız Prof. Dr. Ali AYDEMİR başta olmak üzere tüm öğretim üye ve yardımcılarına teşekkürlerimi sunarım. Tez müsveddelerinin daktilo edilmesinde Ayşe KIRDI'nın, grafik ve şekillerin çiziminde büyük özen gösteren Feritkan İZ'in katkıları oldu. Kendilerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve ilgisini hiç eksik etmeyen eşim Nevin ORHUN'a şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Amonyumhidrojensülfat kristallerinin -119°C ile -3°C arasındaki sıcaklık bölgesinde ferroelektrik davranış gösterdikleri 1958 de R.PEPINSKY ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. -119°C ve -3°C daki dielektrik anormallikler bunu gösteriyordu. PEPINSKY araştırmasında NH_4HSO_4 kristallerini, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ün konsantre H_2SO_4 deki çözeltisinin yavaş soğumaya bırakılması yöntemiyle elde etmişti. Yapılan dielektrik ölçümler, bu şekilde büyütülen NH_4HSO_4 kristallerinin dielektrik sabitinin en büyük değerinin 1400 civarında olduğunu ortaya koymuştu.

Daha sonra A.KLÖPPERPIEPER tarafından ergime yöntemiyle NH_4HSO_4 kristalleri büyütüldü. Bu yöntemle büyütülen NH_4HSO_4 kristallerinin dielektrik özellikleri henüz incelenmemişti. Bu nedenle tezin amacı, ergime yöntemiyle elde edilen NH_4HSO_4 kristallerinin dielektrik özelliklerini incelemek olmuştur.

NH_4HSO_4 de kompleks dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının frekans ve sıcaklığa bağlı değişimlerini incelemek, Curie sabitini tayin etmek, ferroelektrik bölgedeki histeresis eğrilerinden bulunan spontan polarizasyon değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimini incelemek tezin araştırma konuları olarak sıralanabilir. Bunlardan başka, NH_4HSO_4 de dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının terslerinin birbirine göre değişimleri de frekans parametresine bağlı olarak çeşitli sabit sıcaklıklarda elde edilmiştir.

A B S T R A C T

It has been found, by R. PEPINSKY et. al., in 1958, that ammonium hydrogen sulphate crystals showed a ferroelectric behaviour in the temperature range of -119°C to -3°C . The dielectric anomalies at -119°C and -3°C were confirming this behaviour. In his research, PEPINSKY used a method to obtain the NH_4HSO_4 crystals by slowly cooling the solution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ which is prepared in the concentrated H_2SO_4 . The dielectric measurements showed the maximum dielectric constant of the growth under such a condition NH_4HSO_4 crystals to be around 1400

NH_4HSO_4 crystals later have been grown up by A. KLÖPPER-PIEPER with the method of melting. The dielectric properties of latter crystals have not yet been studied. For this reason, the purpose of present thesis is to study the dielectric properties of these NH_4HSO_4 crystals which are obtained by the method of melting.

The study of frequency and temperature dependence of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant in NH_4HSO_4 , the determination of the Curie constant, the study of the temperature dependent variation of spontaneous polarization values which are found from the hysteresis curves in the ferroelectric region were the main research topics of the present thesis. The changes in the reciprocals of the real and imaginary parts of the dielectric constant in NH_4HSO_4 are obtained correspondingly each other in various constant temperatures depending upon the frequency parameter.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
İÇİNDEKİLER	IV
GİRİŞ	VII
BÖLÜM I KRİSTALLERİN KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYONU VE FERROELEKTRİKLİK	1
1.1 Kendiliğinden Polarizasyon	1
1.2 Polar bir kristal modeli	3
1.3 Bir dış alanın etkisi	6
1.4 Dielektriksel histeresis	7
1.5 Curie noktası	9
BÖLÜM II FERROELEKTRİKLERİN FENOMENOLOJİK TEORİSİ . . .	12
2.1 Termodinamik fonksiyonlar ve faz geçişleri	12
2.1.1 Potansiyel fonksiyonları, konum bü- yüklikleri, maddesel büyüklükler	12
2.1.2 Birinci tipten faz değişimi	18
2.1.3 İkinci tipten faz değişimi	20
2.1.4 Kritik Curie noktası yakınında faz değişimi	24
2.2 Ferroelektriklerde faz değişimlerinin termodinamik teorisi	27
2.2.1 Düzenleme parametresi olarak kendiliğinden polarizasyon	27
2.2.2 Elektrik alan şiddeti ve elektriksel polarizasyon arasındaki ilişki	31

2.2.3	Ferroelektrik kristalin dielektrik sabiti	34
2.2.4	Ferroelektrik faz değişimi noktasında dielektrik özelliklere sabit alanın etkisi	37
2.2.5	Açılım katsayılarının bulunuşu	41
BÖLÜM III	DIELEKTRİK KAYIP VE KOMPLEX DIELEKTRİK SABİTİ	43
3.1	Dielektrik kayıp açısı	43
3.2	Bir dielektrikle ilgili eşdeğer devreler	44
3.3	Komplex dielektrik sabiti	47
3.4	Debye ve Cole-Cole eşitlikleri	48
3.5	Cole-Cole eşitliğinin ferroelektriklere uyarlanması	52
BÖLÜM IV	AMONYUMHİDROJENSÜLFAT NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI	56
4.1	Amonyumhidrojensülfatın genel özellikleri	56
4.2	AHS kristallerinin elde edilmesi	57
4.3	Kesilen kristalin (001) yüzeylerinin altın kaplanması	57
BÖLÜM V	DIELEKTRİK SABİTİ ÖLÇÜM SİSTEMİ	58
5.1	Multifrekans LCR ölçerler	58
5.2	Sıcaklık programlayıcısı	59
5.3	Kryostat	60
5.4	Numune hücresi	61
5.5	Kompüter	68
5.6	Dielektrik sabiti ölçü sisteminin genel görünüşü	68

BÖLÜM VI	DIELEKTRİK ÖLÇÜMLER VE DEĞERLENDİRMELERİ	70
6.1	Dielektrik katsayısının frekansla değişiminin incelenmesi	70
6.1.1	Boş kapasitans ve C_0 ın hesaplanması	70
6.1.2	Deney koşulları	71
6.1.3	Deney datasının gösterimi	72
6.1.4	Ölçüm ve değerlendirme örnekleri	74
6.1.5	Deney sonuçlarının değerlendirilmesi	83
6.1.6	Deney sonuçlarının yorumlanması	92
6.2	Curie sabitinin tayin edilmesine bir örnek	93
6.3	Dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişiminin incelenmesi	98
6.3.1	Deney koşulları	98
6.3.2	Deney sonuçlarının değerlendirilmesi	99
6.3.3	Deney sonuçlarının yorumlanması	103
6.4	Kompleks dielektrik katsayısının gerçel ve sanal kısımlarının sıcaklıkla değişiminin incelenmesi	104
6.4.1	Deney koşulları	104
6.4.2	Deney sonuçlarının değerlendirilmesi	104
6.4.3	Deney sonuçlarının yorumlanması	113
BÖLÜM VII	SPONTAN POLARİZASYONUN ÖLÇÜLMESİ	114
7.1	Spontan polarizasyon	114
7.2	Spontan polarizasyon ölçü sistemi	115
7.2.1	Sinyal jeneratörü	115
7.2.2	Programlanabilen güç kaynağı	116
7.2.3	Hafızalı osiloskop	116
7.2.4	Elektrometre	116
7.2.5	X-Y Kaydedicisi	116
7.2.6	Spontan polarizasyon ölçü sisteminin genel görünüşü	117

7.3 Spontan polarizasyonun histeresis eğri-	
sinden yararlanarak hesaplanması	117
7.3.1 Ossiloğrafın büyütme katsayısı-	
nın hesaplanması	117
7.3.2 V_0 in histeresis yardımıyla bulunuşu	119
7.4 Spontan polarizasyonun sıcaklıkla değişimi	120
7.4.1 Deneyin yapılişı ve elde edilen	
histeresis eğrileri	120
7.4.2 Deney sonuçlarının yorumlanması	127
7.5 Elektrik alan şiddeti ile elektriksel	
polarizasyon arasındaki bağıntının fer-	
roelektrik bölgede AHS için bulunuşu	128
BÖLÜM VIII SONUÇ	131
REFERANSLAR	133
ÖZGEÇMİŞ	134

G İ R İ Ő

Amonyumhidrojensülfat kristallerinin -119°C ile -3°C arasında ferroelektrik davranış gösterdikleri 1958 de R.PEPİNSKY ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. PEPİNSKY araştırmasında NH_4HSO_4 kristallerini, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ün konsantre H_2SO_4 deki çözeltisinin yavaş soğumaya bırakılması yöntemiyle elde etmişti. Yapılan dielektrik ölçümler, bu şekilde büyütölen NH_4HSO_4 kristallerinin dielektrik sabitinin en büyük değerinin 1400 civarında olduğunu ortaya koymuştu.

A.KLÖPPERPIEPER tarafından ergime yöntemiyle büyütölen NH_4HSO_4 kristallerinin dielektrik özellikleri ise henüz incelenmemiştir. Bu nedenle bu tezde bu yöntemle elde edilen kristallerin dielektrik özellikleri incelenmiştir.

NH_4HSO_4 de kompleks dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının frekans ve sıcaklıkla değişimlerini incelemek, kristale ait Curie sabitini tayin etmek, ferroelektrik bölgedeki histeresis eğrilerini elde ederek spontan polarizasyonun sıcaklığa bağlı değişimini incelemek tezin araştırma konularını teşkil etmektedir.

B Ö L Ü M 1

KRİSTALLERİN KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYONU ve FERROELEKTRİKLİK

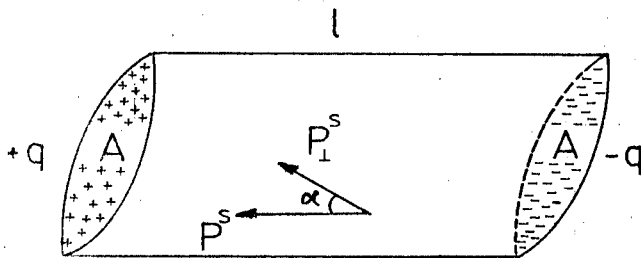
1. 1 KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYON

Bir kristalin elementer hücrelerinin j ninci atomal dipol momentlerinin ve elektriksel dipol momentlerinin vektörel toplamını oluşturalım. Buna ait kendiliğinden elektriksel moment

$$\vec{p}^s = \sum_j^N \vec{p}_j$$

olur. Burada N iyon tiplerinin sayısıdır. Şimdi dış elektriksel alanın olmaması halinde kendiliğinden polarizasyonu tanımlayalım.

Elementer hücrenin kendiliğinden elektriksel momenti, kristalin makroskobik bir büyüklüğüdür. Doğrudan doğruya ölçülemez. Bağlantıda ölçülen büyüklük olarak - yani makroskobik büyüklük olarak - kendiliğinden polarizasyonu koyabiliriz. Kendiliğinden polarizasyon, birim hacimdeki elektriksel moment olarak tanımlanır. P^s şeklinde gösterilir. Polar kristallerin büyük bir kısmında P^s , p^s ile aynı doğrultuya sahiptir. Uluslararası (MKSA) birim sisteminde polarizasyonun birimi 1 As/m^2 dir.



Şekil 1 Yüzey yükleri ve kendiliğinden polarizasyon P^s arasındaki ilişki.

Polarizasyonun nasıl ölçüleceğini göstermek için l uzunlukta ve A alan yüzeyine veya kesitine sahip bir silindir içine bir kristal numunesini yerleştirelim (Şekil 1). Kendiliğinden polarizasyon vektörü si-

lindir eksenine paralel olacak şekilde yönelmek ister. Çünkü kristalin pozitif ve negatif yüklerinin ağırlık merkezleri üst-üste düşmezler. Dipol sistemini numunenin alın yüzeylerindeki $+q$ ve $-q$ yükleri olarak alalım. Kendiliğinden polarizasyonun normal bileşeni için

$$P_1^S = P^S \cos \alpha$$

geçerlidir. Burada α , P^S ile alın yüzeyinin normali arasındaki açıdır.

Bu tanımda $P^S = q l / V$ dir. Buradaki V , numunenin hacmidir.

Böylece

$$P_1^S = (q l / V) \cos \alpha \quad (1.1)$$

olur.

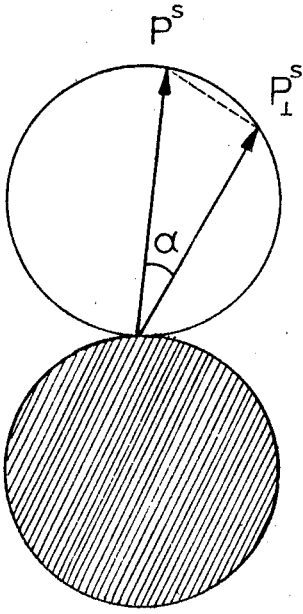
Alın yüzeyindeki yük yoğunluğu için

$$\sigma = q / A = (q l / V) \cos \alpha \quad (1.2)$$

yazabiliriz. (1.1) ve (1.2) eşitliklerinden

$$P_1^S = \sigma \quad (1.3)$$

olduğu ortaya çıkar. Yani P^S in normal bileşeni kristalin yüzeyindeki yük yoğunluğuna eşittir. Yüzey yüklerinin dağılımı bir endikatör yardımıyla açıkça gösterilebilir. $\sigma = P_1^S = P^S \cos \alpha$ bağıntısıyla verilen P^S ve P_1^S yarı doğruları bir noktaya taşınır. Böylece P^S yarıçaplı, birbirine teğet iki küre tanımlanan yüzeyi belirtir. Beyaz küre pozitif, siyah küre negatif yükleri göstermektedir (Şekil 2). Kendiliğinden polarizasyona rağmen normal olarak kristalin yüzeyindeki yükler sıfırdır. Çünkü yükler çevresindeki veya kristaldeki serbest yükler vasıtasıyla de-



Şekil 2 Polar bir kristalin yüzeyindeki yük yoğunluğunun indikatörü

ğişim yaparlar. Değişim, iletkenlik vasıtasıyla yapılmadan önce, tabakanın yüzeyindeki ölçme doğrudan yapılabilir.

Hissedilmeyecek kadar küçük bir gradyent ve buna uygun bir gerilimde, kristalde homojen bir sıcaklık değişimi ile yüzeysel yüklerin oluşumuna PİROELEKTRİK ETKİ adı verilir. Piroelektriklik, piroelektrik olarak da isimlendirilen polar kristalin kendine özgü bir özelliğidir.

ΔT gibi bir küçük sıcaklık değişiminde bu etki sayısal olarak bir lineer bağıntıyla yazılabilir:

$$\Delta P_i = \gamma_i \Delta T$$

γ_i maddesel büyüklüğü PİROELEKTRİK KATSAYISI olarak isimlendirilir. Kuvvetli piroelektrikliğe örnek olarak Lityum Sülfat ve Turmalin verilebilir. Turmalinde γ_i , $4 \cdot 10^{-6}$ As/m² K⁰ değerindedir.

1.2 POLAR BİR KRİSTAL MODELİ

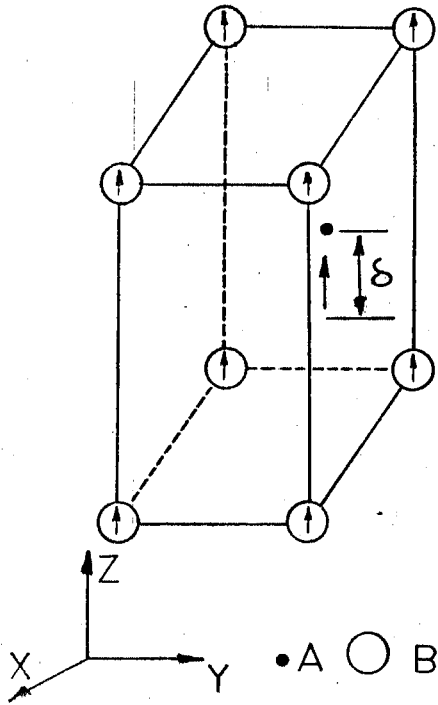
Bir katyondan (A⁺) ve bir anyondan (B⁻) oluşan örgüleri olan bir kristali ele alalım. A⁺ iyonları B⁻ hücrelerinin içinde bir dört katlı eksen üzerinde olmak isterler ve bu eksen merkezden δ kadar uzaktadır (Şekil 3). Böyle bir kristal, si-

metriden dolayı bir elektronik ve atomal dipol moment ile bunun yanında iç elektrik alana sahiptir. Ayrıca polar z-ekseni doğrultusunda bir kendiliğinden polarizasyonada sahiptir.

B^- hücrenin merkezinde, A^+ iyonları anharmonik olarak bağlanmışlardır. İç alanın ihmal edilmesi halindeki potansiyel enerji

$$U = (c/2) z^2 + (b/4) z^4$$

şeklinde ise q^* etkin yüklerinin (*), yukarıda sözü edilen dizilişi düşünülebilir. Bu bağıntıda z , hücrenin ağırlık merkezinden olan uzaklığını gösteriyor.



Şekil 3 Bir polar kristal modelinde iyonların dizilişi.

c sıfırdan küçük ya da büyük olabilirken, b sıfırdan mutlak olarak büyük olmak zorundadır.

Dipol momentle z uzaklığı birbirlerine şu bağıntıyla bağlıdır:

Dipol momentle z uzaklığı birbirlerine şu bağıntıyla bağlıdır:

$$P = a q^* z$$

Diğer taraftan dipol momentle iç elektrik alan şiddeti orantılıdır:

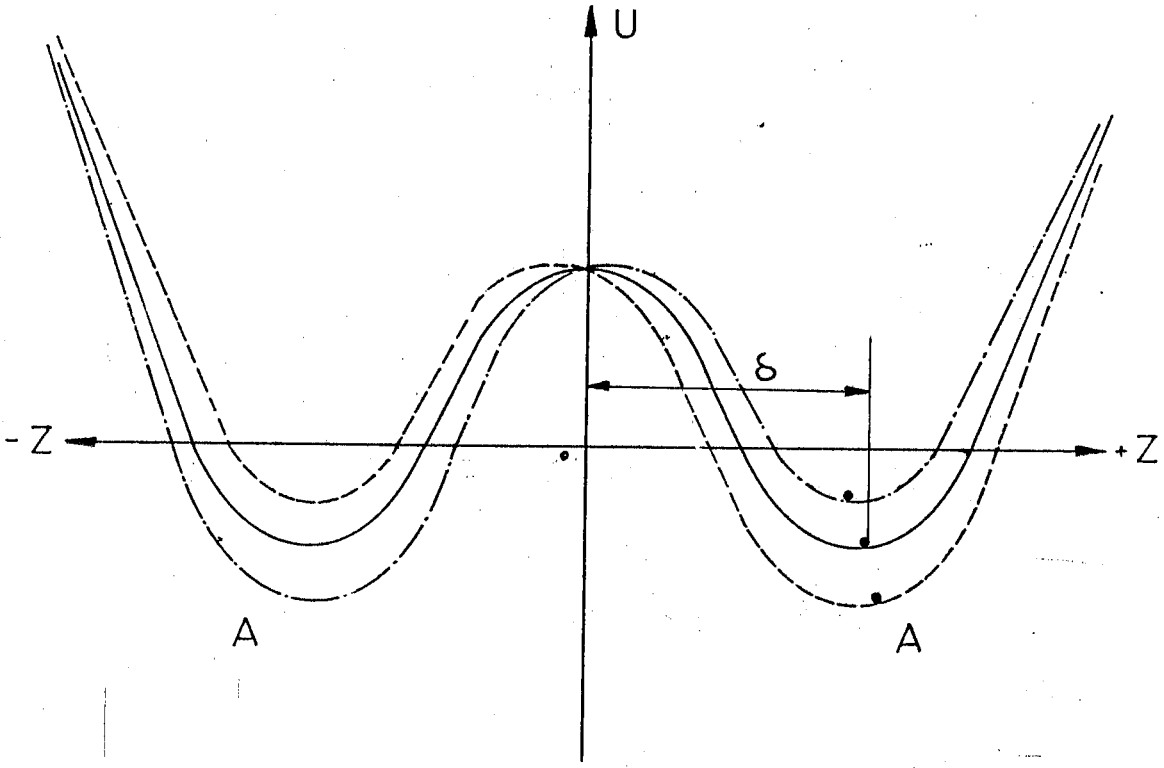
$$E^i = k p = \beta q^* z \quad (1.4)$$

Burada $k = \beta$ alınıyor. Potansiyel enerji iç alanla azalır.

$$U = (c/2) z^2 + (b/4) z^4 - (\beta/2) q^* z^2 \quad (1.5)$$

Bu fonksiyonun değişimi (Şekil 4) de gösteriliyor. ($c - \beta q^{*2} < 0$ hali için)

(* Etkin yük, iyon yükü ile iyonlanma katsayısının çarpımıdır.)



Şekil 4 A iyonlarının potansiyel enerjisinin z uzaklığına bağlılığı (— alan yok; - - - alanla paralel +z; - . - . - alanla paralel -z)

A⁺ iyonlarının denge durumunda merkezden olan uzaklıkları δ şu koşulla belirlenir.

$$\frac{\partial U}{\partial z} = c\delta + b\delta^3 - \beta q^2 \delta = 0 \quad (1.6)$$

Potansiyel minimum için buradan

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\beta q^2 - c}{b}} \quad (1.7)$$

elde edilir.

δ , denge durumları için yalnız şu koşulla gerçeldir.

$$\beta q^2 > c \quad (1.8)$$

Her iki tarafı δ ile çarpalım, böylece (1.4) ü de dikkate alırsak

$$\beta q^2 \delta = q^* E^i > c \delta \quad (1.9)$$

bulunur. Böylece buraya kadar incelenen bir iyon kristal modelimizde kendiliğinden polarizasyonun varlığı için gerekli koşuldur: Eşitlik (1.9) un sol tarafındaki iç alandan gelen dipol-dipol etkileşmesi (Coulomb etkileşmesi) nin katkısı, kısa menzilli etkileşmeninkinden büyük olmalıdır. Burada c elastik geri çağırıcı kuvvettir. Kararlı bir çözüm doğal olarak yalnız anharmonik bağlanma halinde elde edilir. $b = 0$ ise (1.5) den görüldüğü gibi kararlı bir çözüm yoktur /4/.

1.3 BİR DIŞ ALANIN ETKİSİ

Kristal modelimizi bir dış elektrik alanın etkisi altına bırakalım. Böylece (1.5) deki gibi A^+ iyonlarının potansiyel enerjisine ilave bir terim eklenirse (Şekil 4) de görülen eğri elde edilir. Katyon, elemanter hücrenin merkezinden, bütün iyonların elektronik dipol momentleri gibi atomsal dipol momentlerini de büyütecek şekilde uzaklaşır. Kendiliğinden polarizasyona indüklenme terimi de eklenir.

$$\vec{P} = \vec{P}^s + \vec{P}^{ind}$$

Alan doğrultusunu ters çevirirsek, ilk önce potansiyel enerji değişir. Bu nokta nokta olarak (Şekil 4) de gösterilmiştir. Ayrıca ilk durumda olduğu gibi dış alan ilkiyle ters işaretli ilave bir polarizasyon oluşturur. Kendiliğinden polarizasyonun büyüklüğü indüklenen polarizasyondan bağımsız, alan şiddetine ise lineer bağlıdır. Bu durum, dipolmoment ve özellikle kendiliğinden

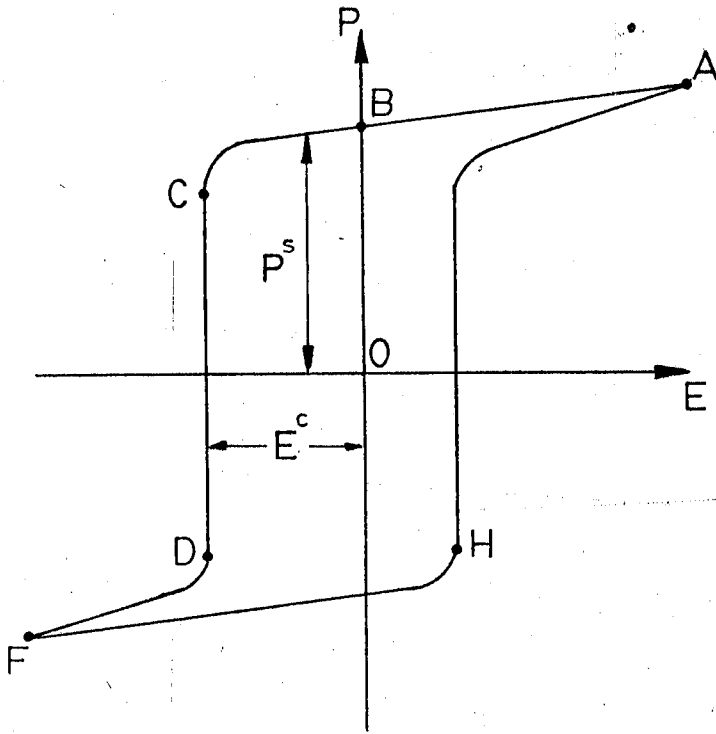
den polarizasyon olmaksızın da doğrudur.

Bunun yanında başka şekilde davranan piezoelektrik kristaller de vardır. (Şekil 4) de görüldüğü gibi $z = \pm \delta$ daki minimumlar arasında $z = 0$ daki potansiyel duvarı çok yüksek olmazsa, yeterli şiddette bir dış alan uygulamakla z -yerdeğişiminin, iç alanın, dipol momentlerin ve kendiliğinden polarizasyonun işaretleri değişir. Böyle bir kutup ya da yön değişiminin mümkün olduğu kristallere ferromagnetiklikteki davranışa benzediği için FERROELEKTRİK adı verilir. Seignette tuzunda, Potasyumsodyumtartrat ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) da bu olay ilk defa bulundu. Bu nedenle "Seignetteelektriklik" olarak ilk zamanlar isimlendirildi.

1.4 DIELEKTRİKSEL HİSTERESİS

Kutup değişimi işlemi, ferroelektrik eksen doğrultusunda polarizasyonun elektrik alan şiddetine bağıllığı şeklinde ifade edilir (Şekil 5). İlk önce idealleştirilmiş koşulları ortaya koyalım. (Şekil 4) ve (Şekil 5) daki A noktasındaki duruma uyan bir kristali ele alalım. Yani $+z$ doğrultusundaki bir alan şiddetinin oluşturduğu, (Şekil 5) da OB parçası ile gösterilen kendiliğinden polarizasyon A üzerine bir etkide bulunarak, onu indüleyecektir. Eğer ters yönde elektrik alanı büyütürsek önce sıfır olur ve alanın kesilmesiyle negatif bir değer alır. Bu değeri $z = 0$ da bulunacaktır (Şekil 4). Alan şiddetinin herhangi bir küçük artışı kendiliğinden polarizasyonun yönünü ters çevirecektir. (Şekil 5 daki CD parçası) Bundan sonra kristal modeli bir dielektrikte olduğu gibi normal bir $P(E)$ bağımlılığıyla H noktasının yakınına ulaşıncaya kadar hareket eder. Burada kendiliğinden polarizasyonun eski

doğrultusuna yöndeğişimi meydana gelir. Eğer elektrik alan şiddeti, koersitif alan şiddeti E^c den - gideren alan şiddeti, polarizasyonu ortadan kaldıran alan şiddeti olarak da isimlendirilir - büyük değerlere ulaşırsa; polarizasyonla elektrik alan şiddeti arasındaki ilişkinin gözlenebildiği dielektrik histeresis, bir ferroelektriğin karakteristik bir tanıtıcısı olur.



Şekil 5 Bir ferroelektriğin dielektrik histeresis

Böyle bir eğriden kendiliğinden polarizasyonun büyüklüğü, doğrudan elde edilir. (Şekil 5) deki histeresis eğrisinin E eksenini kestiği noktadaki alan şiddeti değeri $E = E^c$ koersitif ya da gideren alan şiddetidir. Kendiliğinden polarizasyon ise P ekseninin histeresis eğrisi tarafından kesildiği noktadaki polarizasyon değeri (P^s) dir. Bu işlem deneysel olarak şöyle yapılır: (Şekil 5) deki A

ve F ye yakın noktalarda görülen "doygunluk dalları" nın lineer kısımları $E = 0$ a extrapole edilir. Koersitif alan şiddeti ve kendiliğinden polarizasyon değerlerinin değişimleri histeresisin şeklinin değişmesine neden olur. Bu değerlerin değişimleri ise bir ferroelektrik kristal için önem taşır.

1.5 CURIE NOKTASI

Ferroelektrikliğin bir diğer önemli karakteristiği, kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağlı oluşudur. Genel olarak kendiliğinden polarizasyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Ayrıca polar olmayan faza geçişin gerçekleştiği bir faz değişim noktası vardır.

(Şekil 3) deki AB kristal modelimizin uygun bir yüksek başlangıç sıcaklığında kübik olduğunu, katyonlar gibi anyonların da simetri merkezlerinde olduğunu, örgü kompleksi vasıtasıyla dizilişlerinin serbestlik derecesi olmaksızın tanımlandıklarını kabul edelim. Böyle bir kristal ne bir polar eksene, ne de bir dipol momente sahiptir. Atomlara etkiyen ortalama iç alan sıfırdır. Buna göre A^+ iyonları B^- iyonlarının elemanter hücrelerinin merkezinde bir potansiyel minimuma sahiptir. Öyleyse eşdeğerli bir denge konumu etrafında salınımlar yaparlar. Ama şu da olabilir: A^+ iyonları B^- lerin merkezlerinde her iki tarafta potansiyel minimuma sahip olurlar, potansiyel duvarı ΔU iki taraf arasında kT den küçük olduğu için (k Boltzman sabiti) birinden diğerine herhangi bir şekilde geçebilirler. Sıcaklığın azalmasıyla termik enerji de düşer. Eğer potansiyel minimumunu aşacak kadar enerjileri yoksa merkezin dışındaki durumlarda A^+ iyonları değişmez bir konum kazanırlar ve kristal bir kendiliğinden polarizasyon kazanır. Bu durumda elemanter hücre, kübik sistemden tetragonal sisteme geçerek kendiliğinden bir şekil değişikliği yapar.

Bu anlatılanların meydana geldiği sıcaklık, ferromagnetizmaya olan benzerliğinden ötürü CURIE NOKTASI olarak isimlendirilir. Bu sıcaklığın üstünde kristal PARAELEKTRİK olarak bilinir.

Potasyum hidrojen difosfat, $\text{KH}(\text{PO}_4)_2$ de Curie noktası -151°C , Triglisin sülfat, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ de 49°C de bulunur. Bu konuda bir istisna, iki tane Curie noktasına sahip olan Seignette tuzudur. Yalnız -18°C ve 24°C arasında polardır. Baryumtitanat (BaTiO_3) 120°C de Curie noktasına sahiptir. Fakat bunun yanında 0°C ve -90°C de sadece kendiliğinden polarizasyonun doğrultusunun değiştiği iki tane daha faz değişimi noktasına da sahiptir. Mevcut olduğu bölgenin tümünde bir kendiliğinden polarizasyona sahip ferroelektriklerde vardır. Bunların tipik bir temsilcisi Guanidinaleminyum sülfat hegzahidrat, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ dir. Kendiliğinden polarizasyon sıcaklığın artmasıyla artar. Yani sıcaklığın artmasıyla kendiliğinden polarizasyonun azalması kuralına bu kristalde uyulmaz. AB kristal modelimizde olduğu gibi atomların basit bir yerdeğişimi ile oluşan kendiliğinden polarizasyonun tasviri, doğal olarak bütün ferroelektriklerde kabul edilemez. Faz değişimleri gerçekten zor ve henüz tam olarak açıklanamamış yapı elemanlarının dizilişinin değişim süreci - hidrojen bağları, kökler ve iyon komplekslerinin iyonları ve protonların dizilişlerinin değişimi gibi - olarak düşünülür.

Curie noktasında yapı elemanlarının dizilişinin değişimi nedeniyle ferroelektrik kristaller bu sıcaklığın civarında oldukça kararsız ve dış etkilere karşı büyük bir uysallık içindedirler. Curie noktasında meydana gelen faz değişimi o kristale ait birkaç fiziksel büyüklüğün sıcaklığa bağlılığının anormalleşmesi biçiminde görülür. Örneğin piezoelektrik ve elastik katsayılar, özgül ısı kapasitesi, çift kırılma, iletkenlik ve özellikle dielektrik katsayısı gibi.

Dielektrik katsayısı normal ve lineer dielektriklerde olduğu gibi ferroelektriklerde de Curie noktasının üst tarafında sıcaklık düşerken artar. Faz değişimi noktasında, ferroelektrik eksen doğrultusundaki dielektrik katsayısı birdenbire dik bir şekilde sıçrar. Bağıl dielektrik sabiti - bundan sonra dielektrik katsayısını kısaca DK ile göstereceğiz- ϵ_r için bu sıçrayış en çok 10^5 e kadar olduğu ferroelektrik kristallerde görülmüştür. Buna örnek (Şekil 6) da Baryumtitanat kristali için ϵ_r ve $1/\epsilon_r$ nin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir.

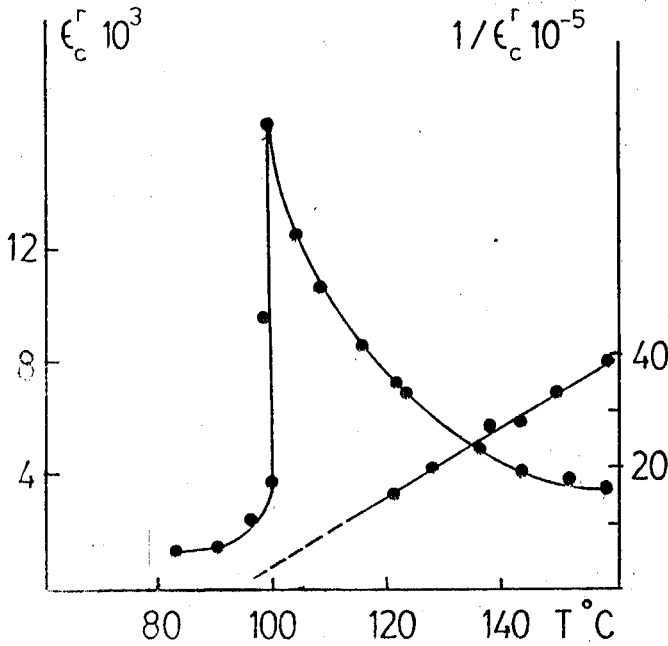
Buradaki değişim, ferroelektriklerin çoğunda da olduğu gibi çok büyük bir sıcaklık aralığında CURIE-WEISS KANUNU ile ifade edilir:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{C}{T - T^c} \quad (1.10)$$

ϵ^0 sabit terimi çoğu kez ikinci terim yanında ihmal edilebil-

diği için $1/\epsilon_r$ lineer bir sıcaklık bağımlılığı gösterir (Şekil 6). Bu formülde C Curie sabiti ve T^c Curie sıcaklığı olarak isimlendirilir.

(Şekil 6) daki $1/\epsilon_r$ nin sıcaklığa bağlı değişiminden yararlanarak CURIE-WEISS kanununda verilen formülden hesap yapılarak C Curie sabiti hesaplanabilir.



Şekil 6 Baryumtitanatta ferroelektrik eksen doğrultusundaki ϵ_c^r bağıl dielektrik sabiti ve $1/\epsilon_c^r$ nin sıcaklığa bağlı değişimleri.

B Ö L Ü M 2

FERROELEKTRİKLERİN FENOMENOLOJİK TEORİSİ

2.1 TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR VE FAZ GEÇİŞLERİ

2.1.1 POTANSİYEL FONKSİYONLARI, KONUM BÜYÜKLÜKLERİ, MADDESEL BÜYÜKLÜKLER

Bir kristalin denge konumu, herhangi bir diğer termodinamik sistemde olduğu gibi iç ve dış parametrelerin sonlu sayısı ile tanımlanabilir. Mekanik ve elektrik etkiler altındaki kristallerde bunun için aşağıdaki konum büyüklükleri kullanılır.

Dış Parametreler

SICAKLIK T (SKALAR)

MEKANİK GERİLİM T_{mn}

İç Parametreler

ENTROPİ S (SKALAR)

MEKANİK GENLEŞME S_{mn}

(Yukarıdaki iki büyüklük 2. mertebeden 6 bağımsız değişkenli tensörlerle gösterilirler.)

ELEKTRİK ALAN E_m

ELEKTRİKSEL POLARİZASYON P_m

(Bu ikisi de vektörel büyüklüktür ve üç bileşene sahiptirler.)

T_{mn} ve E_m termodinamik kuvvetler olarak f_i şeklinde, S_{mn} ve P_m termodinamik koordinatlar olarak h_i şeklinde ifade edilirler.

Isı bilgisinin bu temel iki büyüklüğü cinsinden, bir termodinamik sistemde birim hacme düşen iç enerjideki değişime, du-

rum büyüklükleriyle şöyle ifade edilir.

$$dU = T dS + dW \quad (2.1.1)$$

$$dW = \sum_i f_i dh_i$$

Birinci terim birim hacme düşen tersinir ısıyı temsil eder. İkinci terimde gösterilen dW işi iki terimden oluşur. Bunlardan mekaniksel iş:

$$dW^{\text{mek}} = T_{mn} dS_{mn} \quad (2.1.2)$$

elektriksel iş:

$$dW^{\text{el}} = E_m dP_m \quad (2.1.3)$$

şeklinde yazılır.

Bu yazılıştta toplamları birleştireceğiz. Yani bir terimde iki kere gelen terimleri toplayabiliriz. O zaman eşitlik (2.1.2) ve eşitlik (2.1.3) şu şekli alacaklardır:

$$dW^{\text{mek}} = T_{11} dS_{11} + T_{22} dS_{22} + T_{33} dS_{33} \\ + 2T_{12} dS_{12} + 2T_{23} dS_{23} + 2T_{13} dS_{13} \\ dW^{\text{el}} = E_1 dP_1 + E_2 dP_2 + E_3 dP_3$$

Burada gerilim ve genleşme tensörlerinin simetrisi gözönüne alınır: $T_{mn} = T_{nm}$ ve $S_{mn} = S_{nm}$ dir. İncelediğimiz durumda iç enerjinin değişimi şu şekli alır:

$$dU = T dS + T_{mn} dS_{mn} + E_m dP_m$$

Bu $U (S, S_{mn}, P_m)$ potansiyel fonksiyonunun bir tam differansiyelidir. Bağımsız değişkenlerin fonksiyonları olan durum büyüklükleri, normal kristallerde lineer durum eşitlikleri ile ifade edilir, ki bunlar U nun kısmi türevlerinden elde edilirler:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, T_{mn} = \frac{\partial U}{\partial S_{mn}}, E_m = \frac{\partial U}{\partial P_m}$$

Diğer durum büyüklükleri bağımsız değişkenler olarak kullanılmak istenirse LEGENDRE dönüşümü vasıtasıyla, iç enerjiden istenen potansiyel fonksiyonu bulunur. Örneğin Entropi yerine bağımsız durum büyüklüğü olarak sıcaklık kullanılmak istenirse, istenen potansiyel fonksiyonu SERBEST ENERJİ adı verilerek şöyle bulunur.

$$F (T, S_{mn}, P_m) = U - TS$$

Bunun differansiyeli

$$dF = d(U - TS) = -S dT + T_{mn} dS_{mn} + E_m dP_m \quad (2.1.4)$$

dir. Benzer şekilde (Serbest elastik entalpi fonksiyonu) ve (Serbest elektriksel entalpi fonksiyonu) ile bunların differansiyelleri sırasıyla aşağıdaki gibi bulunurlar.

$$G_1 (T, T_{mn}, P_m) = U - TS - T S_{mn}$$

$$dG_1 = -S dT - S_{mn} dT_{mn} + E_m dP_m \quad (2.1.5-a)$$

$$G_2 (T, S_{mn}, E_m) = U - TS - E_m P_m$$

$$dG_2 = -S dT + T_{mn} dS_{mn} - P_m dE_m \quad (2.1.5-b)$$

SERBEST ENTALPİ ya da GIBBS FONKSİYONU ile bunun differansiyeli şu şekildedir.

$$G(T, T_{mn}, E_m) = U - TS - T_{mn} S_{mn} - E_m P_m$$

$$dG = -S dT - S_{mn} dT_{mn} - P_m dE_m \quad (2.1.5-c)$$

Gerilim ve genleşme tensörlerindeki 9 bileşenden, simetrikleri nedeniyle yalnız 6 tanesi birbirinden bağımsızdır. Bu nedenle deneysel araştırmalarda gerilim ve genleşme daha çok 6 bileşenli satır ya da sütun matrisiyle gösterilir.

Bu matrislerin bileşenleri olan T_i , S_i ($i = 1, \dots, 6$) aşağıdakiler gibidir:

$$T_1 = T_{11} \quad , \quad T_2 = T_{22} \quad , \quad T_3 = T_{33} \quad , \quad T_4 = T_{23}$$

$$T_5 = T_{13} \quad , \quad T_6 = T_{12} \quad , \quad S_1 = S_{11} \quad , \quad S_2 = S_{22}$$

$$S_3 = S_{33} \quad , \quad S_4 = 2S_{23} \quad , \quad S_5 = 2S_{13} \quad , \quad S_6 = 2S_{12}$$

Potansiyel fonksiyonunun birinci differansiyeli olan durum büyüklükleri deneysel olarak doğrudan ölçülebilir. Bunun yanında daha yüksek dereceli differansiyeller, kristalin özellikleri vasıtasıyla tayin edildikleri için maddesel büyüklükler olarak isimlendirilirler. Durum eşitlikleri yardımıyla integral alınarak potansiyel fonksiyonunun kendisi bulunur. Doğal olarak bu, kristalin özellikleri üzerine hiçbir ilave bilgi getirmez. Potansiyel fonksiyonunun varlığı gerçeğinden çeşitli fiziksel özellikler arasında ilişkiler kurulabilir.

Örneğin kristal piezoelektrik ise, yani bir mekanik gerilimle orantılı olarak polarizasyon ortaya çıkıyorsa,

$$P_m = d'_{mi} T_i + \chi_{mn} E_n \quad (2.1.6-a)$$

dir. d'_{mi} piezo modülü, χ_{mn} dielektrik süseptibilite olup, sabit gerilim ve sıcaklıkta ölçülürler. Bu doğrudan etkinin yanında birde ters orantılı piezoelektrik etki de vardır ki burada uygulanan elektrik alanın etkisi altında bir genleşme söz konusudur /1/.

$$S_j = s_{ij} T_i + d''_{mi} E_m \quad (2.1.6-b)$$

dir. s_{ij} elastik esneklik olup sabit elektrik alan şiddeti ve sıcaklıkta ölçülür.

d'_{mi} yi eşitlik (2.1.6-a) veya bilhassa eşitlik (2.1.5-c) nin kısmi türevlerinden yazarsak, şunu buluruz:

$$d'_{mi} = \frac{\partial P_m}{\partial T_i} = - \frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial T_i} = - \frac{\partial^2 G}{\partial T_i \partial E_m} = \frac{\partial S_i}{\partial E_m} = d''_{mi}$$

Doğrudan ve ters orantılı piezoelektrik etkiler böylece aynı maddesel büyüklüklerle ifade edilmiş oluyorlar. Aynı şekilde birbirinden farklı maddesel büyüklükler arasındaki başka ilişkiler elde edilebilir. /2/

Durum büyüklükleri örneğin eşitlik (2.1.6-a) ve eşitlik (2.1.6-b) gibi eşitliklerle birbirlerine bağlılarsa istenen potansiyel fonksiyonu bağımsız durum büyüklükleri ve maddesel büyüklükler cinsinden ifade edilebilir. Örnek olarak bu serbest entalpi için geçerlidir. Eşitlik (2.1.5-c):

$$G = G^0 - (1/2) s_{ij} T_i T_j - (1/2) \chi_{mn} E_m E_n - d_{mj} E_m T_j \quad (2.1.7)$$

Eşitlik (2.1.7) deki formülde yalnız mekaniksel ve elektriksel konum büyüklükleri dikkate alınıyor. Tamamen benzer biçimde aşağıdakiler de bulunur:

$$F = F^{\circ} + (1/2)c_{ij} S_i S_j + (1/2)\beta_{mn} P_m P_n + h_{mj} P_m S_j \quad (2.1.8)$$

$$G_1 = G_1^{\circ} - (1/2)s_{ij} T_i T_j + (1/2)\beta_{mn} P_m P_n - g_{mj} P_m T_j \quad (2.1.9)$$

$$G_2 = G_2^{\circ} + (1/2)c_{ij} S_i S_j - (1/2)\chi_{mn} E_m E_n - e_{mj} E_m S_j \quad (2.1.10)$$

$$(m, n = 1, 2, 3; i, j = 1, \dots, 6)$$

Aynı sembollerle gösteriliyorlarsa bile bu eşitliklerdeki maddesel büyüklükler, anlamca farklıdır. Yani c_{ij} , s_{ij} , β_{mn} , χ_{mn} her eşitlikte farklı anlam taşır. Bunlar bağımsız değişkenlerin sabit olmaları durumundaki durum büyüklüklerinin -bağımlı ya da bağımsız-kısmi türevlerini gösterirler.

Potansiyel fonksiyonları ve durum eşitlikleri, kristalin nokta gruplarını veya kristal sınıfını tayin eden simetri dönüşümleri altında invaryant kalmalıdır. Bununla maddesel büyüklüklerin matris biçimini belirleyebiliriz. Diğerleri arasındaki belirli ilişkilere karşılık, s_{ij} , χ_{mn} , d_{mi} vs. gibi bileşenlerin bir kısmının sıfır olabilmesi durumu ortaya çıkar. /2 /
Bunun dışında eşitlik (2.1.7 den 10) a kadar olan eşitliklerde bunlar birbirine dönüştürülür.

Etrafından bir üst veya sınır yüzeyi ile ayrılmış makroskobik bir homojen sistemle bir faz belirlenir. (Kesim 1. 5) de incelediğimiz gibi çeşitli kristal modifikasyonları veya fazları ile katı hal yapıları farklılaşır. Dış parametreler (sıcaklık, mekanik gerilim özellikle basınç, elektrik alan) sürekli olarak değişiyorsa, kristal örgüsünün yapı elemanlarının dizilişinin başkalaşımına enerjisel bir değişim olarak bakmak daha uygun olacaktır. Yani polimorf bir faz değişimi meydana gelecektir. Buna tanınmış birkaç örnek: elmas-grafitin faz değişimleri, gri-beyaz kalayın ve rombik-monoklinik kükürtün faz değişimleridir.

Bu faz değişimleri iki tipe ayrılabilir. Birinci tip faz değişimi, bir faz değişimi ısısı ile bunun yanında hacmin ve durum büyüklüklerinin sıçrama biçimindeki değişimleriyle ortaya çıkar. Bunlara tipik örnekler ergime, kristalleşme, buharlaşma, sublimleşmedir. İkinci tipten faz değişiminde, faz değişimi ısı ve durum büyüklüklerindeki sıçrama biçimindeki değişiklikler yoktur.

Bir faz değişimi noktasında, p basıncı (mekanik gerilimle ifade edilir: $T_1 = T_2 = T_3 = -p$ $T_4 = T_5 = T_6 = 0$) ve T sıcaklığı (elektiriksel durum değişikliklerinden önce göreceğiz) için:

$$p^{(1)} = p^{(2)}, T^{(1)} = T^{(2)}, G^{(1)} = G^{(2)} \quad (2.1.11)$$

gecerlidir. Burada kullanılan üst indisler, değişimden önceki ve sonraki durumları belirliyor.

Son yazılan eşitlikten differansiyeli oluşturalım:

$$\frac{\partial G^{(1)}}{\partial T} dT + \frac{\partial G^{(1)}}{\partial p} dp = \frac{\partial G^{(2)}}{\partial T} dT + \frac{\partial G^{(2)}}{\partial p} dp$$

Eşitlik (2.1.5-c) yi gözönüne alırsak, yani

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

entropisi ve ($\partial T_m / \partial p = -1$) nedeniyle

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial G}{\partial T_m} \frac{\partial T_m}{\partial p} = S_1 + S_2 + S_3 = \frac{\Delta V}{V}$$

hacim değişimi anlamına geliyorsa, böylece CLAUSIUS-CLAPEYRON denklemini elde ederiz.

$$\frac{d p}{d T} = \frac{S^{(1)} - S^{(2)}}{(V^{(1)} - V^{(2)})/V} \quad (2.1.12)$$

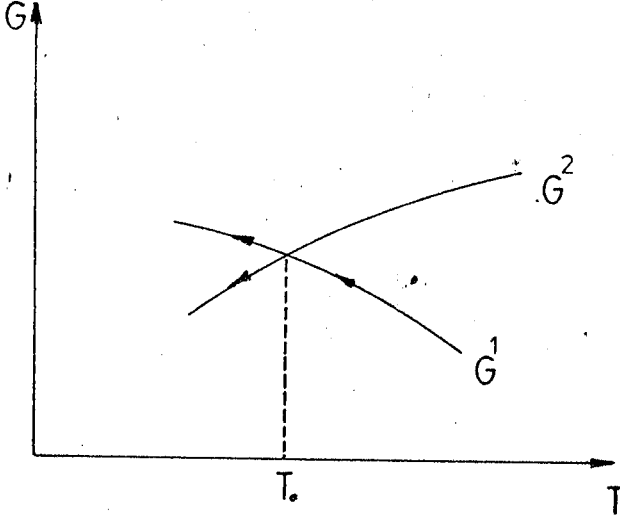
Bu bağıntı birbiri ardına gerçekleştirilen her iki faza ait sıcaklık ve basınç değerleri arasındaki ilişkiyi veren bir differansiyel denklemdir. Basıncın sabit bırakılması yanında elektriksel durum değişikliklerine izin verilirse benzer şekilde şu eşitlik elde edilir.

$$\frac{dE}{dT} = \frac{S^{(1)} - S^{(2)}}{P^{(1)} - P^{(2)}}$$

(Şekil 7) de her iki fazda sıcaklığa bağlı şekilde serbest entalpilerin değişimi şematik olarak çizilmiştir. Kesişme noktası faz değişimi noktasıdır. Görüldüğü gibi burada $\partial G / \partial T$ yani entropi bir faz değişimi ısısının var olduğunu belirtmektedir.

Her iki fazın buldukları sürece, içeri giren ısı hiçbir sıcaklık değişimine neden olmamakla birlikte bir sonraki faz değişimine etki edeceği için özgül ısı kapasitesi sonsuz büyüktür.

Birinci tipten faz değişiminde karakteristik özellik, aşırı ısınma ve aşırı soğuma metastabil fazlarının oluşumudur. Nor-



Şekil 7 Birinci tipten bir faz değişimi çevresinde her iki faza ait $G^{(1)}$ $G^{(2)}$ serbest entalpilerinin sıcaklığa bağımlılığı (Ok soğutma yönünü gösteriyor).

mal şekilde ısıtmada faz değişimi, faz değişimi noktasından biraz yukarıda, soğutmada faz değişimi, faz değişimi noktasından biraz aşağıda meydana gelir (Temperatür Histeresizi).

2.1.3 İKİNCİ TIPTEN FAZ DEĞİŞİMİ

Eğer faz değişimi noktasında bağımsız durum büyüklükleri olan serbest entalpinin birinci türevleri sıçrama biçiminde bir değişim göstermezlerse böyle faz değişimleri ikinci tip faz değişimi adını alırlar. Fakat bunun yanında bu noktada ikinci türevler olan maddesel büyüklükler, örneğin özgül ısı kapasitesi c , genleşme katsayısı $\alpha_i = \partial S_i / \partial T$, elastik esneklik katsayısı $S_{i,j} = \partial S_i / \partial T_j$ sıçrama biçiminde değişim gösterebilirler. Faz

değişimi noktasında her iki faz da kendiliğinden birbirinden ayırdedilemez. Aşırı bir ısıtma ve soğutma bunu veremez.

İkinci tipten bir faz değişiminde kristaldeki atomların dizilişleri değişir. Faz değişimi noktasında bu simetri değişimine bağlı olduğu için, kristalin bulunduğu fazda her sıcaklıkta bu söylenebilir. Böylece simetri sıçrama şeklinde değişir. Bu tabii ki kristalin iç kısmındaki düzenleme işlemi yardımıyla olabilir. LANDAU bunu açıklamak için düzenleme parametresi adını verdiği bir diğer iç parametre kullanmıştır. Buna η faz değişim parametresi adı verilmektedir. Bu, düşük bir sıcaklıkta atomların, $\eta = 0$ olduğu yüksek sıcaklık fazı durumundan olan yer değişimi ile canlandırılabilir. Buraya kadar dikkati çekmiştir ki bir faz değişimi parametresinin yardımıyla birinci tipten bir faz değişimi de ifade edilebilir (Bak Kesim 2.1.4).

Eğer serbest entalpi fonksiyonu T, T_i ; η 'nin fonksiyonu olarak biliniyorsa, termodinamik denge için aşağıdaki minimum koşulu geçerlidir.

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 ; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0 \quad (2.1.14)$$

Buradan η 'nin denge halindeki değeri bulunabilir. G 'nin η ye göre türevi, η bir yakınsaklık göstermediği sürece hiçbir fiziksel büyüklüğe karşılık gelmez. Eşitlik (2.1.14) den bulunan değeri, yani $\eta(T, T_i)$ denge değerini G de yerine koyarsak, böylece serbest entalpi yalnızca sıcaklık, mekanik gerilim ve basıncın fonksiyonu olur.

Faz değişimi noktası civarında $G(\eta)$ seriyeye açılabilir.

$$G = G^0 + \alpha \eta + A \eta^2 + \beta \eta^3 + B \eta^4 + \dots \quad (2.1.15)$$

Burada G^0 , $\eta = 0$ için serbest entalpinin değeridir. G^0 da α ,

A^* , β , B katsayıları gibi sıcaklık basınç ve mekanik gerilime bağlıdır. Teori ile deney arasında karşılaştırma yapılarak ancak teorinin ne kadar uygulanabilir olduğuna karar verilebilir.

(2.1.14) koşulundan doğrudan $\alpha = 0$ ve $\beta = 0$ bulunur. Böylece seri şu biçimi alır:

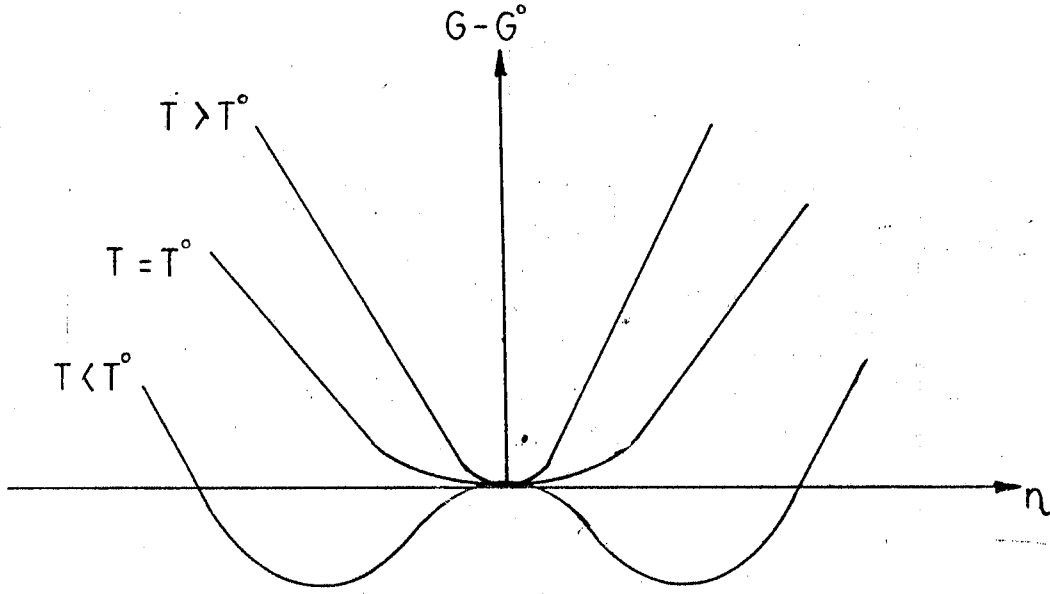
$$G = G^0 + A^* \eta^2 + B \eta^4 \dots \dots \dots \quad (2.1.16)$$

Faz değişim noktasının üstünde düzensiz fazda G nin minimumu $\eta = 0$ da elde edilir. Fakat bunun yanında $A^* > 0$ ve $B > 0$ olmalıdır. Faz geçişinin altında $\eta \neq 0$ olmalıdır. Bu da eğer $A^* < 0$ olursa $B > 0$ da mümkündür. $T = T^0$ da A^* işaretini değiştirmelidir. Böylece ilk yaklaşımda kabul edilebilir ki,

$$A^*(T) = A (T - T^c)$$

şeklindeki bağıntı doğru bir anlam taşır. Buna karşılık B azda olsa sıcaklığa bağlı olarak hesaplanabilir. (Şekil 8) de üç farklı sıcaklıkta $G - G^0$ in düzenleme parametresine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. $T^0 = T^c$ faz değişim noktasının altında eşitlik (2.1.16) ve eşitlik (2.1.14) den minimum için şu bağıntı bulunur:

$$\eta = \pm \left[\frac{A(T^c - T)}{2B} \right]^{1/2} \quad (2.1.17)$$



Şekil 8 İkinci tipten bir faz değişiminde $G-G^{\circ}$ in düzenleme parametresi η bağıllılığı

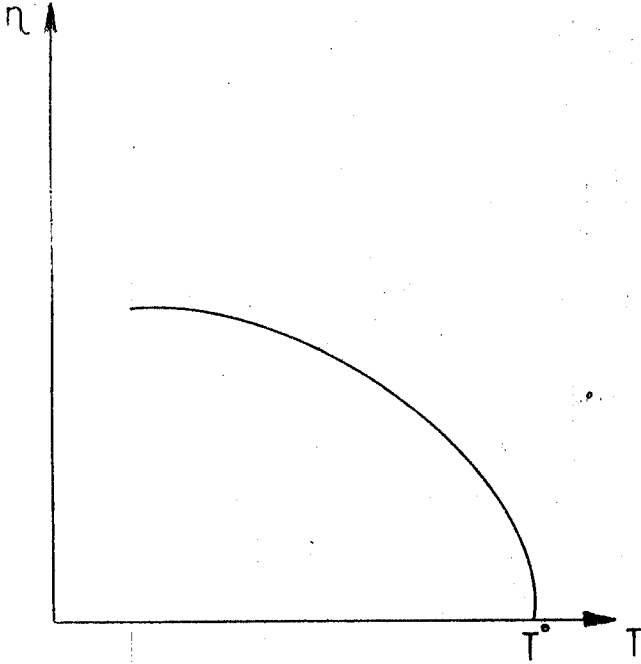
Denge değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı (Şekil 9) de gösterilmektedir. Entropi için eşitlik (2.1.16) dan şunu elde ederiz:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = S^{\circ} - \frac{\partial A^*}{\partial T} \eta^2 \quad (2.1.17-a)$$

Burada $S^{\circ} = -\partial G^{\circ}/\partial T$ olup η dan bağımsız terimi göstermektedir. Faz değişimi noktasının altındaki durum için eşitlik (2.1.17) den şu bulunur:

$$S = S^{\circ} - \frac{A^2(T^c - T)}{2B} \quad (2.1.18)$$

Entropi $T = T^c$ de ikinci tip bir faz değişiminde olduğu gibi değişir. Eşitlik (2.1.18) in sıcaklığa göre türevini alır, T^c ile çarparsak faz değişimi noktasındaki ısı kapasitesini buluruz.



Şekil 9 İkinci tip bir faz değişimi için düzenleme parametresinin sıcaklığa göre değişimi

$$c = T^c \frac{\partial S}{\partial T} = c^0 + \frac{A^2 T^c}{2B}$$

Bu eşitliğin ikinci terimi, faz geçişinde etkisini göstererek sıçramaya neden olur. $B > 0$ olması nedeniyle daima düzenli bir fazın ısı kapasitesi düzensiz bir fazınkinden büyüktür.

2.1.4 KRITİK CURIE NOKTASI YAKININDA FAZ DEĞİŞİMİ

Görüldüğü gibi, ikinci tip bir faz değişimi noktası $A^*(T,p) = 0$ koşuluyla (eğer basınç, bağımsız mekanik değişken olarak alınıyorsa) tanımlanır. Bununla $p(T)$ - faz diyagramı veya faz değişim eğrisi tayin edilir. Eşitlik (2.1.15) deki β ihmal edilmiyorsa - böylece aşağıdaki koşullarla tanımlanan sünekli bir faz geçişi için yalnız bir izole edilmiş nokta verilebilir.

$$A^*(T,p) = 0 ; \beta(T,p) = 0$$

Buraya kadar söylendiği gibi düzenleme parametresi ya da faz değişimi parametresiyle tasvir edilebilen birinci tip faz değişimleri de vardır. Bu durumda $B < 0$ dır. Böylece serbest enerji, altıncı kuvvetten terimlerine kadar açılabilir.

$$G = G^{\circ} + A(T - T^c)\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 \quad (2.1.19)$$

Bu fonksiyonun değişimi (Şekil 10) da birkaç sıcaklık için gösterilmiştir. Buradan anlaşılacağı gibi faz değişimi burada $T = T^c$ de meydana gelmez.

$\partial G / \partial \eta = 0$ ve $G(p, T, \eta_0) = G(p, T, 0)$ olduğu sıcaklık olan T^0 faz değişim noktası olarak kabul edilir.

Böylece eşitlik (2.1.14) ve eşitlik (2.1.19) dan şunu elde ederiz:

$$2A(T^0 - T^c)\eta_0 + 4B\eta_0^3 + 6C\eta_0^5 = 0$$

$$A(T^0 - T^c)\eta_0^2 + B\eta_0^4 + C\eta_0^6 = 0$$

Bu eşitliklerden şunlar çıkar:

$$\eta_0^2 = -\frac{B}{2C}; \quad T^0 - T^c = \frac{B^2}{4AC} \quad (2.1.20)$$

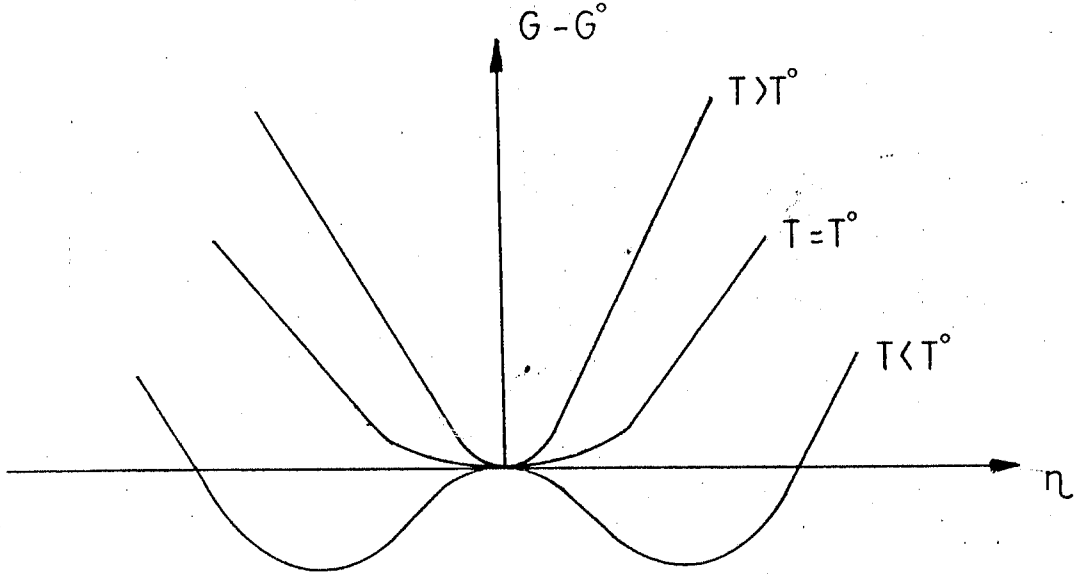
Buradada görüldüğü gibi η faz değişimi noktasında sıfırdan η_0 a sıçrama biçiminde değişir. Düzenleme parametresinin sıcaklığa bağlılığı şu bağıntı ile bulunur:

$$\eta = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 3AC(T - T^c)}}{3C}$$

Bu şu biçimde ifade edilebilir:

$$\eta^2 = -\frac{B}{3C} \left[1 + \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{T - T^c}{T^0 - T^c} \right)^{1/2} \right) \right] \quad (2.1.21)$$

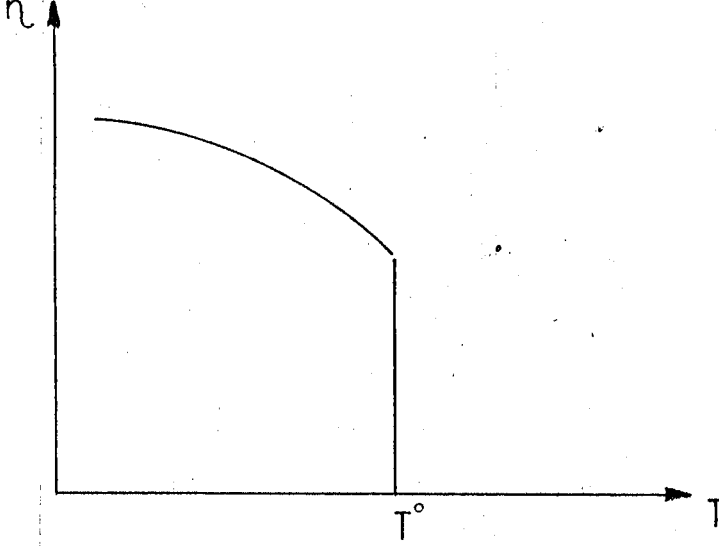
Bu fonksiyonun değişimi (Şekil 11) de gösterilmiştir.



Şekil 10 Birinci tip bir faz değişiminde $G - G^\circ$ serbest entalpinin düzenleme parametresi η ya bağlılığı

Eğer eşitlik (2.1.19) daki B sifıra eşitse bir Kritik Curie Noktasından söz edilebilir. Eğer belirli bir basınçta $B(T, p)$ işaretini değiştiriyorsa, ikinci tip bir faz değişimi bir kritik Curie noktasında, birinci tip bir faz değişimiyle çakışacak biçimde bir durum ortaya çıkabilir. Bir kritik Curie noktası yakınındaki birinci tip bir faz değişimi, eşitlik (2.1.19) dan da görüldüğü gibi, kesim (2.1.2) de verilen bir birinci tip genel faz değişiminden ayrılır. Simetri özellikleri doğrudan doğruya birbirinden ayrılıyorsa, kristalin özellikleri, faz değişimi noktasının her iki tarafında yalnız bir ve aynı potansiyel fonksiyonu ile tasvir edilirler. Mikroskobik açıdan durum şudur: Oldukça küçük fakat sonlu bir örgü bozunumu vasıtasıyla düzensiz bir fazdan, düzenli bir faza gidiliyor. Genel haldeki birinci tip bir faz değişiminde, her bir fazın

serbest entalpi için özel bir fonksiyon gerektirdiği böyle bir sınırlama yoktu.



Şekil 11 Birinci tip bir faz değişimi için düzenleme parametresinin sıcaklığa bağımlılığı

2.2 FERROELEKTRİKLERDE FAZ DEĞİŞİMLERİNİN

TERMODİNAMİK TEORİSİ

2.2.1 DÜZENLEME PARAMETRESİ OLARAK KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYON

İlk bölümde görüldüğü gibi, ferroelektriklerin karakteristik özelliği şudur: Öyle bir Curie (faz değişimi) noktası vardır ki, bu noktaya ulaşıldığı ya da altına düşüldüğünde bir P^S polarizasyonu oluşur. Bu nedenle bu büyüklük, genel olarak faz değişiminin LANDAU teorisinde ferroelektrik faz değişimini tanımlamak için kullanılabilir. GINZBURG' un ferroelektrikliğin termodinamik teorisinin temelleri buna dayanır. Düzenleme parametrelerini, P_m ler birinci mertebeden, A_{mn} ikinci mertebeden, B_{mnop} dördüncü mertebeden, C_{mnopqr} altıncı mertebeden tenörler olmak üzere şöyle ifade etmek gerekir:

$$A\eta^2, A_{mn} P_m P_n$$

$$B\eta^4, B_{mnop} P_m P_n P_o P_p$$

$$C\eta^6, C_{mnopqr} P_m P_n P_o P_p P_q P_r$$

Bunların simetriteleri paraelektrik fazdaki simetrilere uygun olmak zorundadır. Tek sayılı kuvvetler, potansiyel fonksiyonunda P yerine $-P$ koyduğumuz zaman potansiyel fonksiyonu değişmemek zorunda olduğu için, dikkate alınmamalıdır. Buradaki potansiyel fonksiyonu bildiğimiz gibi elastik entalpi fonksiyonudur. Böylece şunu elde ederiz:

$$G_1 = G_1^0 + A_{mn} P_m P_n + B_{mnop} P_m P_n P_o P_p + C_{mnopqr} P_m P_n P_o P_p P_q P_r + \dots \quad (2.2.1)$$

Faz değişim noktasının altında kendiliğinden polarizasyon G_1 in mümkün olan bütün değerlerinin en küçüğünü alacak biçimde bir doğrultu kazanır. Bununla polar fazın simetrisi tanımlanır.

Ferroelektriklik kristallerde düzenleme parametresi, kristalin bir iç parametresi olan kendiliğinden polarizasyona eşit olacak şekilde bir makroskobik fiziksel anlama sahiptir.

Böylece bu durumda termodinamik potansiyel fonksiyonunun düzenleme parametresine göre türevleri makroskobik birer fiziksel büyüklük anlamını taşırlar. Yani elektrik alan şiddeti

$$\frac{\partial G_1}{\partial P_m} = E_m$$

ve dielektrik süseptibilitenin tersi:

$$\frac{\partial G}{\partial P_m \partial P_n} = \beta_{mn}$$

dir. /3/

Kristalografi de sınıflandırılan tek eksenli ferroelektriklerde, deneyle de doğrulandığı gibi \vec{P}^S e dik olan doğrultuda hiçbir anormallik gözlenmez. Bu nedenle $P_3 = P$, $P_1 = P_2 = 0$ alınabilir ve buna uygun olarak eşitlik (2.1.16) ya göre şu yazılabilir:

$$G_1 = G_1^0 + A(T - T^c)P^2 + BP^4 + CP^6 \quad (2.2.2)$$

Tek eksenli ferroelektriklikte, genel teorinin sonuçlarını kullanırsak, ikinci tip bir faz değişiminde ($B > 0$; $C = 0$), kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağlılığı için şunu elde ederiz:

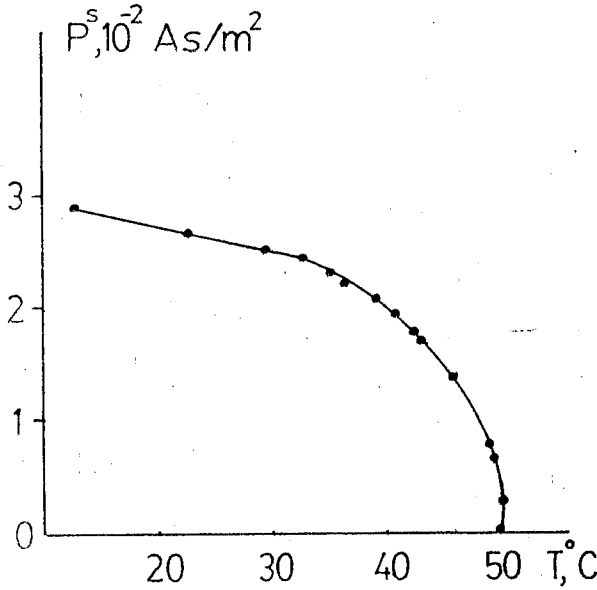
$$P = \pm \left[\frac{A(T^c - T)}{2B} \right]^{1/2} \quad (2.2.3)$$

Bu bağıntı da (Şekil 9) deki gibi bir sıcaklığa bağlılık gösterir. Burada her iki işaretin de birer fiziksel anlamı vardır. Bunlarla P^S in ferroelektrik eksene enerji bakımından paralel ve antiparalel oluşu ifade edilir.

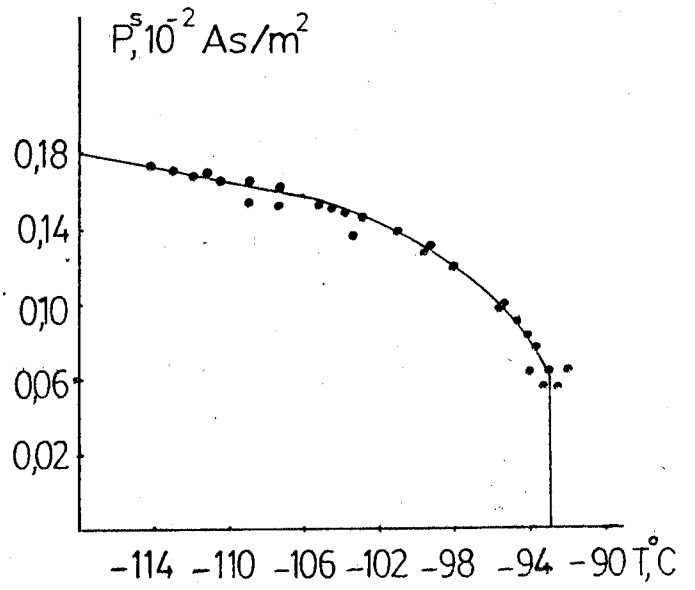
Eşitlik (2.2.3) bağıntısı tek eksenli ferroelektriklerde ikinci tip bir faz değişimi için genellikle gerçekten doğru sonuçlar verir. Buna örnek olarak (Şekil 12) de görülen TGS ($T^c = 49^\circ\text{C}$) ile NH_4HSO_4 ($T^c = -2,5^\circ\text{C}$) ve Seignette tuzunda ($T_1^c = -18^\circ\text{C}$; $T_2^c = +24^\circ\text{C}$) verilebilir.

Eğer $B < 0$ ise birinci tip bir faz değişimi oluşur ve ken-

diliğinden faz değişiminin sıcaklığa göre değişimi eşitlik (2.1.21) ile gösterilir. (Şekil 10) da görülen faz değişiminin sıcaklık histeresizi gözlenebilir. Gerçekten sıcaklık düşmesinde metastabil olduğu sürece, $P^S = 0$ olduğu durumda, T^0 in altında bir minimum elde edilir. $T = T^C$ de kendiliğinden polarizasyonun ortadan kalkması halinde, polar olmayan faz mutlak surette kararsız olacak ve P_0^S , Curie sıcaklığındaki kendiliğinden polarizasyon olmak üzere, $P = P_0^S$ halindeki kararlı polar fazla çakışacaktır. Polar fazdan itibaren ısıtmada, eğer $P = 0$ ve $P = \pm P^S$ deki minimumlar arasındaki dönüm noktaları çakışarlarsa yani $\partial G_1 / \partial P = 0$ ve $\partial^2 G_1 / \partial P^2 = 0$ ise T^0 in altında sözü edilen faz tamamen kararsız olacaktır. Yani bu $T - T^C = B^2 / 3AC$ durumudur. Gerçekte gözlenen sıcaklık histeresizi daha küçüktür. Bu polar ve polar olmayan fazlar arasındaki potansiyel duvarları yüksekliği, kendiliğinden polarizasyonun çalkantısına bağlıdır.



Şekil 12 TGS de P^S kendiliğinden polarizasyonunun sıcaklığa bağlılığı



Şekil 13 Amonyumfluorberilat ta P^S kendiliğinden polarizasyonunun sıcaklığa bağlılığı

(Şekil 13) da amonyumfluorberilatın kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu kristal, kritik Curie noktasının çok yakınında birinci tip bir faz değişimine uğramaktadır. P^S in buradaki sıçraması $0,065 \cdot 10^{-2} \text{ As/m}^2$ dir. BaTiO_3 kristallerinde bu değer yaklaşık $20 \cdot 10^{-2} \text{ As/m}^2$ dir.

2.2.2 ELEKTRİK ALAN ŞİDDETİ VE ELEKTRİKSEL POLARİZASYON ARASINDAKİ İLİŞKİ

Aşağıda anlatılacaklarda şunlar kabul edilecektir: Ferroelektrik kristal, yüzey normalleri ferroelektrik eksene paralel olan, ince bir plak biçiminde ve karşılıklı yüzeyleri elektrotlarla kaplanmıştır. Eğer bu kristali bir gerilim kaynağına bağlarsak, kristalde bir elektrik alan oluşturulur. Polarizasyon şu değere uygun olacaktır:

$$E = \frac{\partial G_1}{\partial P} = 2A(T - T^c)P + 4BP^3 + 6CP^5 \quad (2.2.4)$$

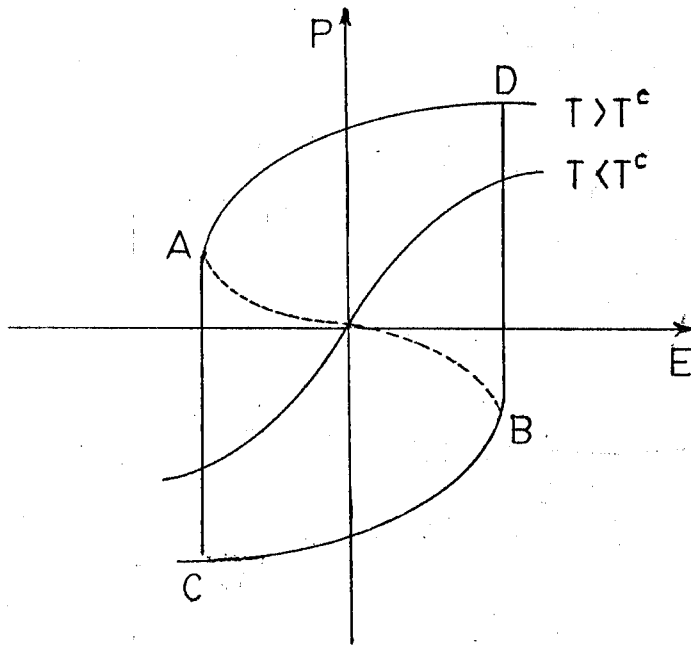
İlk olarak, olaya ikinci tip bir faz değişimi ($B > 0, C = 0$) yapan bir ferroelektrik ortamda bakacağız.

$$E = 2A(T - T^c)P + 4BP^3 \quad (2.2.5)$$

ile verilen ilişki iki sıcaklık için (Şekil 14) de gösterilmiştir. Bu şekilde P eksenini ordinat olarak seçilmiştir.

Curie sıcaklığının üst tarafında eşitlik (2.2.5) ile gösterilen dielektrik lineer olmama gözlenebilir (Kesim 2.1.3 e bak). MÜLLER ve CADY T^c nin altındaki noktalarda extrapolasyonla doğrulanmasından yararlanarak Ferroelektriğin termodinamik teorisini yaptılar. Fakat bu teori LANDAU teorisinin da-

yandığı hipotezlere dayanmıyordu (Bak Kesim 2.1.3). Polar fazda toplam polarizasyon, kendiliğinden ve bir dış alanın ürettiği kısımlardan oluşur. Eşitlik (2.2.5) deki lineer terimin negatif olması nedeniyle kesikli olarak gösterilmiş AB eğrisi kristalin kararlı olmayan durumlarını belirtir. Gerçekten de burada $\partial^2 G_1 / \partial P^2 < 0$ dır. Elektrik alan şiddetinin sürekli olarak küçültülmesiyle A noktasından aynı elektrik alan şiddetine



sahip fakat P^S in işaretinin değiştiği C noktasına ulaşmalıyız. Buna benzer bir davranış elektrik alan şiddetinin büyütülmesinde B noktasında beklenebilir. Böylece teori bir dielektrik histeresizi de tasvir etmektedir. Koersitiv alan şiddetini eşitlik (2.2.5) ve

şekil 14 ikinci tip bir faz değişimindeki bir ferroelektrikte polarizasyonun elektrik alan şiddetine bağlılığı.

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 2A(T - T^c) + 12BP'^2 = 0$$

koşullarından buluruz.

$$P' = \pm \left[\frac{A(T^c - T)}{6B} \right]^{1/2}$$

olarak alınmıştır. Bunu (2.2.5) de koyarsak şu bağıntı bulunur:

$$E^c = \pm 8B \left[\frac{A(T^c - T)}{6B} \right]^{3/2} \quad (2.2.6)$$

Bu bağıntı, kendiliğinden polarizasyonun, doğrultusunu bütün kristalde aynı anda değiştirmesi halinde geçerlidir. Bu ise gerçekte görülmez. Çünkü gerçek bir kristalde polarizasyon homojen değildir ve kristal özlerinin büyümesi ve oluşumunda kutupların değişimi meydana gelir. Bundan ötürü termodinamik tasvir kendiliğinden polarizasyonun yön değişimi için hiçbir sayısal sonuç vermez. Ölçülen koerzitif alan şiddeti eşitlik (2.2.6) dan hesaplanandan çok küçüktür.

Birinci tip bir faz değişimi ($B < 0$ i eşitlik (2.2.4) de koy) yapan bir ferroelektrik için bu durumdaki $P(E)$ eğrisi verilmiştir. Buradan paraelektrik fazda histeresiz görünümüleri de elde edilebilir. Yani bunlar çift ilmek biçimindedir. Faz değişimi noktasının üst tarafı yakınında bir alan şiddeti çevrimi ($+E \rightarrow -E \rightarrow +E$) dört noktada elde edilir. Bu noktalar da kristal kararsız bir fazla çakışacaktır. Yani $\partial E / \partial P = 0$ dır. Burada her seferinde uygun bir kararlı faza

sıçrama biçiminde

bir geçiş beklenir. T^0 in üst tarafında gözlenebilen işlemler, dış alan vasıtasıyla faz değişimi noktasının yüksek sıcaklığa doğru kayması sonucuna uyar. Uygun T^0 (E)-fazdeğişimi, aşağıdaki koşulları sağlayan kritik bir noktayı içine alır.

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 0$$

Bu özellikteki noktalar $P(E)$ eğrisinde dönüm noktalarıdır.

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 2A(T^{kr} - T^c) + 12B(P^{kr})^2 + 30C(P^{kr})^4 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = +24BP^{kr} + 120(P^{kr})^3 = 0$$

Bu eşitliklerden

$$(P^{kr})^2 = \frac{-B}{5C}; \quad T^{kr} - T^c = \frac{3}{5} \cdot \frac{B^2}{AC} \quad (2.2.7)$$

sonuçları elde edilir. Kritik noktanın üstünde çift ilmekli histeresis olmayacağı, E ile P arasındaki bağıntıdan açıktır.

2.2.3 FERROELEKTRİK KRİSTALIN DİELEKTRİK SABİTİ

Polarizasyon ve elektrik alan şiddeti arasındaki ilişkiden elektriksel süseptibilite (χ), dolayısıyla dielektrik sabitine (ϵ) geçilebilir. Uluslararası birim sisteminde

$$\epsilon/\epsilon_0 = \epsilon_r = 1 + \chi/\epsilon_0$$

dir. Ferroelektriklerde genellikle $\epsilon_r \gg 1$ olduğu dikkate alınarak, daima gerektiği yerlerde $\epsilon \approx \chi$ ve $1/\epsilon = \beta = 1/\chi$ alınır.

Eşitlik (2.2.7) den aşağıdaki elde edilir:

$$\beta = \frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = 2A(T - T^c) + 12BF^2 + 30CP^4 \quad (2.2.8)$$

Paraelektrik fazda ($T > T^0$), dielektrik nonlineerliğin ortaya çıkmadığı küçük alan şiddetleri için, CURIE-WEISS kanunu aşağıdaki biçimde geçerlidir:

$$\epsilon = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2A(T - T^c)} \quad (2.2.9)$$

Curie noktasında sonsuz büyüklükte DK ölçülemez. İdeal bir ferroelektriğin olmaması nedeniyle bu mümkün değildir.

Birinci ve ikinci tip bir faz değişimi yapmakta olan ferroelektrikler, fazdeğişimi noktasındaki dielektrik özelliklerinin değişimi yardımıyla, ayırdedilirler. $B > 0$ ise, ya da $C \equiv 0$ ise, faz değişimi noktası yakınında P^4 lü terimi ihmal edilir. Bu koşullar altında eşitlik (2.2.8) e spontan polarizasyon için eşitlik (2.2.3) deki değerini yerleştirirsek, aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz:

$$\epsilon_{T < T^c} = \frac{-1}{4A(T - T^c)}$$

Curie noktasının alt ve üst tarafındaki dielektrik sabitinin tersi değerleri arasında şu ilişki vardır:

$$\frac{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T < T^c}} \right)}{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T > T^c}} \right)} = -2 \quad (2.2.10)$$

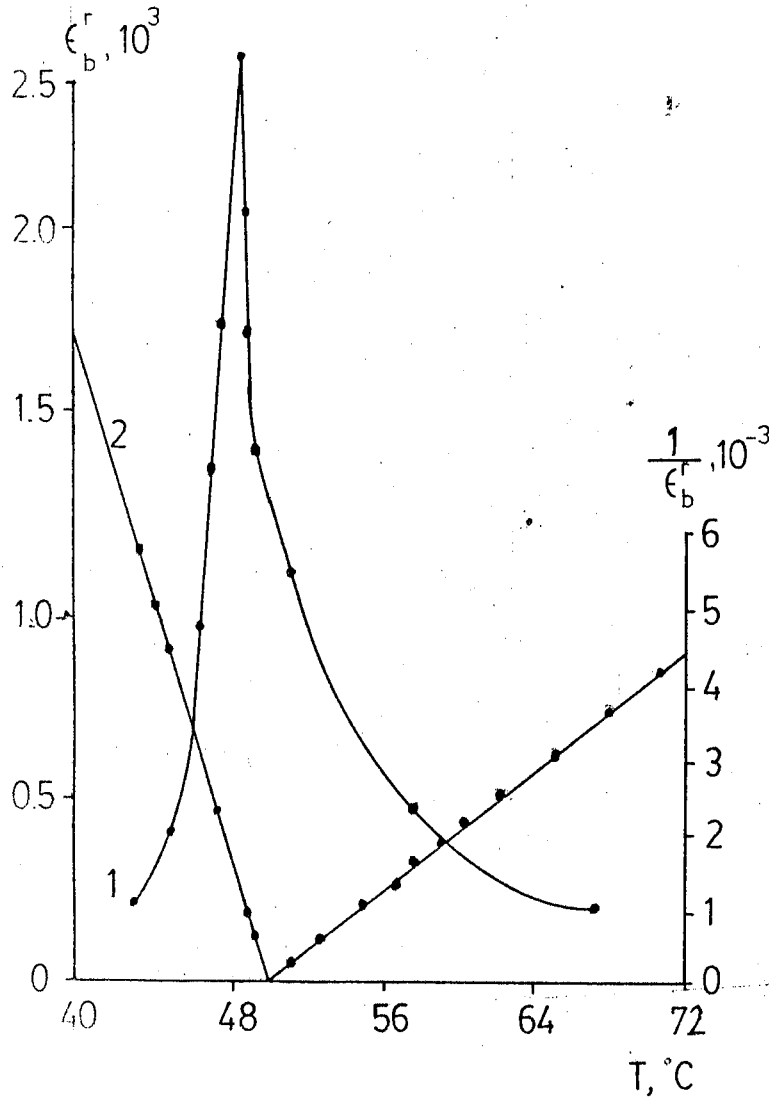
Örnek olarak, Şekil 16 da bağıl DK ve onun ters değerinin sıcaklığa bağıllığı, Triglisisülfat (TGS) için verilmiştir.

Burada, CURIE-WEISS kanunu Curie noktasının alt ve üst tarafında çok iyi doğrulanmaktadır. Bu hal için

$$A\epsilon_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

dir. Eşitlik (2.2.10) daki -2 değeri için ise -2,7 bulunur.

Teorik değerden olan bu sapma polar fazda ölçülen DK dan ileri gelmektedir.



Şekil 16 Ferroelektrik eksen doğrultusunda TGS nin ϵ_b^r (1) ve $1/\epsilon_b$ (2) sinin sıcaklığa bağımlılığı.

$$T^0 = T^c + B^2/4AC$$

faz değişimi noktasında, birinci tip faz değişimlerinde, DK teorik değerle hemen hemen aynı değerde bulunur:

$$\epsilon_{T^0} = \frac{1}{2A(T^0 - T^c)} = \frac{2C}{B^2}$$

P^S , Eşitlik (2.1.21) den bulunarak Eşitlik (2.2.8) e yerleştirilirse, T^0 in altında DK nin sıcaklığa bağımlılığı bulunur. Bu durumda $1/\epsilon$ ile T arasında lineer bir ilişki bulunmaz. Teorik T^0 faz değişimi noktasında, Eşitlik (2.1.20) de verilen

$$(P^S)^2 = -\frac{B^2}{2C}$$

değeri yerleştirerek şu bulunur:

$$\epsilon_{T^{\circ-}} = \frac{C}{2B^2}$$

Böylece faz değişimi noktasında DK'nın sıçraması,

$$\frac{\epsilon_{T^{\circ+}}}{\epsilon_{T^{\circ-}}} = 4$$

biçiminde tanımlanmış olur. Şekil 17'de, Amonyumfluorberilat için sıcaklığın fonksiyonu olarak ϵ ve $1/\epsilon$ nin değişimi gösterilmektedir.

2.2.4 FERROELEKTRİK FAZ DEĞİŞİM NOKTASINDA DIELEKTRİK ÖZELLİKLERE SABİT BİR ALANIN ETKİSİ

$$E = 2A(T - T^c)P + 4BP^3 \quad (2.2.4)$$

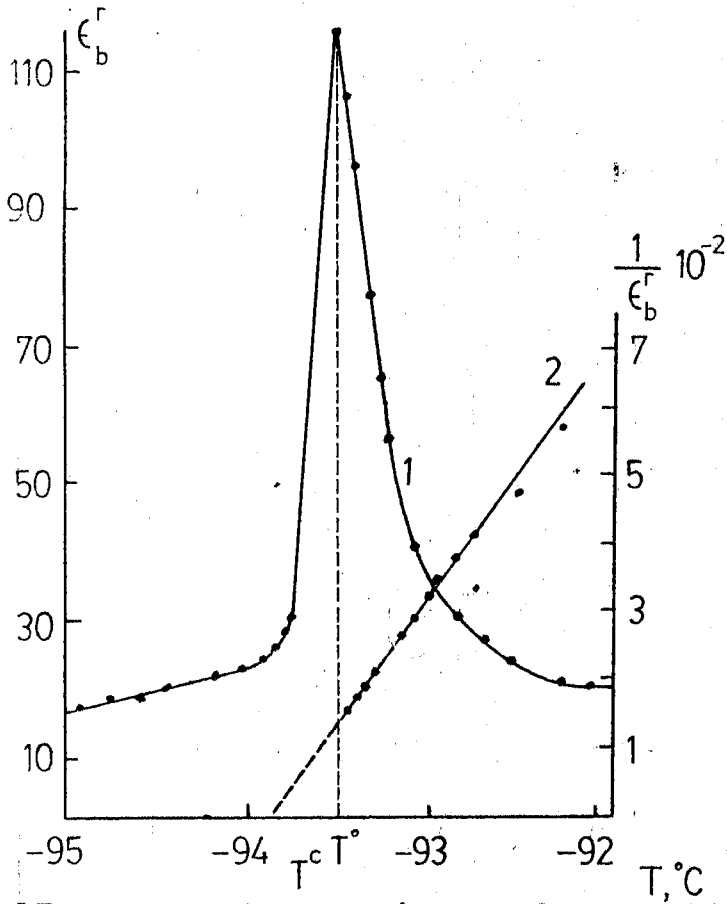
Eşitliği ile elektrik alan şiddeti verilirse ve polarizasyon sıcaklığa bağlı ise, (Bak Şekil 18), ikinci tip bir faz değişimi yapan ferroelektriğin gösterdiği davranış elde edilir. Bu halde faz değişimi, yani bir sıçrama biçiminde simetrideki değişim, ortaya çıkmaz. (Bak Şekil 18-a). Curie noktasında ($T = T^c$) polarizasyonun değeri için şu elde edilir:

$$P(T^c) = \left(\frac{E}{4B}\right)^{1/3}$$

DK'nın sıcaklığa bağlılığı eşitlik (2.2.8) den bulunur. Bu bağıntıda P, uygulanan dış alan E'ye karşılık gelen polarizasyon değeridir. Curie noktasında artık DK sonsuz olmayacaktır.

$T > T^c$ de bir maksimum aşağıda da hesaplandığı gibi bulunacaktır:

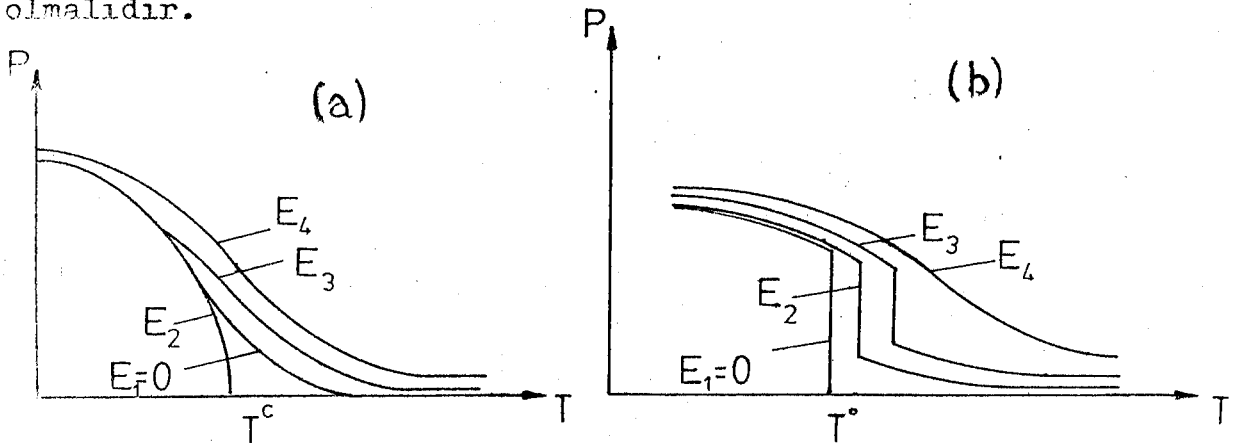
Alan şiddeti, ΔT ve P'nin fonksiyonu olarak, aşağıdaki bağıntı ile verilmiş olsun.



Sekil 17 Amonyumfluorberilatta ferroelektrik eksen doğrultusunda DK (ϵ_b^r) (1) ve DK'nin tersinin (2) sıcaklığa bağlılığı.

$$\frac{1}{\epsilon} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right) = 2A(T - T^c) + 12BP^2 = 2A\Delta T + 12BP^2$$

Burada P, daima E'nin verilen değerini sağlamalı ve ΔT ye bağlı olmalıdır.



Sekil 18 $E_4 > E_3 > E_2 > E_1$ artan sabit alanlarında bir ferroelektriğin polarizasyonunun sıcaklığa bağlılığı.

DK'nın maksimum değeri için şu koşul geçerlidir:

$$\frac{d(1/\epsilon_{\max})}{d(\Delta T)} = \left(\frac{\partial(1/\epsilon_{\max})}{\partial(\Delta T)} \right)_P + \left(\frac{\partial(1/\epsilon_{\max})}{\partial P} \right)_{\Delta T} \frac{dP}{d(\Delta T)} = 0$$

Yukarıdaki koşuldan işlem yapılırsa,

$$dE = 2A \Delta T dP + 2AP d(\Delta T) + 12BP^2 dP = 0$$

$$\frac{dP}{d(\Delta T)} = \frac{-2AP}{2A \Delta T + 12BP^2} = -2AP\epsilon$$

bulunur. Burada

$$\left(\frac{\partial(1/\epsilon)}{\partial(\Delta T)} \right)_P = 2A \quad ; \quad \left(\frac{\partial(1/\epsilon)}{\partial P} \right)_{\Delta T} = 24BP$$

dır. Böylece şu sonuç elde edilir:

$$\frac{d(1/\epsilon_{\max})}{d(\Delta T)} = 2A - 48ABP^2\epsilon_{\max} = 0$$

DK'nın maksimum olduğu sıcaklıkta P' polarizasyonu içinse şu sonuç bulunur:

$$P'^2 = \frac{2A}{48AB\epsilon_{\max}} = \frac{A \Delta T' + 6BP'^2}{12B}$$

yani

$$P'^2 = A \Delta T' / 6B$$

dır. Bu değer $1/\epsilon$ ifadesinde yerleştirilirse, DK maksimumun tersi elde edilir.

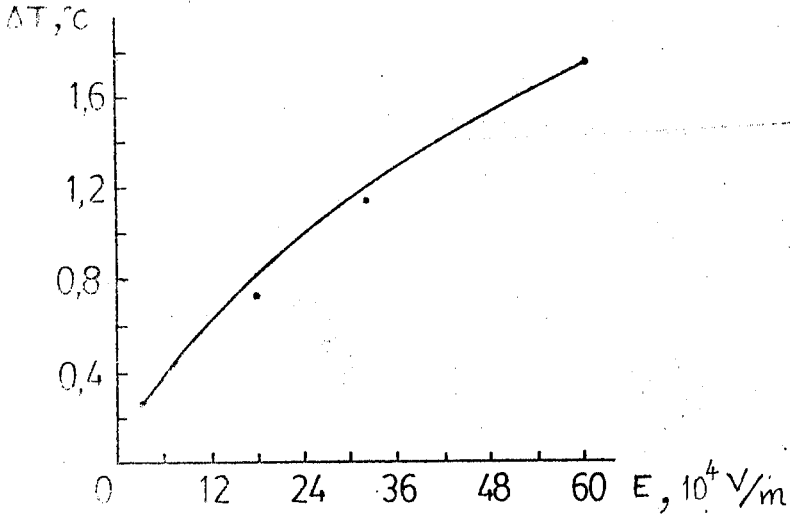
$$1/\epsilon_{\max} = 4A \Delta T' \quad (2.2.11)$$

Yeni $E = 0$ veya $E = 0$ olması halinde, aynı sıcaklıktaki değerin iki kat büyüklükte bir değer bulunmuş oluyor. P' nün değerini eşitlik (2.2.4) de yerine koyarak, elektrik alan için şu değeri elde ederiz:

$$E = \frac{4}{3} \left(\frac{2A^3}{3B} \right)^{1/2} (T - T^c)^{3/2}$$

DK nın maksimum olduğu sıcaklık için ise şu bağıntı bulunur:

$$T - T^c = \frac{3}{2A} \left(\frac{BE^2}{2} \right)^{1/3} \quad (2.2.12)$$



Şekil 19 TGS de DK nın maksimum olduğu sıcaklığın artan eşit alanlara bağlılığı.

Bu eşitlik birkaç ferroelektrik için doğrulandı. Bunlara bir örnek, Şekil 19 da TGS için, DK nın maksimum olduğu sıcaklıkların alan şiddetlerine bağlılığını gösterecek biçimde verilmiştir ($T^c = 60^\circ\text{C}$).

Birinci tip faz değişimlerinde DK nın maksimum olduğu sıcaklıkların alan şiddetine olan bağlılığı, CLAUSIUS-CLAPEYRON denkleminin benzeyen bir diferansiyel denklemle [Bak eşitlik (2.2.12)] gösterilir:

$$\frac{dT^{\circ}}{dE} = \frac{P^s(T^{\circ})}{\Delta S}$$

Bu bağlantıda hacim değişimi yerine, spontan polarizasyonun sıçraması yerleştirilmiştir. Eşitlik (2.1.17-a) da,

$$\Delta S = A(P^s)^2$$

konulması ve eşitlik (2.1.20) den yararlanılarak,

$$\frac{dT^{\circ}}{dE} = \frac{1}{AP^s} = \frac{1}{A} \left(-\frac{2C}{B} \right)^{1/2}$$

bulunur.

Birinci tip bir ferroelektrik faz değişimi noktası, elektrik alan vasıtası ile daha yüksek sıcaklıklara kaydırılabilir (Bak şekil 18 -b). Bunun yanında spontan polarizasyonun ve faz değişim entropisinin miktarları değişir. Alanın değişiminin bu etkini, Kesim 2.2.2 de sözü edilen çift ilmekli histeresiz olayın ortaya çıkmasını da kapsar. Eşitlik (2.2.7) den de anlaşılacağı gibi, T^{kr} kritik sıcaklığının üstünde, daima spontan polarize olma haline geçiş başarılır.

2.2.5 AÇILIM KATSAYILARININ BULUNUŞU

Gördüğümüz gibi, ikinci tip faz geçişinin LANDAU teorisiyle özel bir hali olarak incelen, ferroelektrikliğin termodinamik teorisiyle, makroskobik olayların hemen hepsi fenomenolojik olarak ifade edilebilir. Belirli bir kirstale bu teorinin uygulanabilmesi için, serbest elastik entalpi fonksiyonunun polarizasyona göre açılımından gelen A, B ve C katsayılarının bilinmesi

genekir. İkinci tip bir faz değisimi yapan kristallerde, -bu kristallerde DK nın ve spontan polarizasyonun sıcaklığa bağlı olduğunun ölçülmesi gerekir. Esitlik (2.2.2) deki A,B katsayılarının Esitlik (2.2.3) ve Esitlik (2.2.9) yardımıyla hesaplanması veterlidir. Faz değisimi birinci tiptense, faz değisimi noktasındaki P^S in sıçraması P_0^S , $T^0 - T^C$ ve $\epsilon(T^0)$ ölçülebilir. Böylece Kesim 2.2.3 de verilen esitlikler ve Esitlik (2.1.20) den aranan büyüklükler belirlenir. Bunlar aşağıdaki sekildedir:

$$A = \frac{1}{2 \epsilon(T^0)(T^0 - T^C)}$$

$$B = \frac{A(T^0 - T^C)}{2(P_0^S)^2}$$

$$C = \frac{A(T^0 - T^C)}{16(P_0^S)^4}$$

Burada T^C , Curie -Weiss doğrusunun extrapolasyonu ile $1/\epsilon = 0$ da bulunur. Tablo 1 de birinci ve ikinci tipten faz değisimi yapan birkaç ferroelektrik için serbest elastik entalpi fonksiyonunun açılım katsayılarının değerleri verilmiştir. Bunlarla kristalin dielektrik özellikleri kantitatif olarak belirlenir.

Tablo 1 Birkaç ferroelektrik için serbest elastik entalpi fonksiyonunun açılım katsayıları.

Faz Geçişi	Ferroelektrik	$A \epsilon_0$ K^{-1}	B $Vm^5(As)^{-3}$	C $Vm^9(As)^{-5}$
İKİNCİ TİP	TGS	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
	Kolemanit	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{17}$
	Amonyumhidrojen sülfat	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	—
	Seignette tuzu	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{13}$	—
BİRİNCİ TİP	Sodyumnitrit	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$-3,6 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{13}$
	Amonyumfluor berilat	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$-3,6 \cdot 10^{15}$	$5,1 \cdot 10^{21}$

B Ö L Ü M III

DİELEKTRİK KAYIP VE KOMPLEX DİELEKTRİK SABİTİ

3.1 DİELEKTRİK KAYIP AÇISI

Şekil 20 deki gibi alternatif bir gerilim altında yüklenen kondansatörün üzerinden geçen akım ve gerilimi ile ilgili faz diyagramını çizelim. Kondansatörün dielektriginde güç kaybı olmazsa - ki bu ideal dielektrik olarak isimlendirilir -, kondansatörden geçen I akımı, U gerilimi ile 90° lik bir açı yapacaktır. Gerçekte φ faz açısı 90° den küçüktür. Kondansatörden geçen I toplam akımı iki bileşene ayrılabilir: Aktif akım şiddeti I_a ve reaktif akım şiddeti I_r . Böylece faz açısı, bir dielektrikteki kayıplar yönünden kondansatörü tanımlar. Burada kondansatörün plakları ve kablolardaki güç kaybı dikkate alınmayacaktır. Faz açısı 90° ye çok yakınsa dielektrik çok yüksek kalitelidir. δ açısı, φ açısını 90° ye tamamlayan bir açıdır.

$$\delta = 90^\circ - \varphi$$

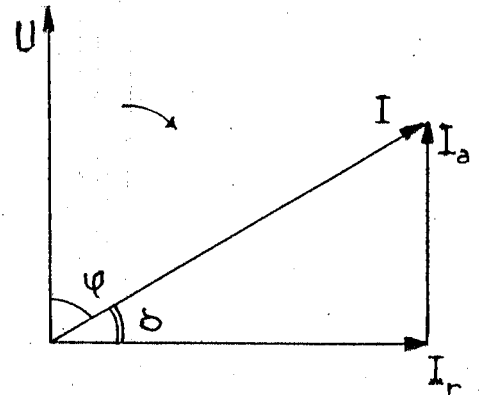
δ açısı, dielektrik kayıp açısı adını alır. Bu açının tangenti, aktif akımla reaktif akım arasındaki orana eşittir:

$$\tan \delta = I_a / I_r$$

olduğu gibi, P aktif güç ve P_q reaktif güç olmak üzere

$$\tan \delta = P / P_q$$

dir.



Şekil 20 Bir dielektrikteki akım şiddetlerini gösteren diyagram.

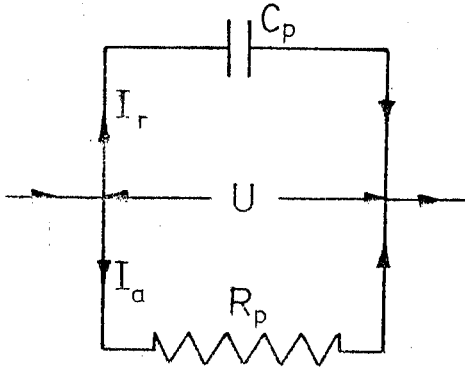
Dielektrik kayıp açısı, dielektrik materyal için önemli bir parametredir. Bu açıyla birlikte dielektrik kayıpta büyür. Bu parametre daha çok kayıp tangenti ya da $\tan \delta$ olarak isimlendirilir.

Bir dielektriğin kalite faktörü, kayıp tangentinin tersi olarak tanımlanır.

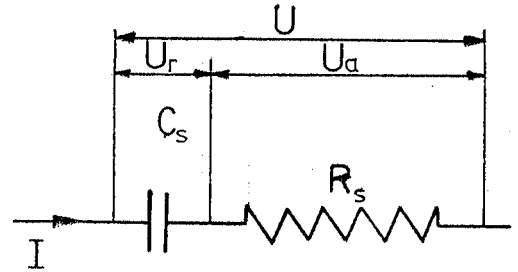
$$Q = 1/\tan \delta = \cot \delta = \tan \varphi \quad (3.1)$$

En iyi elektriksel yalıtkan maddeler için, yüksek frekans ve yüksek gerilimde $\tan \delta$ nın değerleri bindebir, hatta onbindebir mertebesindedir. Düşük kaliteli materyallerde bu değer yüzdebire kadar düşer.

3.2 BİR DIELEKTRİKLE İLGİLİ EŞDEĞER DEVRELER



Şekil 21 Bir dielektrikte paralel eşdeğer devre



Şekil 22 Bir dielektrikte seri eşdeğer devre

Alternatif bir gerilim uygulanan dielektriği incelemek için seri ya da paralel olarak bağlanmış kayıpsız bir dielektrik ve aktif bir reaktanstan oluşan bir devre kullanılır. Faz diyagramı Şekil 20 de gösterildiği gibidir.

İlk olarak Şekil 21. de gösterilen paralel eşdeğer devreyi inceleyelim:

$$I_r = U \omega C_p ; I_a = U/R_p$$

$$(\tan \delta)_p = \frac{P}{P_q} = \frac{I_a}{I_r} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (3.2)$$

$$P = U^2 \omega C_p \tan \delta = U^2/R_p \quad (3.3)$$

olur. İkinci durum ise seri eşdeğer devredir: (Bak Şekil 22)

$$U_r = I \left(\frac{1}{\omega C_s} \right); U_a = I \cdot R_s$$

$$(\tan \delta)_s = \frac{P}{P_q} = \frac{I^2 R_s}{I^2 \left(\frac{1}{\omega C_s} \right)} = \omega R_s C_s \quad (3.4)$$

olur. Şimdi de her iki eşdeğer devre arasındaki direnç ve kapasite dönüşümlerini inceleyelim. /5/

Seri devredeki impedans:

$$Z_s = R_s + \frac{1}{i \omega C_s}$$

dir. Paralel devredeki impedans ise şöyle bulunur:

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{\left(\frac{1}{i \omega C_p} \right)} \quad Z_p = \frac{R_p}{1 + i \omega C_p R_p}$$

olur. Her iki devredeki iletkenlikler ise şunlar olur:

$$G_s = \frac{\omega^2 R_s^2 C_s^2}{1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2} + i \omega \frac{C_s}{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2} \quad (3.5)$$

$$G_p = \frac{1}{R_p} + i \omega C_p \quad (3.6)$$

Birbirine denk olması için her iki devrenin iletkenliklerinin

sanal ve gerçel kısımlarının eşit olması gerekir.

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\omega^2 R_s C_s^2}{1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2}$$

olur. Bu eşitlikte, Eşitlik (3.4) ün yardımıyla;

$$C_p = \frac{C_s}{1 + (\text{tg } \delta)_s^2} \quad (3.7)$$

ve

$$R_p = \frac{R_s [1 + (\text{tg } \delta)_s^2]}{(\text{tg } \delta)_s^2} \quad (3.8)$$

bulunur. Şimdi $(\text{tg } \delta)_p$ ve $(\text{tg } \delta)_s$ yi karşılaştıralım. Eşitlik (3.2) de C_p ve R_p yi yerine koyarsak:

$$(\text{tg } \delta)_p = (\text{tg } \delta)_s \quad (3.9)$$

olduğu kolayca görülür. O halde her ikisinin yerine $\text{tg } \delta$ yerleştirmemiz yeterlidir.

Paralel devre devrede kapasitans ve $\text{tg } \delta$ değerlerinin bilinmesi bizi direnç ve kalite faktörüne ulaştırır. İşlem aşağıdaki formüllerle yapılır.

$$R_p = \frac{1}{\omega C_p \text{tg } \delta} ; \quad Q = \frac{1}{\text{tg } \delta} \quad (3.10)$$

Sayet direnç ve kalite faktörü biliniyorsa;

$$C_p = \frac{Q}{\omega R_p} ; \quad \text{tg } \delta = \frac{1}{Q} \quad (3.11)$$

şeklinde istenenler bulunur.

3.3 KOMPLEX DIELEKTRİK SABİTİ

Bir dielektrikte, dielektrik sabiti kompleks bir büyüklük olarak

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.12)$$

şeklinde tanımlanır. Dielektrik sabitinin gerçel kısmı olan ϵ' bazen ϵ_r biçimindedir gösterilebilir. Bağlı permitivite ya da bağlı dielektrik sabiti olarak isimlendirilir. Sanal kısımdaki ϵ'' ise daha önce de tanımlandığı gibi

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (3.13)$$

dir.

Bilindiği gibi bir düzlem kondansatörün kapasitansı, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m olmak üzere

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d}$$

dir. Burada kondansatörün iletken plaklarının S yüzeyi m^2 , arasındaki dielektriğin kalınlığı d, m alınmıştır. Eğer kondansatörün plakları arasında boşluk bulunsaydı, ($\epsilon_r = 1$) alınarak, kapasitans

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d}$$

olacaktı. O zaman boşluk bulunması halinde kondansatörün sırası cinsinden, bağlı dielektrik sabiti:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (3.14)$$

dir. Bir dielektriğin bağlı dielektrik sabiti bu yolla bulunur. Eğer kayıp açısının tangenti $\tan \delta$ da biliniyorsa Eşitlik (3.12) ve (3.13) den yararlanılarak ϵ'' ve ϵ^* bulunabilir.

3.4 DEBYE VE COLE-COLE EŞİTLİKLERİ

Dielektrik sabitinin frekansa olan bağıllığının dielektrik maddelerde önemli bir karakteristik özellik olduğundan daha önce sözedilmişti. Bu bağıllığı ortaya koyan eşitliklerden ilki Debye tarafından bulunmuştur.

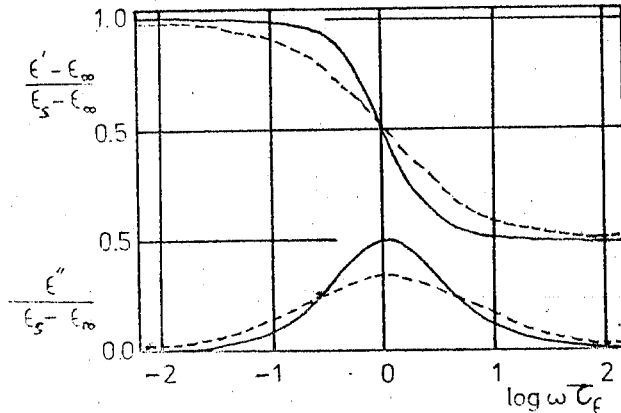
$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_\epsilon} \quad (3.15)$$

Bu eşitlik Debye eşitliği olarak isimlendirilir. Burada ϵ_∞ frekansın sonsuza gitmesi halindeki dielektrik sabiti olup, sonsuz frekans dielektrik sabiti adını alır. ϵ_s ise frekansın sıfır olmasına karşılık gelir, statik dielektrik sabitidir. τ_ϵ ise bu durumdaki relaksasyon zamanıdır. ϵ^* a ait gerçel ve sanal kısımların Eşitlik (3.12) ve Eşitlik (3.15) den yararlanarak

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_\epsilon)^2} \quad (3.16)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau_\epsilon}{1 + (\omega\tau_\epsilon)^2} \quad (3.17)$$

olduğu hesaplanabilir. $\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ ve $\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ un $\log\omega\tau_\epsilon$ ye göre değişimleri Şekil 23 da verilmiştir.

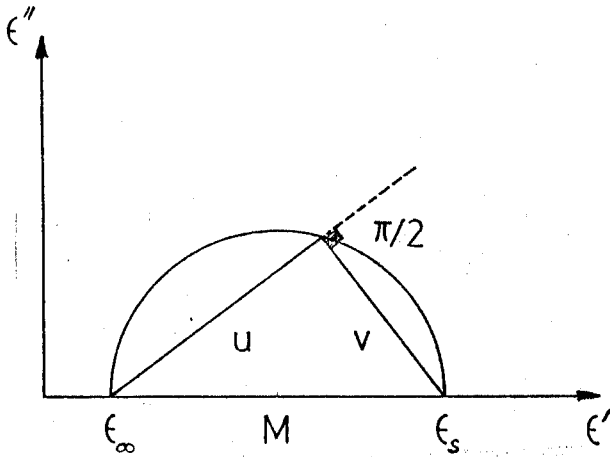


Şekil 23 Dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının (Debye'ye göre) frekansa bağlı değişimi. Kesikli çizgi deneysel değerlerle, düz çizgi teorik değerlerle çizilmiştir.

ϵ' ve ϵ'' yü birbirleri cinsinden ifade edersek bir daire denklemi elde ederiz.

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \frac{1}{4}(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2 \quad (3.18)$$

Çeşitli frekanslarda ölçülen ϵ' ve ϵ'' değerlerini Eşitlik (3.18) deki daireye fit edersek, çizilen yarı daireye, o maddeye ait Debye yarı dairesi adı verilir.



Şekil 24 Sanal dielektrik katsayısının sanal kısmının gerçel kısma göre çiziminden bulunan Debye yarı-dairesi.

Bu yarı dairenin herhangi bir noktasını ϵ_∞ ve ϵ_s e birleştiren \vec{U} ve \vec{V} nin farkı sabit olup

$$\vec{U} - \vec{V} = \epsilon_s - \epsilon_\infty$$

dur. Şekil 24 den görüleceği gibi

$$\vec{U} = \epsilon' - \epsilon_\infty$$

$$\vec{V} = \epsilon' - \epsilon_s$$

dir. Bu vektörlerin ska-

lar çarpımlarınının sıfır olmasından anlaşılır ki, $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ uzunluklu doğru parçası her zaman $\pi/2$ lik bir açıyla görülür.

ϵ' , ϵ_s ve ϵ_∞ değerleri arasında değişirken; ϵ'' nün maximum değeri $\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$ oluyor.

Debye eşitliği önceleri incelenen polar sıvı ve gazlar için deneysel sonuçlara yakın değerler veriyordu. Araştırmalar çoğaldıkça bu eşitliğin bütün maddeler için geçerli olmadığı ortaya çıktı. Şekil 23 daki deneysel ve teorik eğrilerin karşılaştırılmasından anlaşılacağı gibi, ϵ'' nün maximum değeri Debye teorisinden beklenenden daha düşük çıkıyordu. ϵ' nün değiş-

minde ise asimptotik değere, teoridekine göre belirli bir geçikme ile ulaşılabılıyordu. Deneysel değerlerle, ϵ'' nün ϵ' ye göre kompleks düzlemde çizilen grafikleri ise, merkezi ϵ' ekseninin alt tarafında olan bir daire yayı veriyordu. Bu durumda Debye eşitliğinin yerini K.S.Cole-R.S.Cole' un ileri sürdüğü eşitlik aldı./6/

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\epsilon)^{1-\alpha}} \quad (3.19)$$

Bu eşitlikteki büyüklüklerin anlamları yine Debye eşitliğindeki gibidir. İleri sürenlerin anısına Eşitlik (3.19) e Cole-Cole eşitliği adı verilir. Bu eşitliğin, Debye eşitliğinden tek farkı, paydadaki sanal terimin üstüne gelen $(1-\alpha)$ dir. α , ya Cole-Cole parametresi adı verilir. ϵ^* in gerçel ve sanal kısımlarını veren denklemler, Eşitlik (3.12) ve Eşitlik (3.19) den yararlanarak,

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) [1 + (\omega\tau_\epsilon)^{1-\alpha} \text{Sin}(1/2)\alpha\pi]}{1 + 2(\omega\tau_\epsilon)^{1-\alpha} \text{Sin}(1/2)\alpha\pi + (\omega\tau_\epsilon)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.20)$$

$$= \frac{1}{2} (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[1 - \frac{\text{Sinh}(1-\alpha)}{\text{Cosh}(1-\alpha)x + \text{Cos}(1/2)\alpha\pi} \right]$$

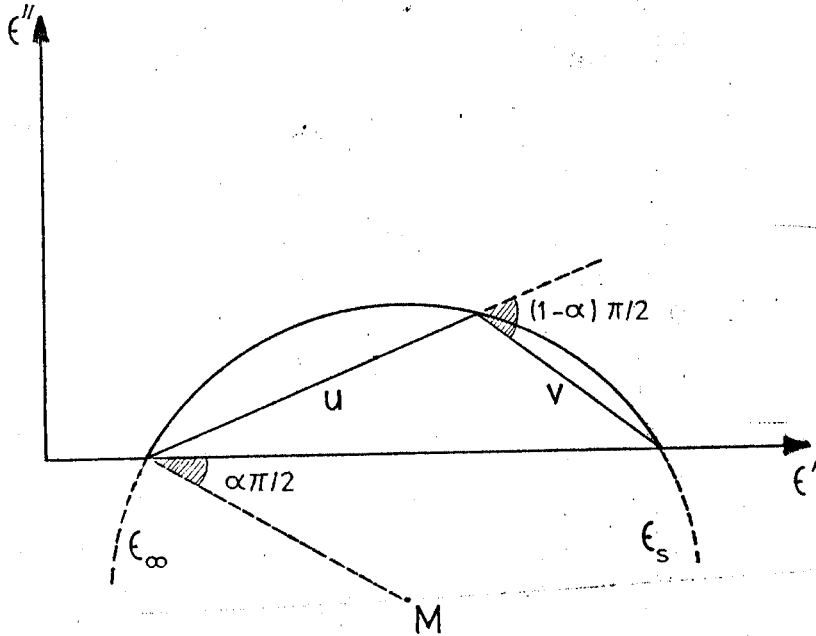
$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\omega\tau_\epsilon)^{(1-\alpha)} \text{Cos}(1/2)\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_\epsilon)^{1-\alpha} \text{Sin}(1/2)\alpha\pi + (\omega\tau_\epsilon)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.21)$$

$$= \frac{1/2 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \text{Cos}(1/2)\alpha\pi}{\text{Cosh}(1-\alpha)x + \text{Sin}(1/2)\alpha\pi}$$

bulunur. Burada $x = \log_e (\omega\tau_\epsilon)$ dir.

ϵ' ve ϵ'' yü birbirleri cinsinden ifade edersek yine bir daire denklemini elde ederiz.

$$\left[\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right]^2 + \left[\epsilon'' + \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \operatorname{tg}(1/2)\alpha\pi \right]^2 = \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \operatorname{Sec}(1/2)\alpha\pi \right]^2 \quad (3.22)$$



Sekil 25 Sanal dielektrik katsayısının sanal kısmının, gerçel kısmına göre çizimiyle bulunan Cole-Cole daire yayı.

Çeşitli frekanslarda ölçülen ϵ' ve ϵ'' değerlerini Eşitlik (3.22) deki daireye fit edersek, çizilen daire yayına Cole-Cole daire yayı adı verilir. Bu daire yayının herhangi bir noktasını

ϵ_s ve ϵ_∞ e birleştiren \vec{U} ve \vec{V} nin farkları yine sabit olup

$$\vec{U} - \vec{V} = \epsilon_s - \epsilon_\infty$$

dur. Sekil25 den görüleceği gibi

$$\vec{U} = \epsilon^* - \epsilon_\infty$$

$$\vec{V} = \epsilon^* - \epsilon_s$$

dir. \vec{U} ve \vec{V} nin arasındaki açı daima $(1+\alpha) \frac{\pi}{2}$ kalır. Şeklin geometrisinde anlaşılacaktır ki ϵ_∞ dan geçen yarıçap doğrul-

tusu ϵ' ekseniniyle sabit bir $\alpha \frac{\pi}{2}$ açısı yapacaktır. İşte bu açı biliniirse α Cole-Cole parametresi hesaplanabilir.

ϵ' , ϵ_s , ve ϵ_∞ değerleri arasında değişirken, ϵ'' nün maximum değeri

$$(\epsilon'')_{\max} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \frac{\cos(1/2)\alpha\pi}{1 + \sin(1/2)\alpha\pi} \quad (3.23)$$

olur. ϵ'' nün en büyük değerini aldığı f_ϵ frekansını Eşitlik (3.17) ya da Eşitlik (3.21) dan aynı sonucu elde ederek

$$f_\epsilon = \frac{1}{2\pi\tau_\epsilon} \quad (3.24)$$

şeklinde buluruz. Yani ϵ'' nün maximum olma koşulu.

$$2\pi f_\epsilon \tau_\epsilon = 1 \quad (3.25)$$

dir.

3.5 COLE-COLE EŞİTLİĞİNİN FERROELEKTRİKLERE UYARLANMASI

Ferroelektriklerde dielektrik katsayısının çok büyük değerde çıkması, Cole-Cole eşitliklerini kullanarak daire yayını elde etmeyi ve o maddeyle ilgili incelemeyi güçleştirir. Bu nedenle

$$\beta^* = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (3.26)$$

şeklinde bir dönüşümle kompleks dielektrik katsayısının tersi ele alınır. Eşitlik (3.12) le tanımlanan ϵ^* yerine

$$\beta^* = \beta' + i\beta'' \quad (3.27)$$

şeklindeki β^* la işlem yapılır. Basit bir işlemle görülebilir ki β^* in gerçel ve sanal kısımları

$$\beta' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} ; \quad \beta'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (3.28)$$

dir.

$$\beta_s = \frac{1}{\epsilon_s} ; \quad \beta_\infty = \frac{1}{\epsilon_\infty} \quad (3.29)$$

olsun. Eşitlik (3.19) ve Eşitlik (3.26) den yararlanarak

$$\beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty - \beta_s}{1 + [i\omega\tau_\epsilon \left(\frac{\beta_s}{\beta_\infty}\right)^{1/(1-\alpha)}]} \quad (3.30)$$

ifadesini buluruz. Bunu Eşitlik (3.19) le karşılaştırırsak

$$\tau_\rho = \tau_\epsilon \left(\frac{\beta_s}{\beta_\infty}\right)^{1/(1-\alpha)} \quad (3.31)$$

şeklinde yeni bir τ_ρ relaksasyon zamanıyla karşılaşıyoruz. Böylece β terimleriyle Cole-Cole eşitliği

$$\beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty - \beta_s}{1 + (i\omega\tau_\rho)^{1-\alpha}} \quad (3.32)$$

şeklinde bulunur. Burada β_s ve β_∞ statik ve sonsuz frekansla ilgili β değerleridir.

Eşitlik (3.19) ile Eşitlik (3.32) karşılaştırılırsa ϵ datasıyla ilgili Cole-Cole eşitliğinden, β datasıyla ilgili olana geçişte şu dönüşümler yapılmış oluyor.

$$\begin{aligned} \epsilon_\infty &\longrightarrow \beta_\infty \\ \epsilon_s &\longrightarrow \beta_s \\ \tau_\epsilon &\longrightarrow \tau_\rho \\ \epsilon^* &\longrightarrow \beta^* \end{aligned} \quad (3.33)$$

β^* in gerçel ve sanal kısımları ise Eşitlik (3.27) ve (3.32) den yararlanarak

$$\beta' = \beta_{\infty} - \frac{(\beta_{\infty} - \beta_s)[1 + (\omega \tau_p)^{1-\alpha} \sin(1/2)\pi\alpha]}{1 + 2(\omega \tau_p)^{1-\alpha} \sin(1/2)\pi\alpha + (\omega \tau_p)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.34)$$

$$= \beta_{\infty} - \left(\frac{\beta_{\infty} - \beta_s}{2}\right) \left[1 - \frac{\text{Sinh}[x(1-\alpha)]}{\text{Cosh}[x(1-\alpha)] + \sin(1/2)\pi\alpha}\right]$$

$$\beta'' = \frac{(\beta_{\infty} - \beta_s)(\omega \tau_p)^{1-\alpha} \cos(1/2)\pi\alpha}{1 + 2(\omega \tau_p)^{1-\alpha} \sin(1/2)\pi\alpha + (\omega \tau_p)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.35)$$

$$= \left(\frac{\beta_{\infty} - \beta_s}{2}\right) \frac{\cos(1/2)\pi\alpha}{\text{Cosh}[x(1-\alpha)] + \sin(1/2)\pi\alpha}$$

şeklinde elde edilir. Burada $x = \log(\omega \tau_p)$ dir.

β' ve β'' yü birbirleri cinsinden ifade edersek aşağıdaki daire denklemi elde edilir.

$$\left[\beta' - \frac{\beta_{\infty} + \beta_s}{2}\right]^2 + \left[\beta'' + \left(\frac{\beta_{\infty} - \beta_s}{2}\right) \text{tg}(1/2)\pi\alpha\right]^2 = \left[\frac{\beta_{\infty} - \beta_s}{2} \text{Sec}(1/2)\pi\alpha\right]^2 \quad (3.36)$$

Çeşitli frekanslarda ölçülen β' ve β'' değerlerini Eşitlik (3.36) deki daireye fit edersek bulunan daireye yayına, β için Cole-Cole daire yayı adı verilir. Şekil 26 den de görüldüğü gibi β' , β_s ve β_{∞} arasında değişirken, β'' nün maximum değeri

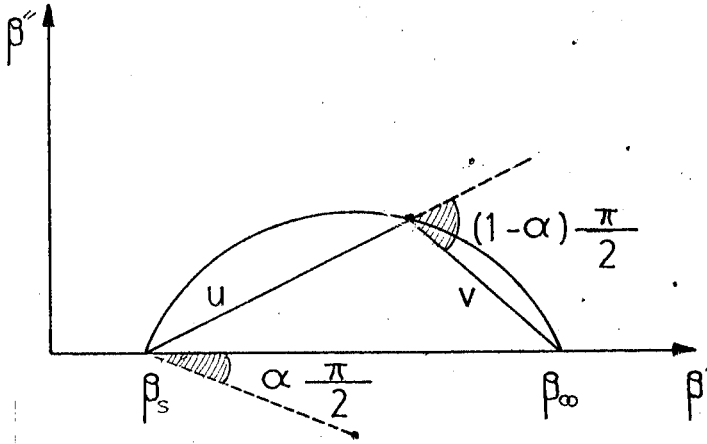
$$(\beta'')_{\max} = \frac{\beta_{\infty} - \beta_s}{2} \frac{\cos(1/2)\pi\alpha}{1 + \sin(1/2)\pi\alpha} \quad (3.37)$$

olur. Şekil 26 deki \vec{u} ve \vec{v} vektörlerinin farkı daima

$$\vec{u} - \vec{v} = \beta_{\infty} - \beta_s$$

olarak kalacaktır. (Terimlerini kullandığımız zaman bulunan

$\frac{\pi}{2} - \alpha$ açısı, β_s den geçen yarıçap doğrultusuyla β' eksenini arasında bulunur. Bu açı α Cole-Cole parametresini bulmamıza yarar.



β'' nün en büyük değerini aldığı f_p frekansını, Eşitlik (3.35) den

$$f_p = \frac{1}{2\pi\tau_p} \quad (3.38)$$

şeklinde buluruz. Ya da ϵ'' nün maximum olma koşulu

$$2\pi f_p \tau_p = 1 \quad (3.39)$$

Sekil 26 Sanal dielektrik katsayısının tersine ait sanal kısmın, gerçel kısma göre çizimiyle bulunan β için Cole-Cole daire yayı.

dir.

Şekil 25 ve 26' nın karşılaştırılmasıyla görülür ki, ϵ dan β ya geçişte sonsuz frekans ve statik değerler yer değiştirmiştir.

B Ö L Ü M IV
AMONYUMHİDROJENSÜLFAT NUMUNELERİNİN
HAZIRLANMASI

4.1 AMONYUMHİDROJENSÜLFATIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Amonyumhidrojensülfat (NH_4HSO_4) kimyasal yönden inorganik bir tuz olup, amonyumbisülfat ya da mono amonyum asit sülfat şeklinde de okunabilir. Molekül ağırlığı 115.11 dir. Yoğunluğu 1.78 ve ergime noktası $146,9^\circ\text{C}$ dir.

Amonyumhidrojensülfat literatürde kısaca AHS olarak gösterilir. Bundan sonraki bölümlerde bu kısa gösterim kullanılacaktır. AHS kristallerinin -119°C ile -3°C arasındaki sıcaklık bölgesinde ferroelektrik davranış gösterdikleri 1958 de Pepinsky ve arkadaşları tarafından bulunmuştur /7/. AHS kristalleri -3°C in üstünde monoklinik bir yapıya sahip olup, $P2_1/c$ boşluk grubuna girerler. Ferroelektrik bölgede AHS kristalleri spontan polarizasyonun ortaya çıkması nedeniyle bir deformasyona uğrarlar. İki katlı dönme eksenini yokolur ve kristal P_c boşluk grubuna ait simetriyi kazanır. -119°C in altındaki, piezoelektrik olan fazda, kristal triklinik bir yapıya sahip olup, $P1$ boşluk grubuna girer. Elemanter hücrenin 8 yerine 16 molekülden oluştuğu düşünülürse her üç fazında pseudo-ortorombik olduğu ortaya çıkar.

AHS nin koersitif alan şiddeti oldukça düşüktür. Pepinsky ve arkadaşları -13°C da bu alan şiddetini 150 V/cm ölçmüşlerdir /7/. Aynı sıcaklıktaki spontan polarizasyon $0.4 \mu\text{Coul/cm}^2$ dir. -3°C daki faz geçişi ikinci, -119°C daki faz geçişi birinci tip-tendir.

B Ö L Ü M V

DİELEKTRİK SABİTİ ÖLÇÜM SİSTEMİ

5.1 MULTİFREKANS LCR ÖLÇERLER

4274A ve 4275A Multi-frekans LCR ölçerleri, Hewlett-Packard firmasının mikro proses prensibine göre çalışan impedans ölçücüleridir. Bu aletler 100 Hertzden 10 Megahertze kadar geniş bir frekans aralığında, 1 mV dan 5 V a kadar test sinyali altında yarı iletken eleman ve materyaller, LCR komponentleri, kompleks komponentler ve elektronik devreler için ölçü almada kullanılır.

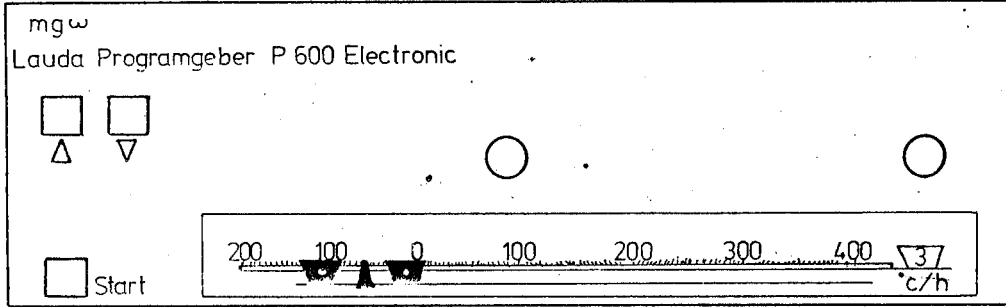
Ölçü sistemimizde 4274A Multi-frekans LCR ölçeri, AHS numunelerine ait kapasitans-tangent δ ölçümü, ya da resistans-kalite faktörü ölçümü için kullanıldı.

4275A Multi-frekans LCR ölçeri ise AHS numunelerinin sıcaklığını presisyonlu şekilde ölçmek amacıyla numune hücre-sine yerleştirilen Pt 100 direncine ait resistans değerlerini elde etmekte kullanıldı.

Kesim 3.2 de açıkladığımız bir dielektrikle ilgili paralel eşdeğer devre modunun yer aldığı 4274A LCR ölçerindeki ölçmeler, bu mod kullanılarak yapıldı.

Yapılan deneyin gerektirdiği duruma göre 4274A LCR ölçerinden 100 Hz., 120 Hz, 200 Hz, 400 Hz ve 1, 2, 4, 10, 20, 40, 100 Kilo Hertz frekanslarının hepsi ya da bir kısmı ölçüm frekansı olarak seçildi.

5.2 SICAKLIK PROGRAMLAYICISI



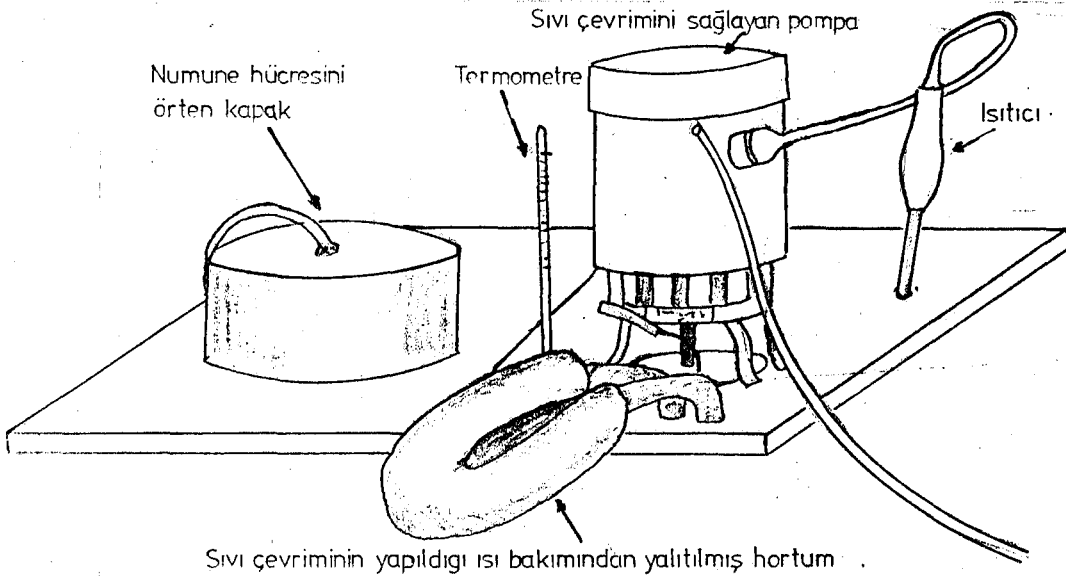
Şekil 27 MGW Lauda P600 Electronic Sıcaklık Programlayıcısının önden görünüşü.

Ölçü sisteminde M.G.W. Lauda firmasının P600 Electronic tipi sıcaklık programlayıcısı kullanıldı. Aletin ön kısmında deneyin hangi sıcaklık aralığında yapılacağını programlamaya yarayan bir sıcaklık skalası vardı. Bu skala üzerinde en düşük ve en yüksek sıcaklıklar, birer tırnakçıkla deneyin başında tesbit edilir. Bu tırnakçıkların üzerindeki vidalar sıkıştırılır. Sıcaklık skalasının üst tarafındaki düğme ile tırnakçıkların arasındaki gösterge hareket ettirilir. Doğal olarak deneyin başında bu göstergenin başlangıç sıcaklığına ayarlanması gerekir. Sıcaklık değiştikçe bu gösterge de kendiliğinden hareket edecektir. O halde anlaşılacağı gibi incelenen maddenin sıcaklığını gösterge yardımıyla her an kabaca okuyabiliriz. Sıcaklık skalasının yan tarafında sıcaklığın değişim hızını gösteren bir gösterge vardır. Deney başlangıcında üstteki düğmeyi çevirerek saatte $^{\circ}\text{C}$ olarak sıcaklık değişim hızı ayarlanır. Bunun için 1,5 - 3 - 4,5 - 6 - 12 - 18 - 30 - 45 - 60 - 180 $^{\circ}\text{C/h}$ basamaklarından bi-

ri seçilir. Ön yüzde yanyana iki tane düğme daha görülmektedir. Bu da sıcaklık artışı ve düşüşü seçimiyle ilgilidir. Deneyin özelliğine göre iki düğmeden birine basılacaktır. Sol alt köşedeki düğmeye ise programlayıcının çalışması için basılır.

5.3 KRYOSTAT

Lauda firmasının UK 60 SW tipi Kryostat, numune hücresinin düzenli sıcaklık değişimini sağlayan sistem olarak kullanıldı. Kryostat kendisine bağlanan sıcaklık programlayıcısının verdiği programı uygular.



Şekil 28 Kryostat'ın Etil alkol havuzunun üst tarafındaki kapağının görünüşü

Şekil 28 de numune hücresinin oturduğu etil alkol havuzu kapağı görülmüyor. Etil alkolün havuzdaki sıvı olarak seçiminin nedeni yapılacak deneyin sıcaklık sınırlarına uygun donma ve buharlaşma noktalarına sahip oluşuydu. Isıtma işlemi pompaya bağlı 1 Kw gücündeki ısıtıcı ile yapıldı. Soğutma işlemi ise havuzun etrafını çevreleyen su tankı ile yapılmaktadır. Su tankına bağlı hortumlar özel olarak yapılmış su musluklarına bağlanır.

Tanktaki suyun sürekli değişimi ile soğutma sağlanır. Gerek ısıtma, gerekse soğutma işlemleri verilen programa göre Kryostat içinde bulunan karmaşık elektronik devrelerle gerçekleştirilmektedir.

5.4 NUMUNE HÜCRESİ

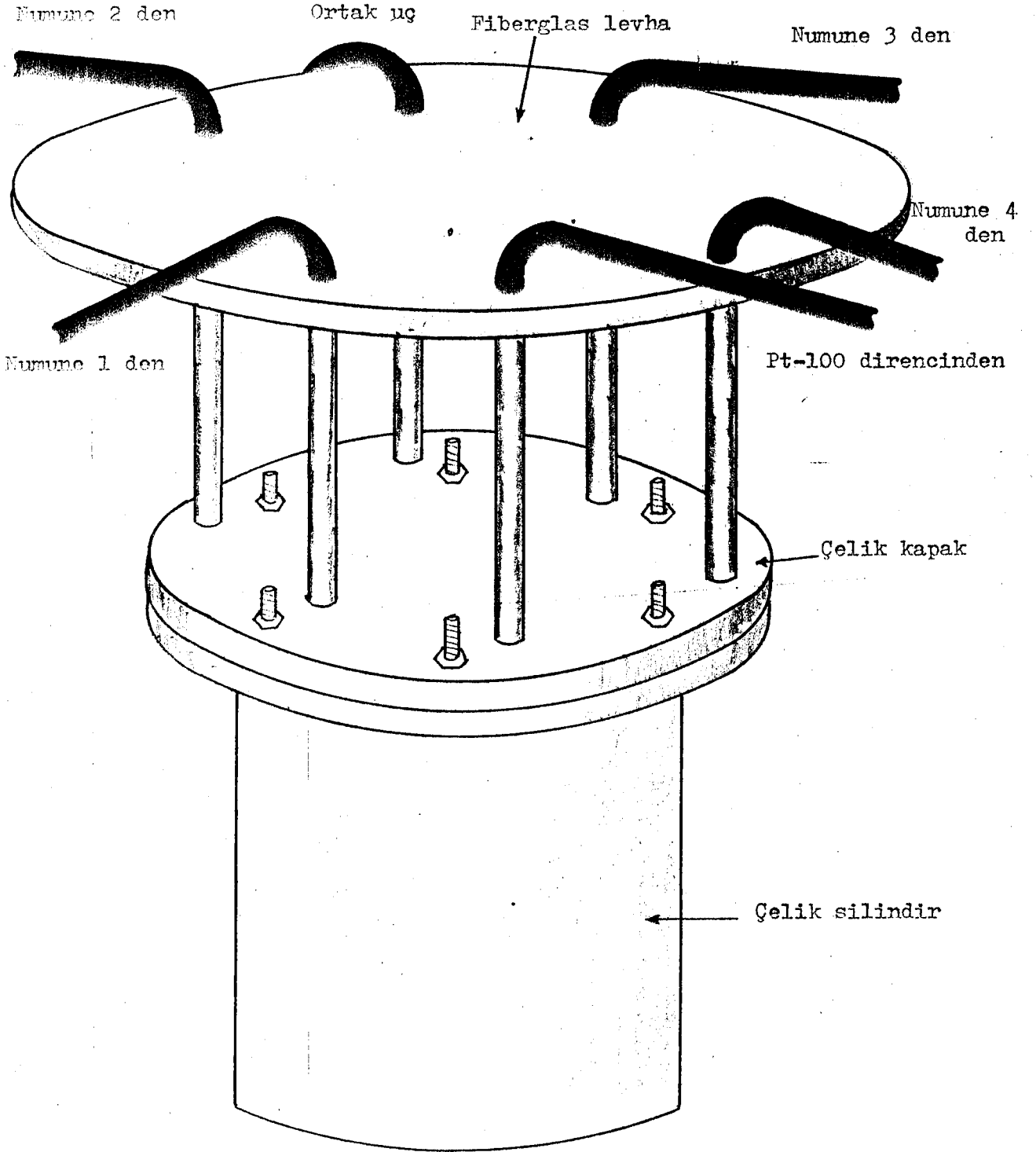
İncelenecek kristalin yerleştirildiği numune hücresi dıştan bakılınca Şekil 29 daki görünümüne sahiptir. Genel olarak iki kısımdan oluşur.

1. Numunelerin yerleştirildiği sistemi ihtiva eden kapak.
2. Kapağın monte edildiği kap.

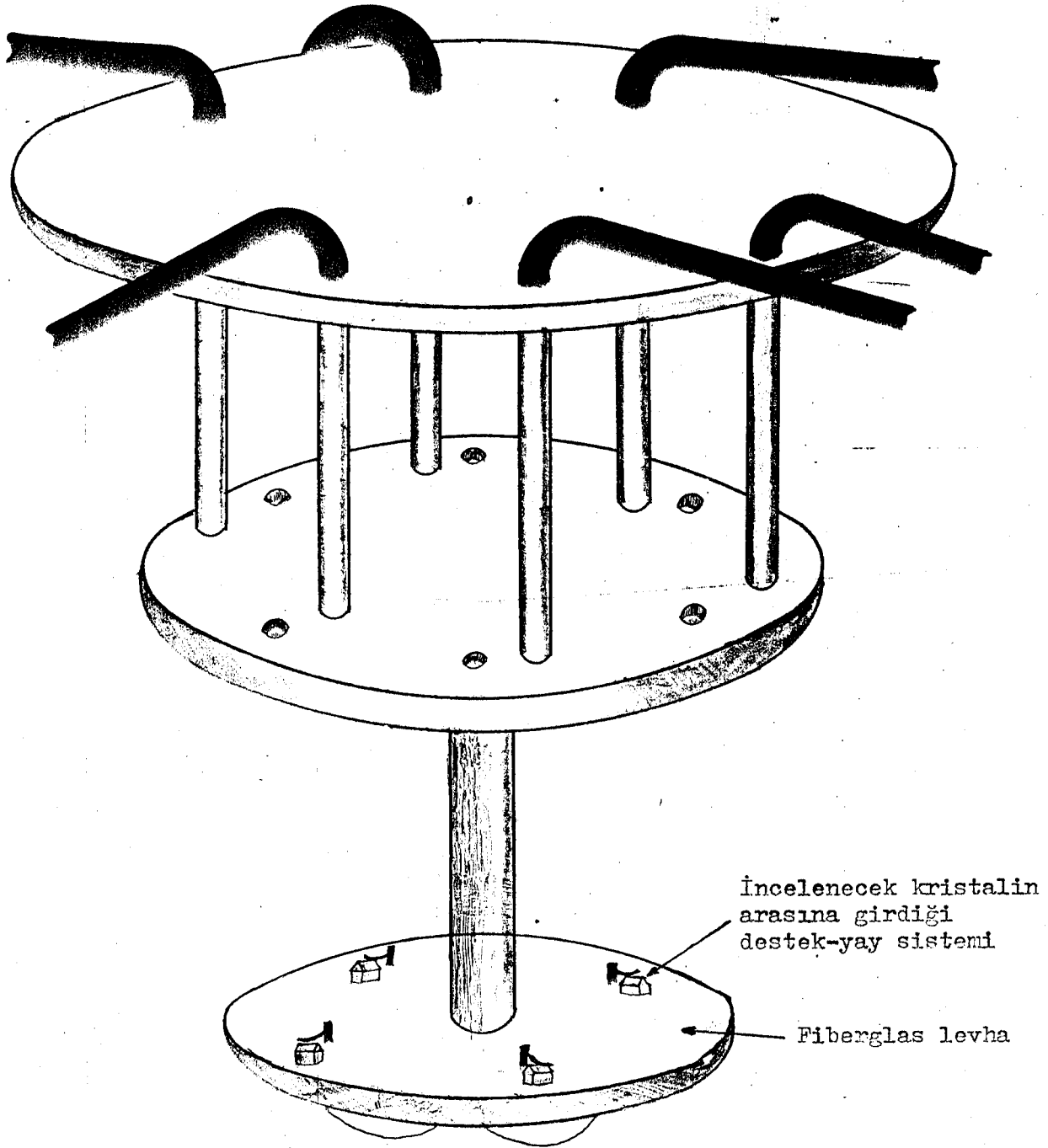
Silindirik biçimindeki kabın üst tarafına kaynaklanmış civatalar, kapaktaki aynı çaplı dairesel kesitli boşluklardan geçirilerek somunlarla sıkılır. Kapaktaki conta yardımıyla dış ortamla kap içindeki ortam birbirinden yalıtılmış olur. İncelediğimiz kristal higroskopik (nem çekici) olduğu için kabın içine bir kapçıkta NaOH tabletleri konulur. Aynı sıcaklıkta yapılacak kapasitans ölçmeleri kararlı bir değer verinceye kadar beklenir. Böylece, kristaldeki nemin önemli bir kısmının NaOH tarafından soğutulması sağlanmış olur.

Şekil 30 da kapağın, kap içinde kalan kısmıyla birlikte görünüşü verilmiştir. Fiber glas levha üzerine Şekil 31 de yakan görünüşü verilen kristalin arasına girdiği destek-yay sistemleri monte edilmiştir. Bu sistem yardımıyla kristal uzunca bir süre yıpranmadan incelenebilir.

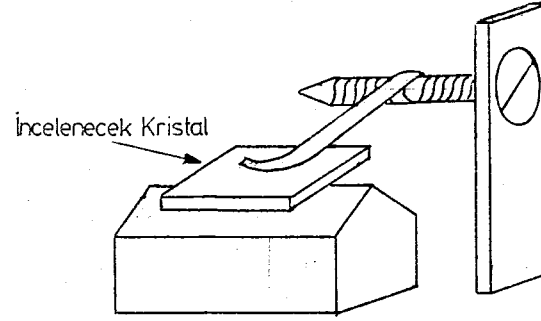
Şekil 32 de elektriksel bağlantı şeması verilmiştir. Böylece hangi numune incelenecekse ona ait uç ve nötr faz ucu 4274A Multi-frekans LCR ölçerine bağlanır. Ayrıca şemada R_{pt100}



Şekil 29 Numune hücresinin dış görünüşü



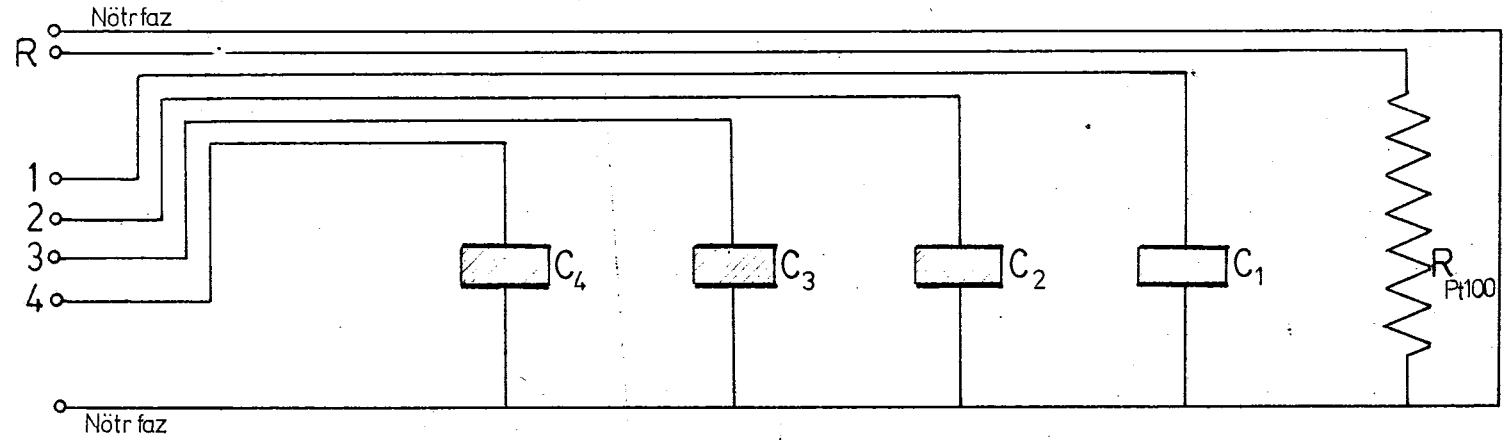
Şekil 30 Numune hücresi kapağının görünüşü



Şekil 31 İncelenecek kristalin arasına girdiği destek-yay sisteminin yakından görünüşü

4275 A
Multi-frekans
LCR-ölçer

4274 A
Multi-frekans
LCR-ölçer



Şekil 32 Numune hücresinin elektriksel bağlantı şeması

gibi bir dirençte görülmektedir. Bu direnç numunenin sıcaklığına oldukça hassas ölçmemize yardımcı olur. Platin telden helikonik şekilde kıvrılarak oluşturulan bu standart direncin karakteristik özelliği 0°C de $100 \pm 0,1 \Omega$ değerinde oluşudur. Bu nedenle bu direnç (Pt-100) şeklinde kısaca isimlendirilir. Pt-100 ün tarafımdan ölçülen -220°C ile 850°C arasındaki direnç değerleri ve her 100°C lik sıcaklık aralıklarındaki 1°C lik sıcaklık artışına karşılık gelen ortalama ΔR direnç değişimleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2 de verilen Pt-100 direnç değerlerini $^{\circ}\text{C}$ cinsinden sıcaklığa karşılık bir grafik üzerinde gösterirsek Grafik 5.4.a da verilen eğriyi elde ederiz. Bu eğrinin

$$X = \frac{R - R_0}{R_0}$$

olmak üzere $t = f(x)$ gibi bir denklemini çeşitli matematiksel işlemler sonucu hesaplırsak

$$t = Ax + Bx^2 + Cx^5$$

buluruz.

Burada

$$A = 255.491 \quad ; \quad B = 10.736 \quad ; \quad C = 0.1344 \quad ; \quad R_0 = 100 \text{ Ohm}$$

olup t , $^{\circ}\text{C}$ cinsinden sıcaklığı, R herhangi bir t sıcaklığına karşılık gelen, R_0 0°C deki Pt-100 direncinin Ohm cinsinden değeridir.

Yukarıda verilen $t = f(x)$ eşitliği ile ölçülen herhangi bir Pt-100 direncinin Ohm cinsinden değerini $^{\circ}\text{C}$ cinsinden t sıcaklığına çevirme işlemi kolayca yapılabilir.

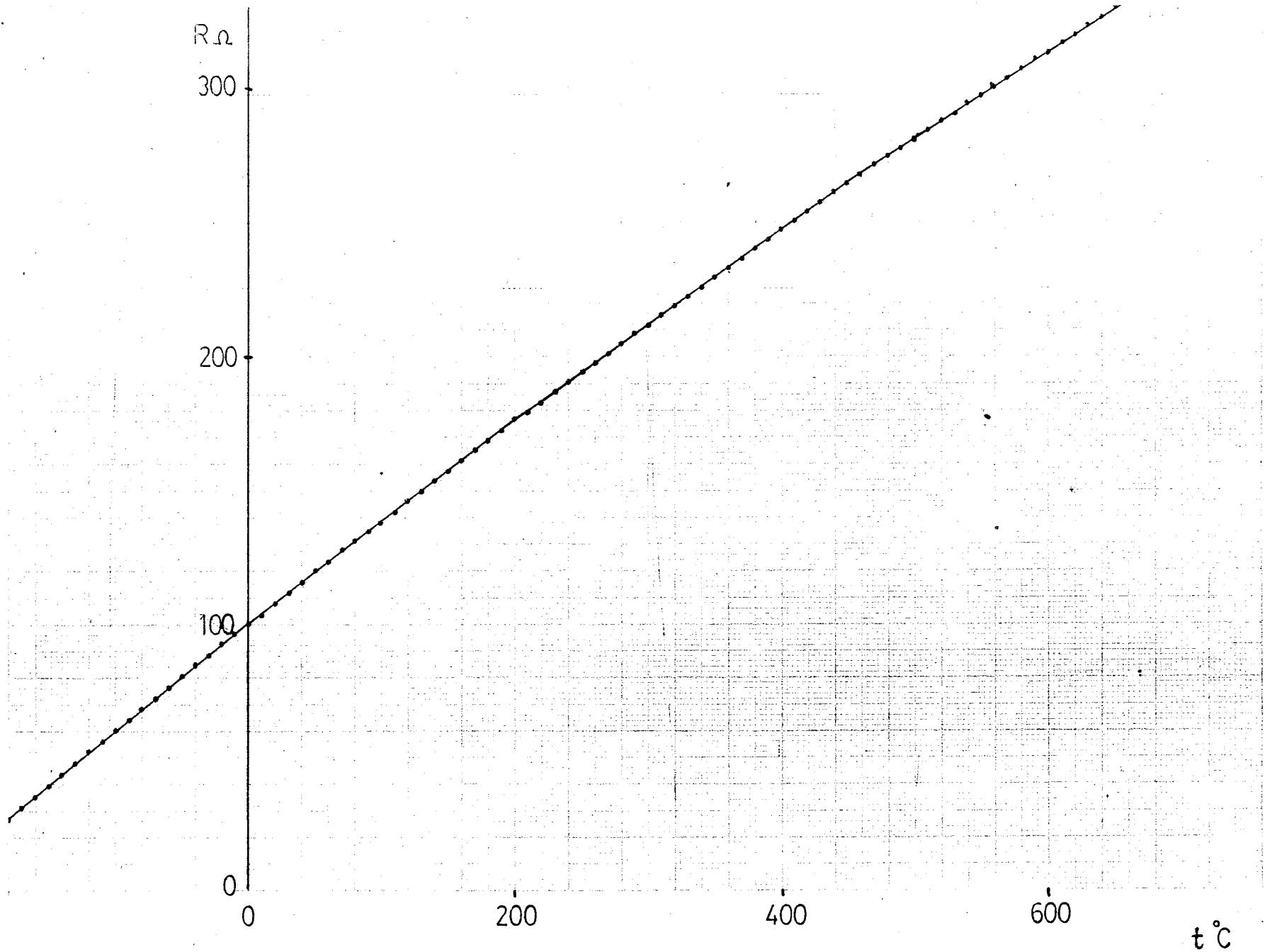
Tablo 2

Platin - 100 direncinin çeşitli sıcaklıklardaki değerlerinin dizilişi

0°C de : 100 ± 0,1 Ohm.

°C												$\Delta R / \Delta t$
	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	-100	Ohm/°C
-200	18,53	14,36	10,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-100	60,20	56,13	58,04	47,93	43,80	39,65	35,48	31,28	27,05	22,78	18,53	0,42
0	100,00	96,07	92,13	88,17	84,21	80,25	76,28	72,29	68,28	64,25	60,20	0,40

°C												Ohm/°C
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
0	100,00	103,90	107,80	111,68	115,54	119,40	123,24	127,08	130,91	134,70	138,50	0,38
100	138,50	142,29	146,07	149,88	153,59	157,83	161,06	164,78	168,48	172,18	175,85	0,37
200	175,85	179,54	183,20	186,85	190,49	194,13	197,75	201,35	204,94	208,52	212,08	0,36
300	212,08	215,62	219,16	222,63	226,20	229,70	233,19	236,67	240,15	243,61	247,07	0,36
400	247,07	250,51	253,95	257,37	260,79	264,19	267,57	270,95	274,31	277,64	280,94	0,34
500	280,94	284,23	287,51	290,79	294,06	297,80	300,54	303,54	306,99	310,19	313,38	0,32
600	313,38	316,56	319,72	322,88	326,01	329,14	332,26	335,36	338,45	341,52	344,59	0,31
700	344,59	347,64	350,68	353,71	356,73	359,74	362,73	365,72	368,69	371,66	374,61	0,30
800	374,61	377,65	380,49	383,41	386,32	389,23	-	-	-	-	-	0,29

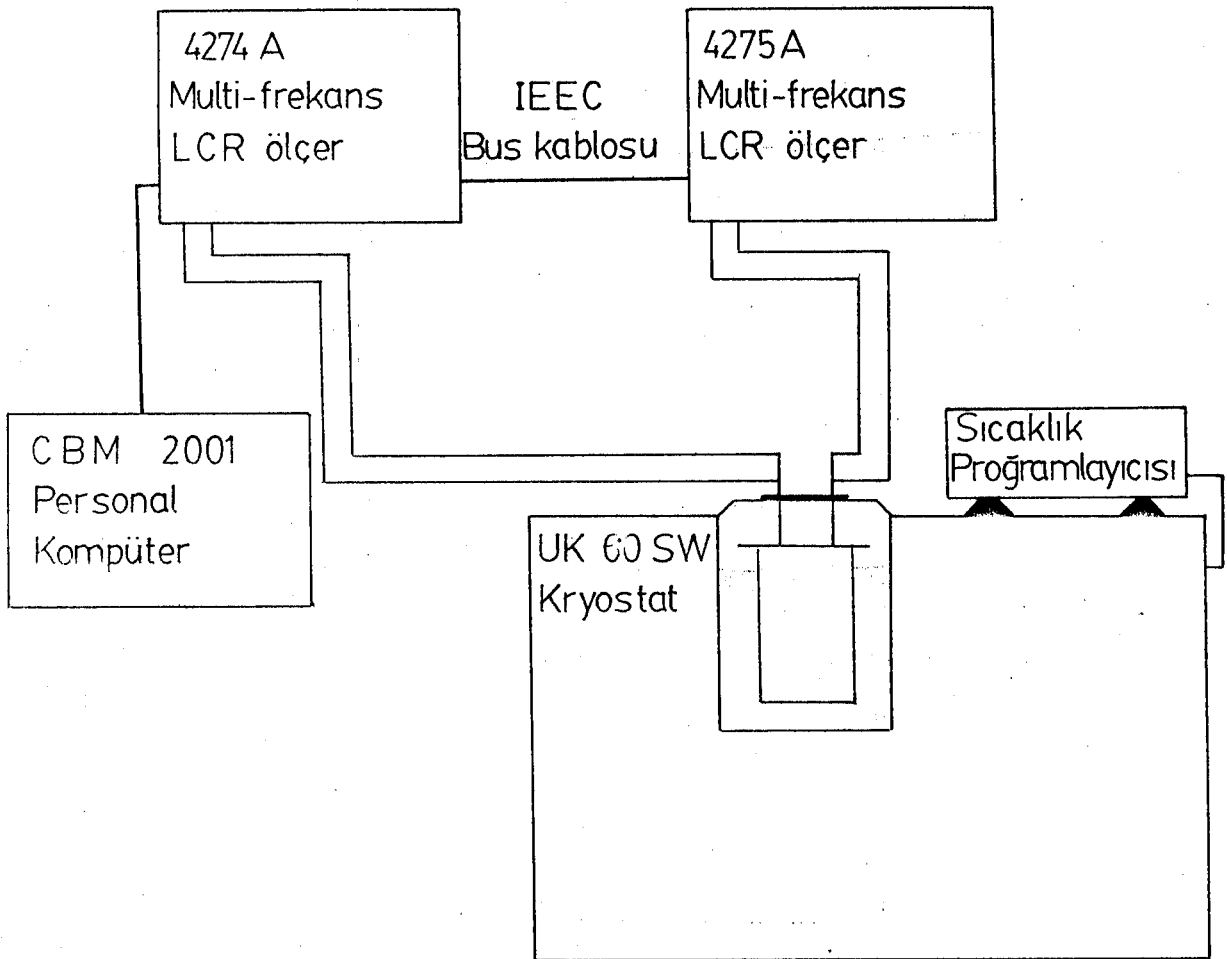


Grafik 5.4.a Pt-100 standart direncinin sıcaklıkla değişimi

5.5 KOMPÜTER

Commodore firmasının CBM 2001 tipi Personal Kompüteri yapılan deneylerde, datanın kasetler üzerine depolanması ve daha sonra istenen grafiklerin çiziminde bu datanın kullanılması amacıyla kullanıldı. Bu kompüter 8 Kilobyte'lık hafıza kapasitesine sahiptir. Entegre bir küçük klavye yardımıyla yazılan ölçme programı, ekranda izlenebilir ve yine entegre kasetçalar yardımıyla herhangi bir kaset üzerine kaydedilebilir. Aynı şekilde datanın depolanması da bir kaset üzerine yapılabilir.

5.6 DIELEKTRİK SABİTİ ÖLÇÜ SİSTEMİNİN GENEL GÖRÜNÜŞÜ



Şekil 33 Dielektrik sabiti ölçü sisteminin bağlantı şeması

Dielektrik sabiti ölçü sisteminin bağlantı şeması Şekil 33 de verildiği gibidir.

Sıcaklık programlayıcısının verdiği programa göre çalışan Kryostatın Etilalkol havuzuna yerleştirilmiş numune hücreesindeki kristalin herhangi bir andaki kapasitans ve tg-delta ya da resistans ve kalite faktörü ölçümleri 4274A, sıcaklık ölçümüne yarayan Platin-100 direncinin resistans ölçümleri 4275A Multi-frekans LCR ölçerleri tarafından yapılır. Bu ölçümlerden elde edilen deney datası, CBM 2001 Personal Kompüterine yerleştirilen data kasetine depo edilir.

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı gibi böyle bir sistemde şimdiye kadarki ölçü sistemlerinden farklı taraf şudur: Elle yapılan data kaydına böyle bir sistemde gerek yoktur. Yapılan ölçme kompüter programlarının, istenen ölçüm şartlarına uygun olmasıyla ölçümler istenen aralıklarla tamamen kompüterin ölçü aletlerine gönderdiği komutlarla yapılır. Bu sistemde kullanılan ölçü aletlerinin IEEC Bus-Data sistemi adı verilen, sisteme uygun nitelikte olması şarttır. Aletlerin bu sisteme uygun LISTEN - Kompüterden komut alma - ve TALK - ölçümleri kompütere yollama - kotları kullanma kitaplarında yazılıdır. Bunlar gözden geçirilerek ölçme programları tarafımdan yapılmıştır./9/

Benzer şekilde grafik çiziminde bu datanın kullanılması için amaca uygun bir değerlendirme kompüter programı hazırlanır. Bu tür programlarda yine tarafımdan yapılmıştır /10/

B Ö L Ü M 6

DİELEKTRİK ÖLÇÜMLER VE DEĞERLENDİRMELERİ

6.1 DİELEKTRİK KATSAYISININ FREKANSLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

6.1.1 BOŞ KAPASİTANS VE C_b 'İN HESAPLANMASI

Numune, hücreye yerleştirilmeden önce numune hücresi ve bağlantı kablolarından ileri gelen boş kapasitans ölçüldü,

$$C_{\text{boş}} = 0.2 \text{ pF}$$

bulundu. Numunenin yerleştirilmesinden sonra ölçülen kapasitans üzerinde, boş kapasitans değerinden ötürü düzeltme yapılmalıdır. Numunenin gerçek kapasitansını C , ölçülen kapasitansı $C_{\text{öl}}$ ile gösterirsek,

$$C = C_{\text{öl}} - C_{\text{boş}} \quad (6.1.1)$$

dur. Bunu gözönüne alırsak $\tan \delta$ nin -bundan sonra $\tan \delta$ yerine D gösterimini kullanacağız- gerçek değerini de şöyle buluruz:

$$D_{\text{öl}} = \frac{1}{2\pi f R C_{\text{öl}}}$$

idi. Buradaki $C_{\text{öl}}$ ve $D_{\text{öl}}$ ölçülen kapasitans ve $\tan \delta$ değerleridir. Aslında

$$D_{\text{öl}} = \frac{1}{2\pi f R (C + C_{\text{boş}})}$$

dur.

$$D = \frac{1}{2\pi f R C} \quad (6.1.2)$$

ile gerçek $\tan \delta$ yı tanımlıyoruz. Hesap yapılırsa

$$D = \frac{D_{öl} \cdot C_{öl}}{C_{öl} - C_{boş}} \quad (6.1.3)$$

buluruz. Öyleyse bu bölümde ele alınacak deney sonuçlarında $C_{boş}$ u dikkate alarak kapasitans ve $\tan \delta$ olarak Eşitlik (6.1) ve Eşitlik (6.3) ile tanımlanan değerler kullanılacaktır.

Ölçüde kullanılacak AHS numunesi dikdörtgenler prizması biçiminde olup, boyutları Şekil 34 de gösterilmiştir.

Buna göre numunenin biçiminden ileri gelen

$$C_o = \epsilon_o \cdot \frac{F}{d}$$

kapasitansını hesaplırsak

$$C_o = 8.854 \times 10^{-12} \frac{4.890 \times 3.853 \times 10^{-6}}{0.868 \times 10^{-3}} \text{ Farad}$$

$$C_o = 0.19218 \text{ pF}$$

bulunur. Bu durumda

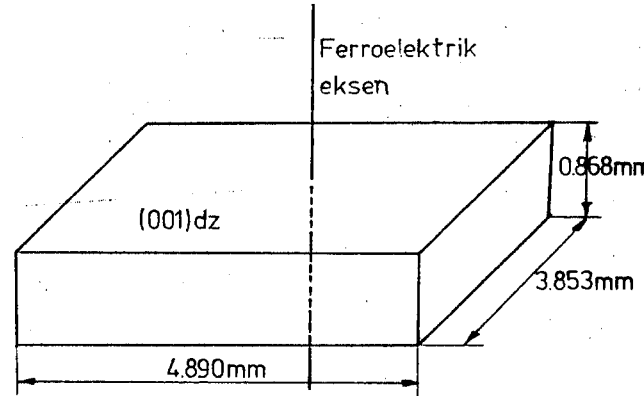
$$\epsilon_r = \frac{C}{C_o} = (5.20322 \cdot 10^{12}) \cdot C$$

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{C_o}{C} = (0.19218 \cdot 10^{-12}) \cdot \frac{1}{C}$$

olacaktır.

6.1.2 DENEY KOŞULLARI

Boyutları Şekil 34 de verilen AHS numunesinin (001) düzlemleri altınla kaplandı. Numune hücrelerinin içine AHS numunesindeki nemi çekmek için NaOH tabletleri bir kapçık içinde yerleştirildi. Beş saat kadar kararlı kapasitans ve $\tan \delta$ değeri elde etmek



Şekil 34 Ölçümde kullanılan AHS kristali.

icin beklenildi. 4274A ve 4275A Multi-frekans LCR ölçerleri deneye başlamadan önce otomatik olarak kalibre edildi. 4274A ile yapılacak kapasitans-tan δ ölçümü için AHS numunesinin ferroelektrik eksene dik yüzeyleri arasına 1 Voltluk potansiyel farkı uygulandı. 4275A ile yapılacak Pt-100 direnç ölçümü için 0,1 V luk potansiyel farkı seçildi. Kesim 5.6 da verilen ölçme programında da açıklandığı gibi AHS numunesinin kapasitans-tan δ ölçümleri 100, 120, 200, 400 Hz, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 100 KHz, 600 Hz ve 6 KHz de yapıldı. Sıcaklık programlayıcısı -90° ile 30°C arasında $4,5^{\circ}\text{C/h}$ hızla ısıtma yapacak şekilde ayarlandı. Buna göre deneyin yaklaşık 27 saat sürmesi planlandı. Her bir ölçme grubu ise şu zaman ve sıcaklık aralıkları ile alındı.

a) $R_{pt100} < 96$ Ohm için 40 dakikada bir, yani yaklaşık 3°C lik aralıklarla.

b) $108 > R_{pt100} > 96$ Ohm için 40/6 dakikada bir, yani yaklaşık $0,5^{\circ}\text{C}$ lik aralıklarla.

c) $R_{pt100} > 108$ Ohm için 40 dakikada bir, yani yaklaşık 3°C lik aralıklarla.

Bu ölçme programını seçme amacı, ferroelektrik bölgeden, paraelektrik bölgeye geçişin gözlemlendiği, literatürde -3°C civarında verilen Curie sıcaklığını daha sıhhatli ölçmek ve dielektrik anormallliği gözlemektir.

6.1.3 DENEY DATASININ GÖSTERİMİ

Deney datası ve bununla ilgili hesaplamaların sonuçlarının yazımında ve grafik çiziminde, ölçümlerin yapıldığı frekans-

lar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:

H : 100 Hz

I : 120 Hz

J : 200 Hz

K : 400 Hz

L : 1 KHz

M : 2 KHz

N : 4 KHz

O : 10 KHz

P : 20 KHz

Q : 40 KHz

R : 100 KHz

S : 600 Hz

T : 6 KHz

Yazıcı, 10 tabanlı üslü sayıları şu örnekteki gibi yazar.

$0.00620 \cdot 10^{-10} \longrightarrow 0.00620 \text{ E}-10$

Ayrıca şu kısaltmalar kullanılmıştır:

T : °C cinsinden sıcaklık

R : Cole-Cole daire yayının yarıçapı

XM : Cole-Cole daire yayının merkez apsisi

YM : Cole-Cole daire yayının merkez ordinatı

B'(ST) : β' nün statik değeri (β_s)

B'(INF) : β' nün sonsuz frekanstaki değeri (β_∞)

C.COLE PRM. : Cole-Cole parametresi (α)

B"(MAX) : β'' nün en büyük değeri

FRQ(MAXB") : β'' nün en büyük olduğu frekans (f_p)

RELAXATIONZEIT : Relaksasyon zamanı (τ_p)

6.1.4 ÖLÇÜM VE DEĞERLENDİRME ÖRNEKLERİ

Aşağıda yazılı sabit sıcaklıklarda $\beta'' - \beta'$ grafikleri ve bunlara ait data ve bunlardan hesaplanan büyüklükler örnek alınmıştır. Verilen data ve bunlardan hesaplanan büyüklükler bir önceki bölümde anlamları yazılı frekans kotlarının yan taraflarında şu şekilde dizilmiştir:

Frekans sembolü, °C cinsinden sıcaklık, Farad cinsinden Kapasitans, $\tan \delta$, ϵ' , ϵ'' , β' , β''

Cole-Cole daire yaylarının verildiği $\beta'' - \beta'$ grafiklerinin ölçüm sıcaklıkları şunlardır:

- Grafik 6.1.a: $T = -49,51^{\circ}\text{C}$ (Ferroelektrik bölgede)
 Grafik 6.1.b: $T = -5,02^{\circ}\text{C}$ (Ferroelektrik bölgede)
 Grafik 6.1.c: $T = -3,60^{\circ}\text{C}$ (Ferroelektrik bölgede Curie sıcaklığının (T°) yakınında)
 Grafik 6.1.d: $T = +24,52^{\circ}\text{C}$ (Paraelektrik bölgede)

T=-49.5130285 R=.048138826 XM=.0525334455 YM=-.0339293006
 B'(ST)=.0183845198 B'(INF)=.0866823712 C.COLE PRM.=.497946228
 B''(MAX)=.0142095254 FRQ (MAX B'')=20.421454
 RELAXATIONZEIT=7.79351671E-03

S	-49.5381963	0.02670E-10	0.08100E+00	.0776162142	6.28691335E-03	12.7999256	1.03679397
H	-49.5130668	0.00430E-09	0.31000E+00	.0428700684	.0132897212	21.2811771	6.5971649
I	-49.5381963	0.00260E-09	0.23000E+00	.0763734897	.0175659026	12.4357001	2.86021102
J	-49.5130668	0.00280E-09	0.14000E+00	.0727776572	.010188872	13.4763444	1.88668822
K	-49.5130668	0.02710E-10	0.11000E+00	.0759563747	8.35520122E-03	13.0080545	1.43088599
L	-49.487937	0.02610E-10	0.07100E+00	.079676939	5.65706267E-03	12.4877323	.886628993
M	-49.5130668	0.02550E-10	0.05300E+00	.0819018253	4.34079674E-03	12.175539	.645303566
N	-49.487937	0.25150E-11	0.04100E+00	.0832390847	3.41280247E-03	11.9934262	.491730475
O	-49.487937	0.24910E-11	0.02890E+00	.0841859857	2.43297499E-03	11.8685489	.343001063
P	-49.487937	0.24550E-11	0.03420E+00	.085507389	2.9243527E-03	11.6812329	.399498166
Q	-49.487957	0.24293E-11	0.04240E+00	.0864433506	3.66519807E-03	11.5475101	.489614429
R	-49.497937	0.23737E-11	0.06927E+00	.0883998872	6.12346018E-03	11.258211	.779856276
S	-49.4628071	0.02670E-10	0.08400E+00	.0775780633	6.51655732E-03	12.7999256	1.07519375
T	-49.4628071	0.24950E-11	0.03600E+00	.0839999401	3.02399784E-03	11.8893618	.428017024

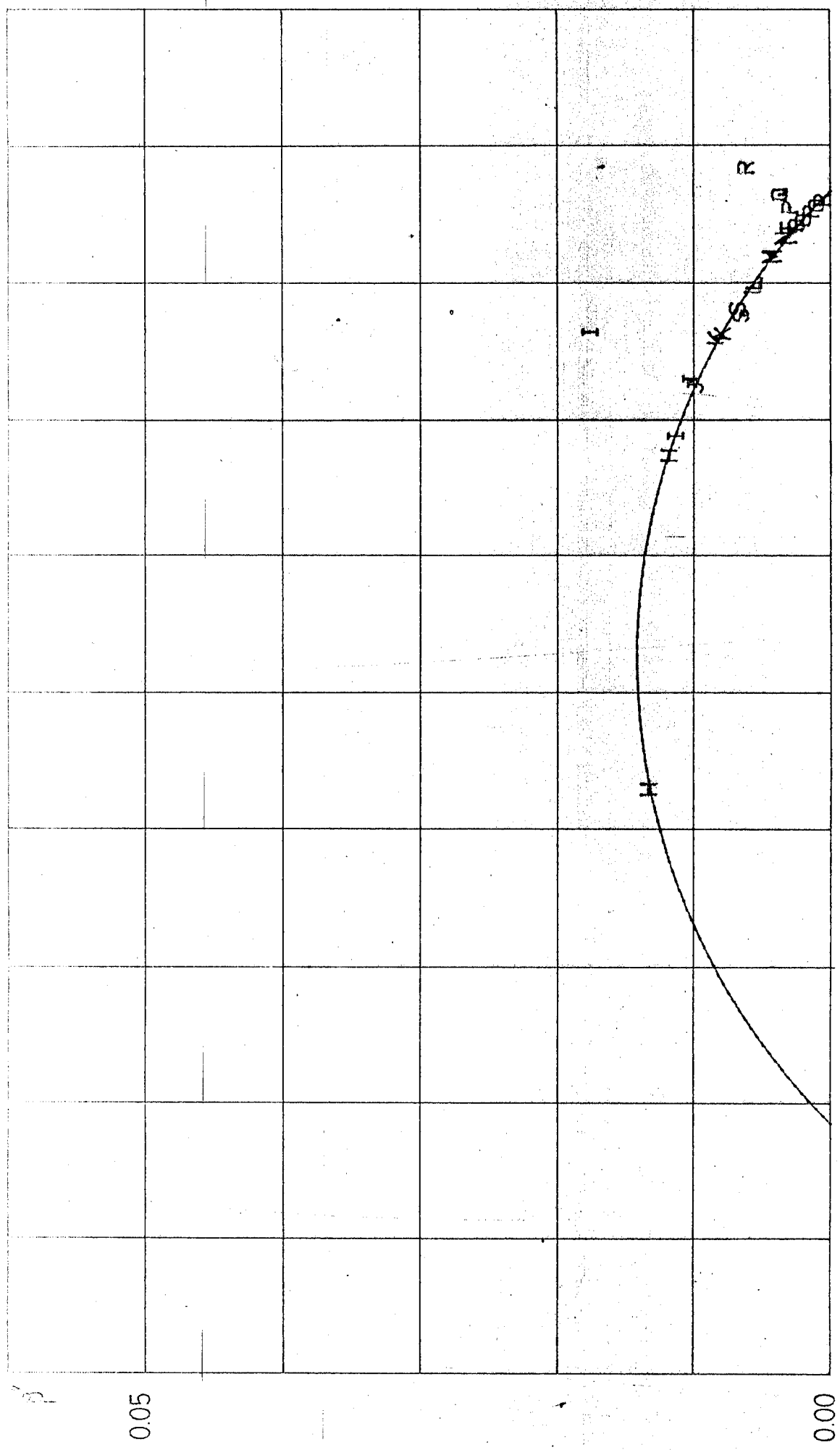
Çizim 11.4.1980

T = -49.51°C

25.2.1980

T

Numara



--- Grafik 6.1.1.a. AHS de T = -49,51°C da Cole-Cole eğrisi

T=-5.02900616 R=.0131993656 XM=.0135103797 YM=-4.53165411E-03
B'(ST)=1.11330896E-03 B'(INF)=.0259074504 C.COLE PRM.=.223105523
B''(MAX)=8.66771146E-03 FRQ MAX B''=385.72374
RELAXATIONZEIT=4.12613813E-04

S	-5.05451283	0.09100E-10	0.43700E+00	.0181520401	7.93244155E-03	46.2566417	20.2141524
H	-5.08001936	0.01220E-09	1.45000E+00	5.16650303E-03	7.4914294E-03	62.5866292	90.4606124
I	-5.05451283	0.01420E-09	0.96600E+00	7.10629195E-03	6.86467803E-03	72.7930728	70.3181084
J	-5.05451283	0.01170E-09	0.84800E+00	9.72983515E-03	8.25090021E-03	59.7850184	50.6976956
K	-5.02900616	0.09770E-10	0.59100E+00	.0148993515	8.80551671E-03	49.7428003	29.397995
L	-5.02900616	0.08840E-10	0.32600E+00	.020130445	6.56252507E-03	44.9038041	14.6386401
M	-5.02900616	0.08360E-10	0.21100E+00	.0225763057	4.76360051E-03	42.4062576	8.94772035
N	-5.02900616	0.80190E-11	0.14320E+00	.0241166275	3.45350105E-03	40.6318589	5.81849652
O	-5.02900616	0.76890E-11	0.09190E+00	.0254818907	2.34178576E-03	38.9148957	3.57627892
P	-5.0034992	0.74800E-11	0.07100E+00	.0263032536	1.86753101E-03	37.8274224	2.68574699
Q	-5.0034992	0.73205E-11	0.05956E+00	.0269333041	1.60414759E-03	36.9975085	2.20357161
R	-5.0034992	0.71468E-11	0.05768E+00	.0276137887	1.59276333E-03	36.0937089	2.08188513
S	-5.02900616	0.09240E-10	0.436000E+00	.0178837222	7.79730289E-03	46.9850928	20.4855004
T	-5.0034992	0.78830E-11	0.11410E+00	.0247254927	2.82117872E-03	39.9243208	4.555365

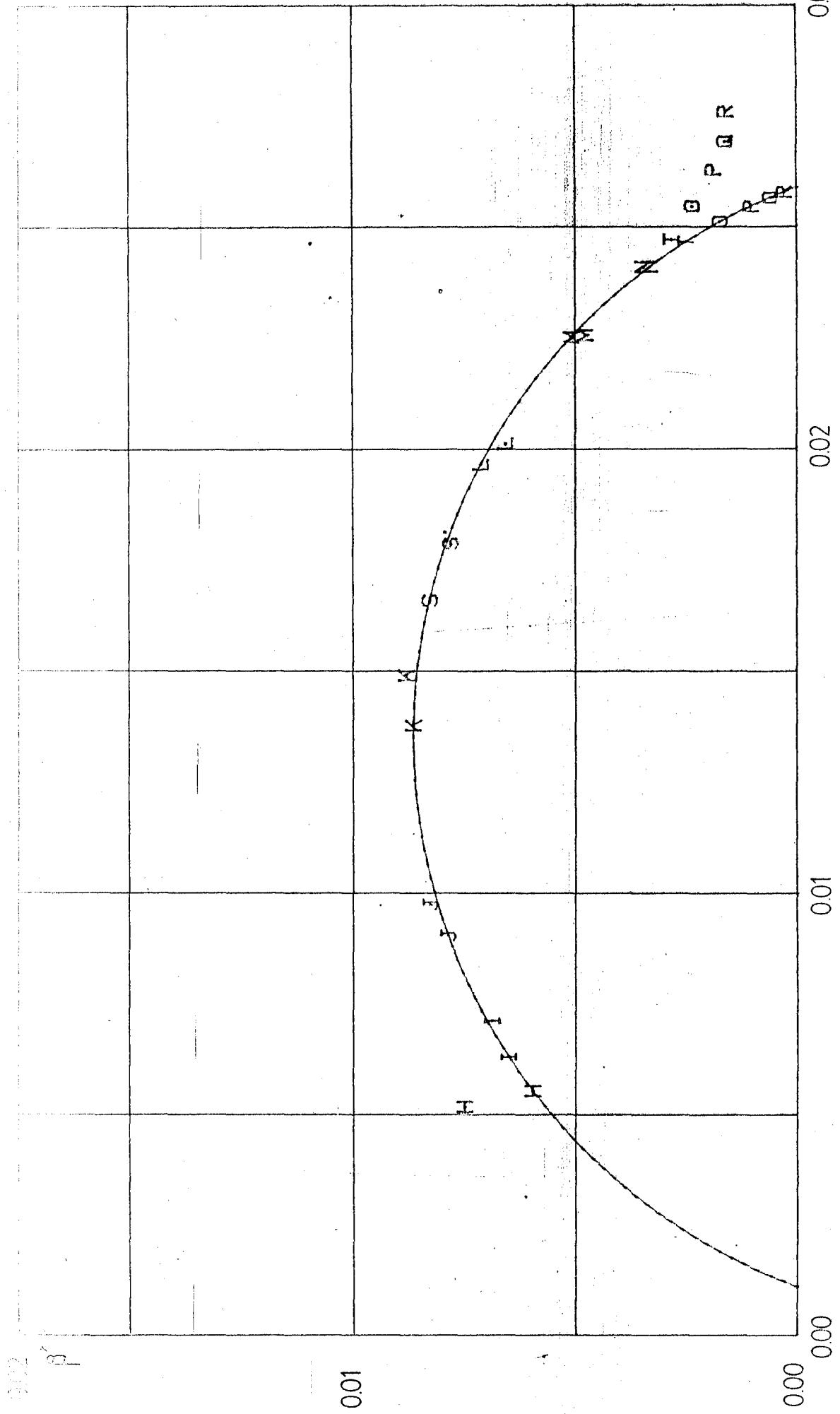
Çizim 11.4.1980

T = -5,02°C

25.2.1980

1

Şarjına



GRAFIK 6.1.b AHS de T = -5,02°C da Cole-Cole egrisi

T=-3.75339775 R=6.60699272E-03 XM=.0101846356 YM=-8.94194106E-04

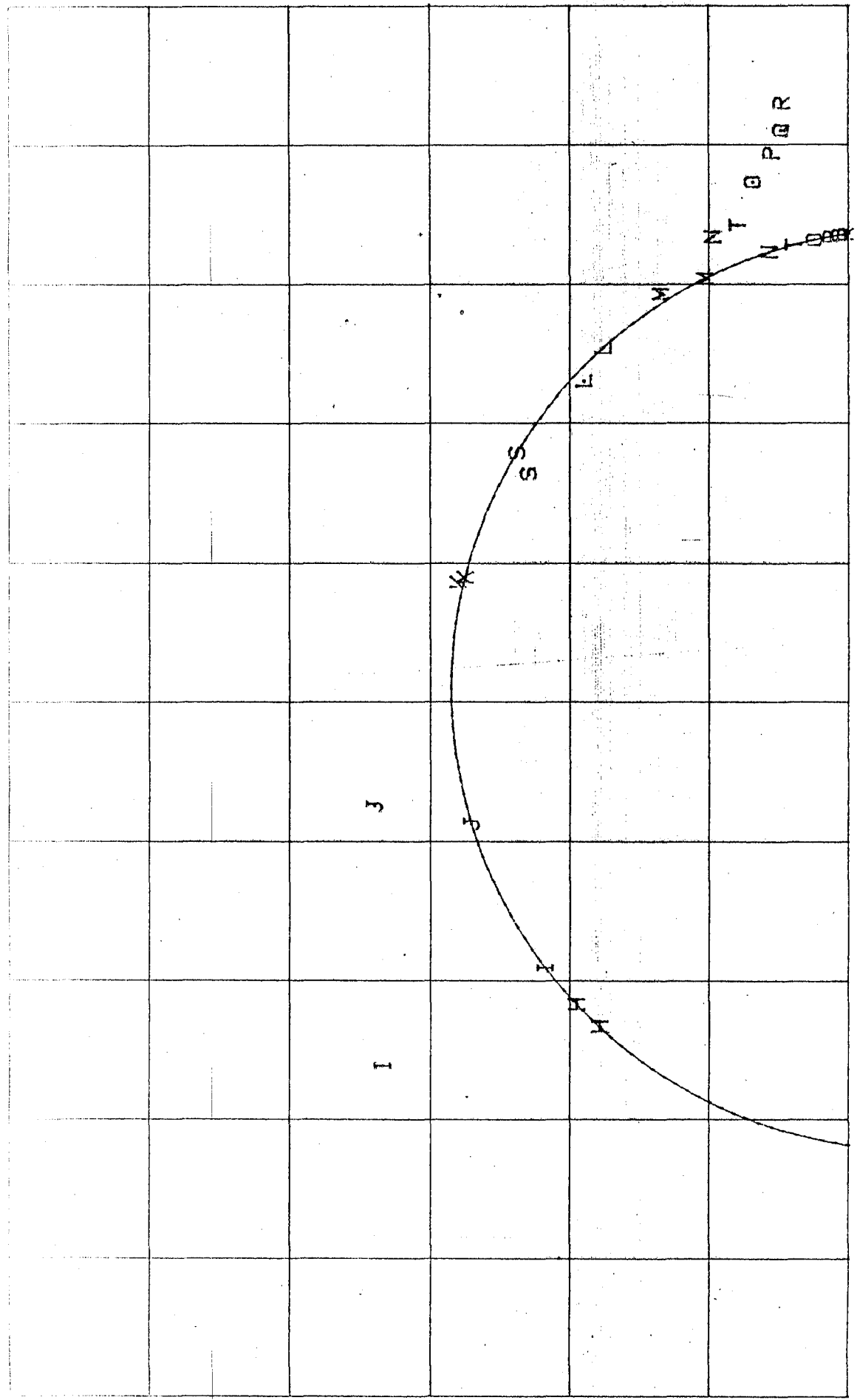
B'(ST)=3.63843296E-03 B'(INF)=.0167308383 C.COLE PRM.=.0864257043

B''(MAX)=5.71279861E-03 FRQ(MAX B'')=292.445666

RELAXATIONZEIT=5.44220557E-04

S	-3.80443243	0.12810E-10	0.35100E+00	.0135799958	4.76657852E-03	65.5605946	23.0117687
H	-3.80443243	0.02510E-09	0.67100E+00	5.32430084E-03	3.57260586E-03	129.50819	86.899957
I	-3.77891516	0.01380E-09	1.40600E+00	4.75065285E-03	6.67941791E-03	70.7117841	99.4207685
J	-3.80443243	0.01400E-09	0.80100E+00	8.48976733E-03	6.80030363E-03	71.7524284	57.4736952
K	-3.75339775	0.13560E-10	0.47800E+00	.0117186313	5.60150578E-03	69.4630109	33.2033192
L	-3.72788006	0.12540E-10	0.26009E+00	.146001064	3.79602766E-03	64.1557246	16.6804884
M	-3.75339775	0.11990E-10	0.17030E+00	.0158549952	2.70010568E-03	61.2939526	10.4383601
N	-3.72788006	1.15770E-11	0.11690E+00	.016679656	1.94985179E-03	59.145022	6.91405308
O	-3.72788006	1.11450E-11	0.07880E+00	.0174670872	1.37640647E-03	56.8972303	4.48350175
P	-3.75339775	1.09150E-11	0.06220E+00	.0178839735	1.11238315E-03	55.7004892	3.46457043
Q	-3.72788006	1.07359E-11	0.05319E+00	.0182071287	9.68437173E-04	54.7685923	2.91314143
R	-3.70236223	1.05151E-11	0.05171E+00	.0186001193	9.61812171E-04	53.6197209	2.77267576
S	-3.70236223	0.13140E-10	0.34600E+00	.0132745942	4.59300958E-03	67.2776577	23.2780696
T	-3.67684418	1.15180E-11	0.09480E+00	.0168444282	1.5968518E-03	58.838032	5.57784543

25.2.1980 $F = -3.60$ Cizim 11.4.1980



GRAFİK 6.1.1.c AHS de $T = -3,60^{\circ}\text{C}$ da Cole-Cole eğrisi

T=24.5230598 R=.0386087752 XM=.0381315309 YM=-4.79833212E-03
 B'(ST)=-1.77913535E-04 B'(INF)=.0764409754 C.COLE PRM.=.0793247639
 B''(MAX)=.0338104431 FRQ(MAX B'')=5524.08419
 RELAXATIONZEIT=2.88111002E-05

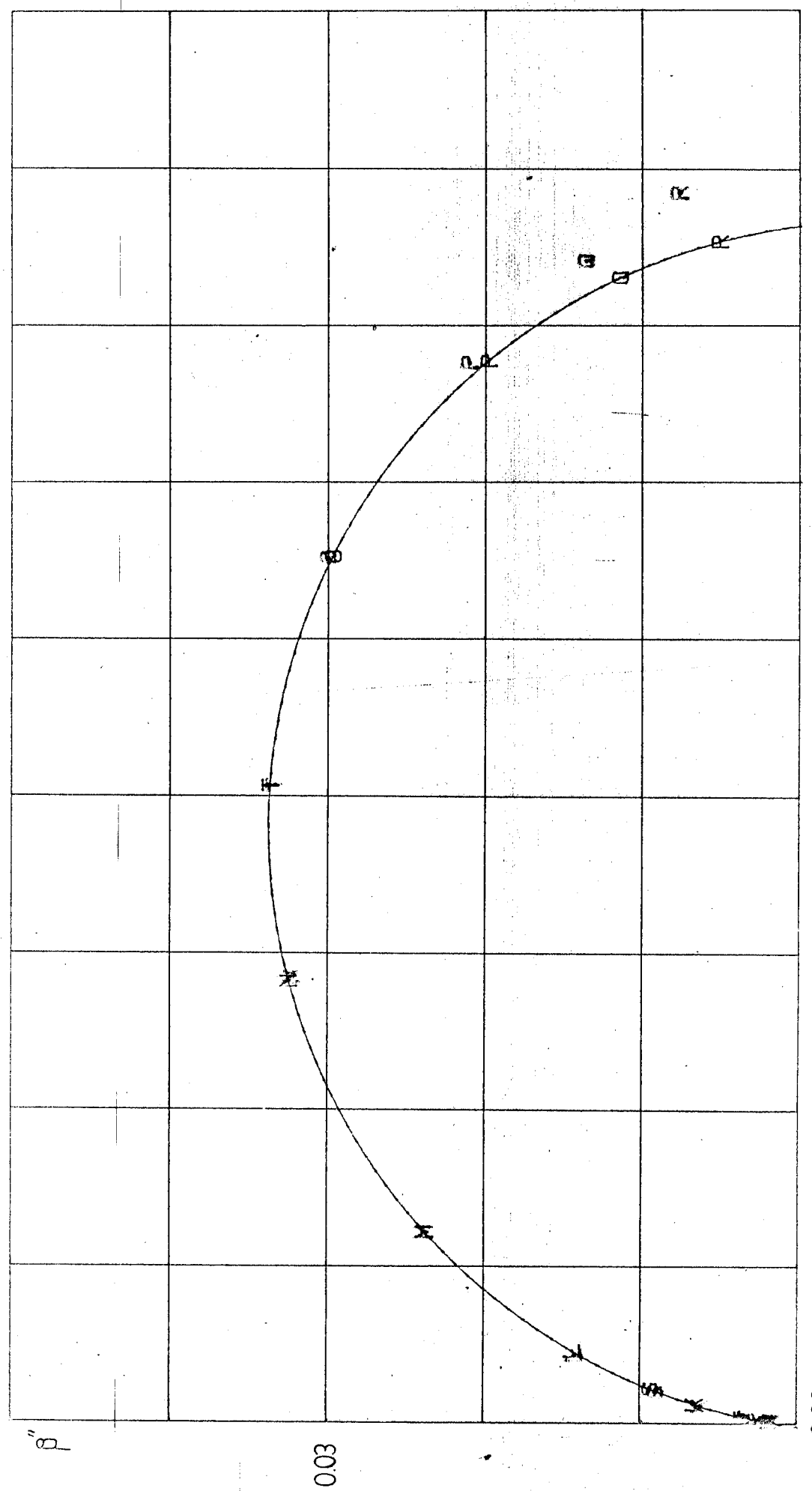
S	24.5230609	0.04630E-10	4.56000E+00	1.99515397E-03	9.09790211E-03	22.9982403	104.871976
H	24.5230609	0.01390E-09	8.30000E+00	2.00867268E-04	1.66719833E-03	71.2321063	591.226482
I	24.4715526	0.01320E-09	7.30000E+00	2.72520181E-04	1.98939732E-03	67.589851	493.405913
J	24.4973066	0.00870E-09	6.85000E+00	4.7236804E-04	3.23572107E-03	44.175353	302.601168
K	24.5230609	0.05480E-10	5.68000E+00	1.09638596E-03	6.22747224E-03	27.4209788	155.75116
L	24.5488153	0.03960E-10	3.28800E+00	4.33922114E-03	.0142673591	19.5120817	64.1557246
M	24.5230609	0.03450E-10	1.96800E+00	.012172621	.0239557182	16.8584386	33.1774072
N	24.5488153	0.31490E-11	1.13800E+00	.0284929266	.0324249505	14.2922688	17.4026019
O	24.5488153	0.28940E-11	0.54460E+00	.0552258952	.0300760225	13.9654473	7.60558259
P	24.5230609	0.27970E-11	0.31210E+00	.0676961142	.0211279572	13.4607348	4.20109532
Q	24.5488153	0.27150E-11	0.18440E+00	.741989879	.0136822934	13.0340706	2.40348262
R	24.5488153	0.26336E-11	0.09868E+00	.0785340742	7.74974244E-03	12.6105283	1.24440693
S	24.5488153	0.04620E-10	4.59000E+00	1.9748046E-03	9.06435309E-03	22.9462081	105.323095
T	24.5488153	0.30280E-11	0.82150E+00	.0407199822	.0334514654	14.662679	12.0453908

Cizim 10.4.1980

T 24.5°C

Ti 25.2.1980

Ti 25.2.1980



0.09

0.06

0.03

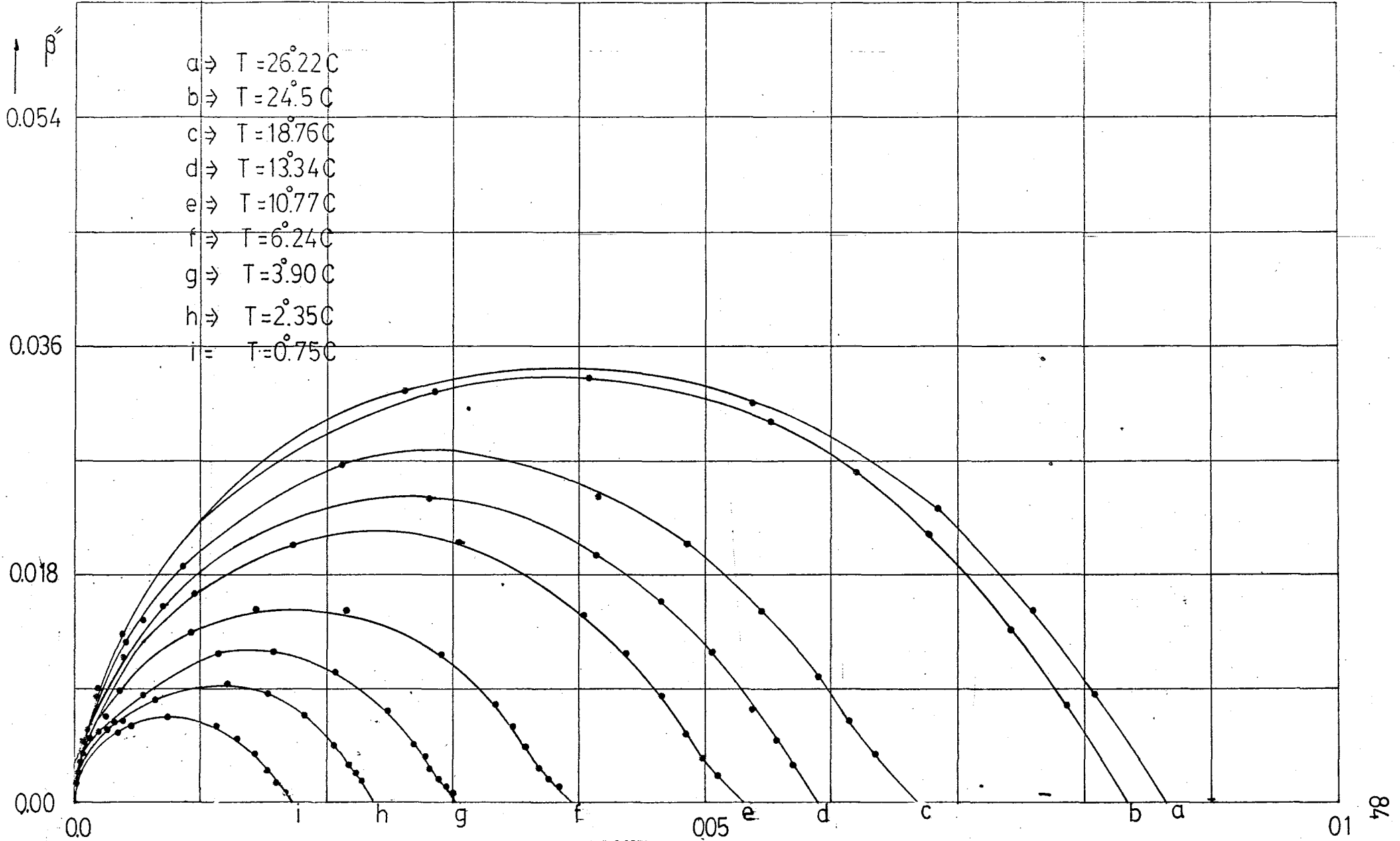
0.00

Grafik 6.1.1.d AHS de T = 24,52°C da Cole-Cole egrisi

6.1.5 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

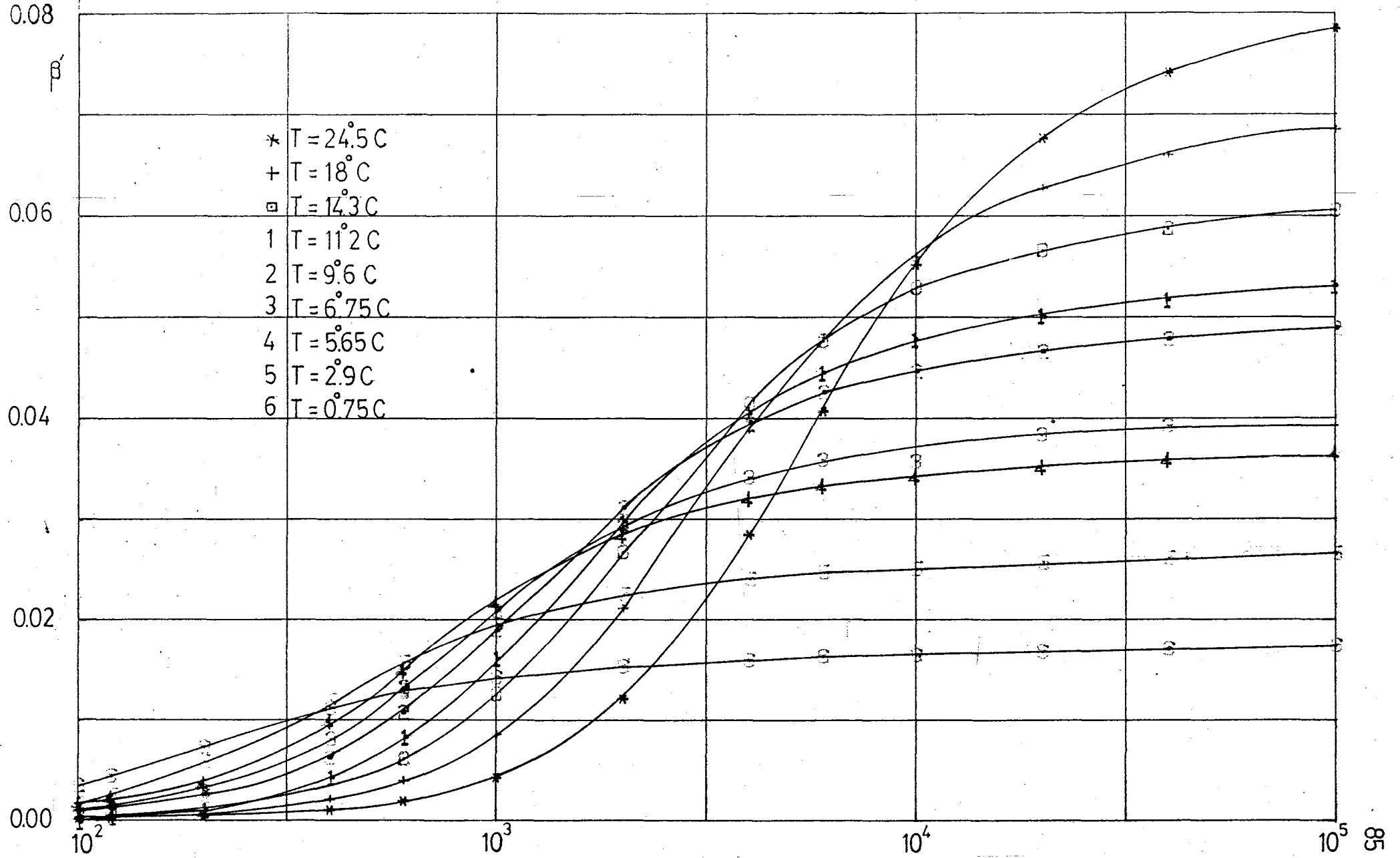
Bu bölümde de aşağıdaki grafikler verilmektedir:

1. Çeşitli sabit sıcaklıklara ait Cole-Cole eğrilerinin toplu halde gösterimi (Paraelektrik bölgede yani $T > T^c$ için).
2. β' nün çeşitli sabit sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimi (Paraelektrik bölgede yani $T > T^c$ için).
3. β' nün çeşitli sabit sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimi (Ferroelektrik bölgede yani $T < T^c$ için).
4. β'' nün çeşitli sabit sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimi (Paraelektrik bölgede yani $T > T^c$ için).
5. β'' nün çeşitli sabit sıcaklıklarda frekansa bağlı değişimi (Ferroelektrik bölgede yani $T < T^c$ için).
6. β_{∞} un sıcaklığa bağlı değişimi.
7. f_{β} nın $1/T$ ye bağlı değişimi.
8. $1/\epsilon$ un çeşitli sabit frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimi.



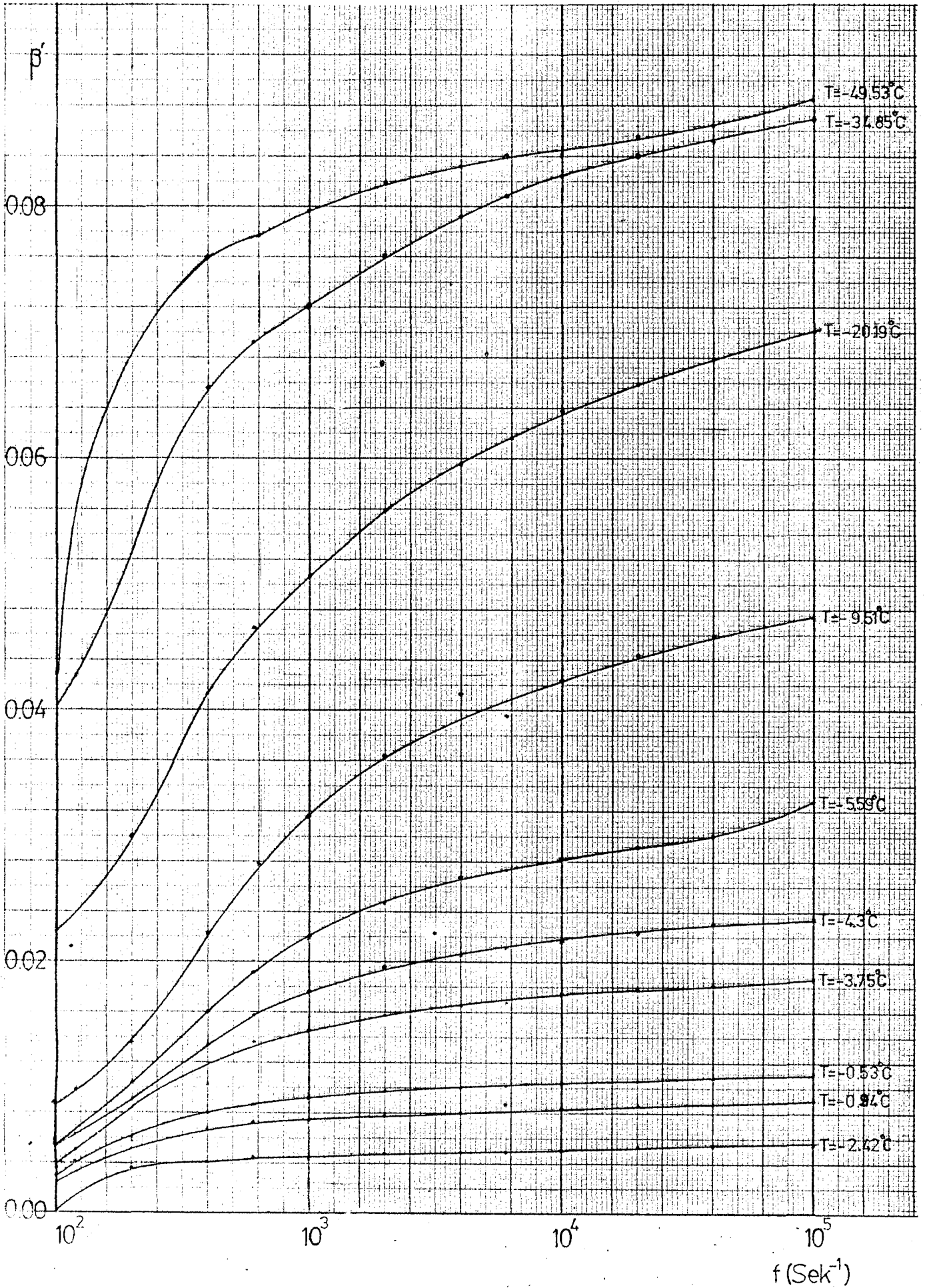
Grafik 6.1.e AHS de çeşitli sıcaklıklarda Cole-Cole eğrileri ($T^c < T$)

→ β'

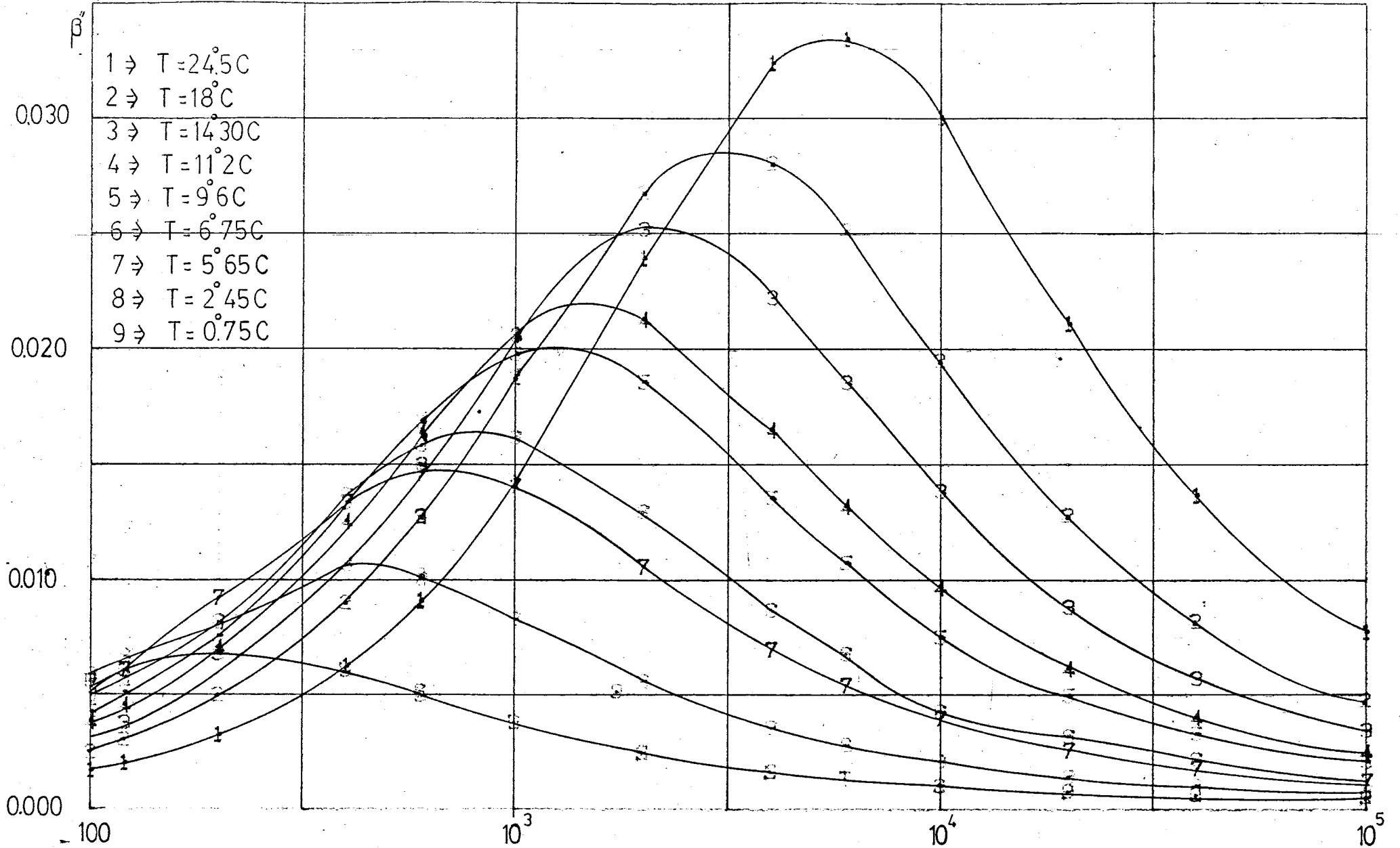


Grafik 6.1.f AHS de çeşitli sıcaklıklarda β' nün frekansla değişimi ($T > T^c$)

f (Sek⁻¹)

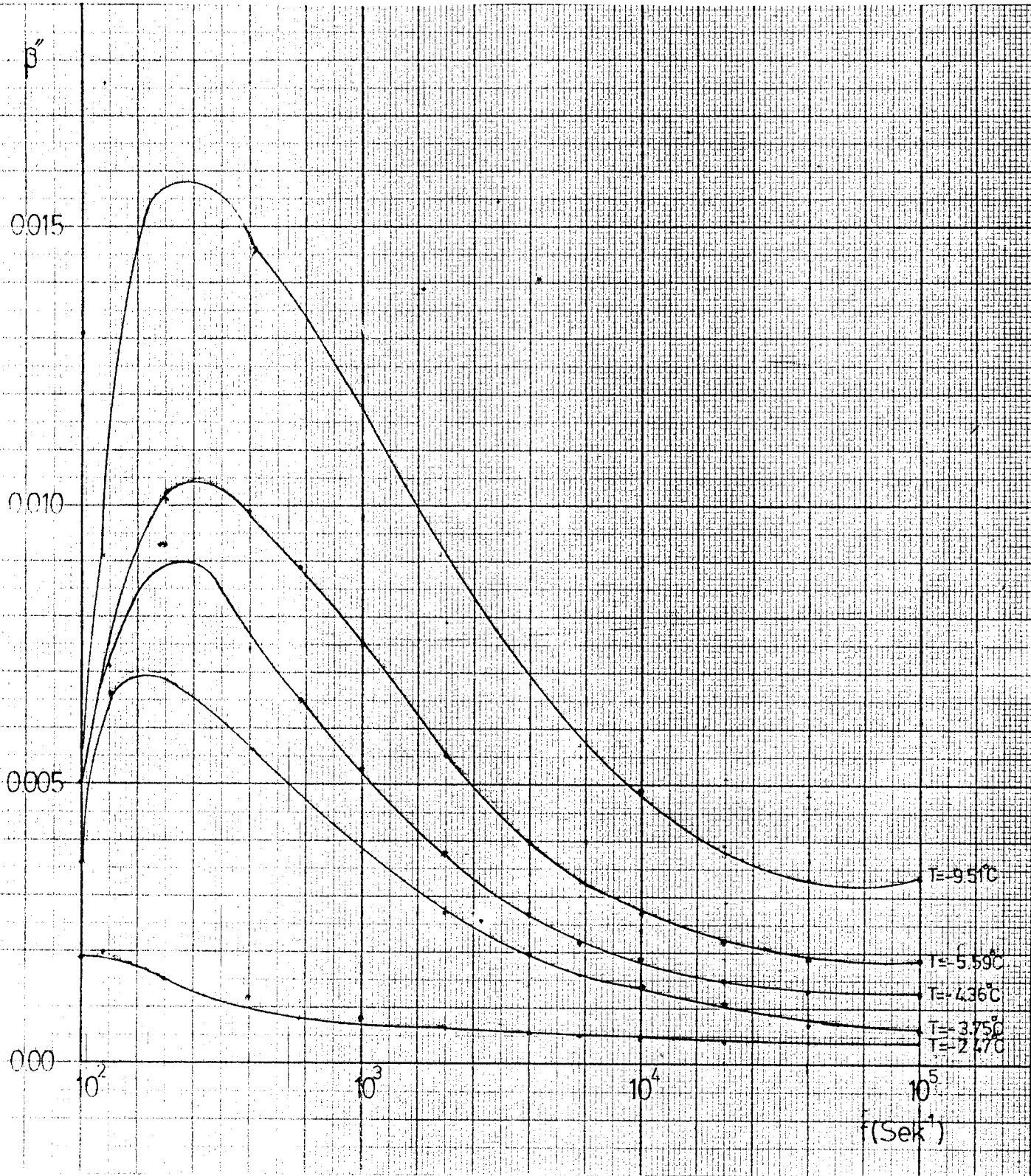


Grafik 6.1.g AHS de çeşitli sıcaklıklarda β' nün frekansla değişimi ($T^{\circ} > T$)



Grafik 6.1.h AHS de çeşitli sıcaklıklarda β'' nün frekansla değişimi ($T > T^{\circ}$)

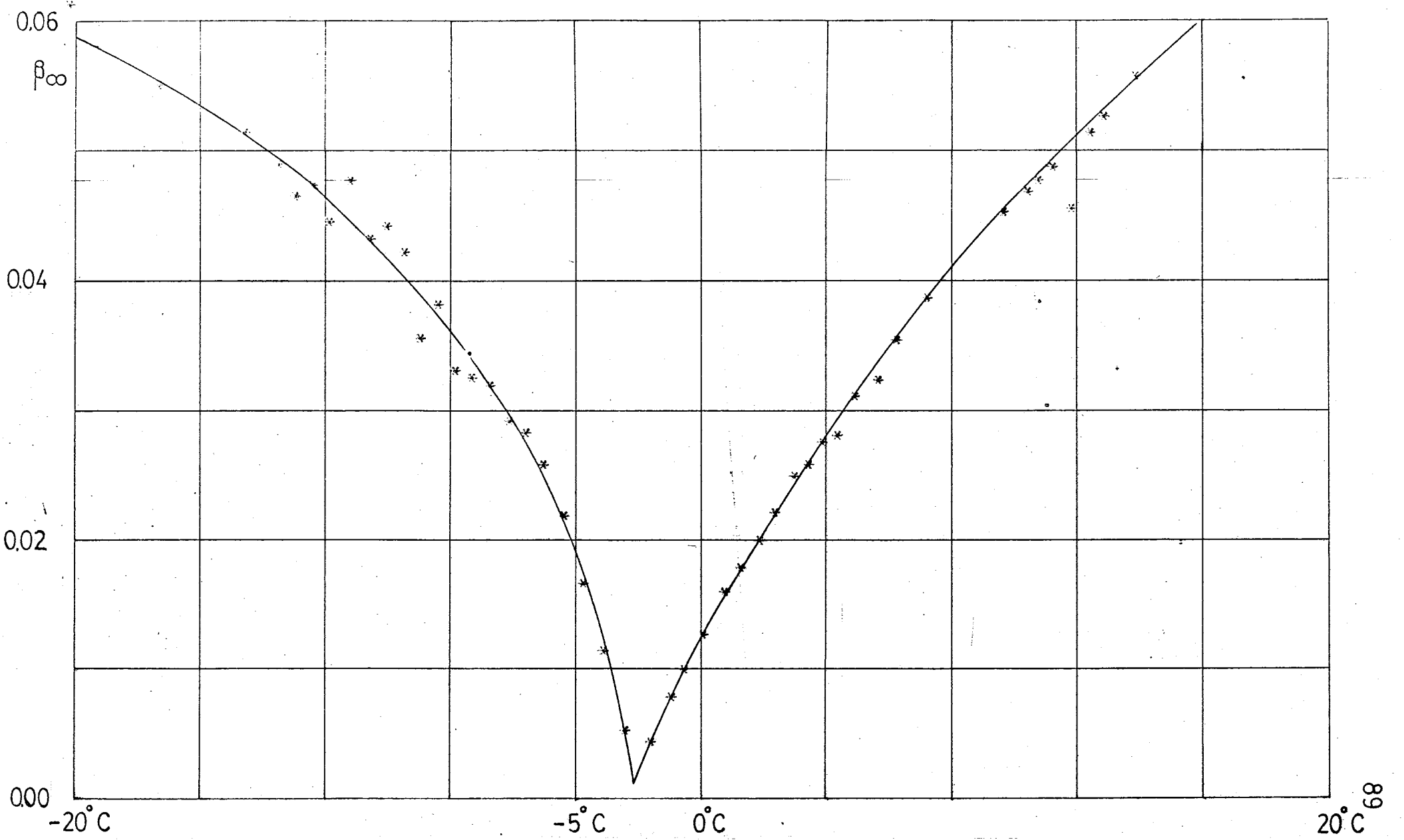
f (Sek⁻¹)



Grafik 6.1.i AHS de çeşitli sıcaklıklarda β'' nün frekansla değişimi ($T < T^c$)

Numune 1 T† 25.2.1980

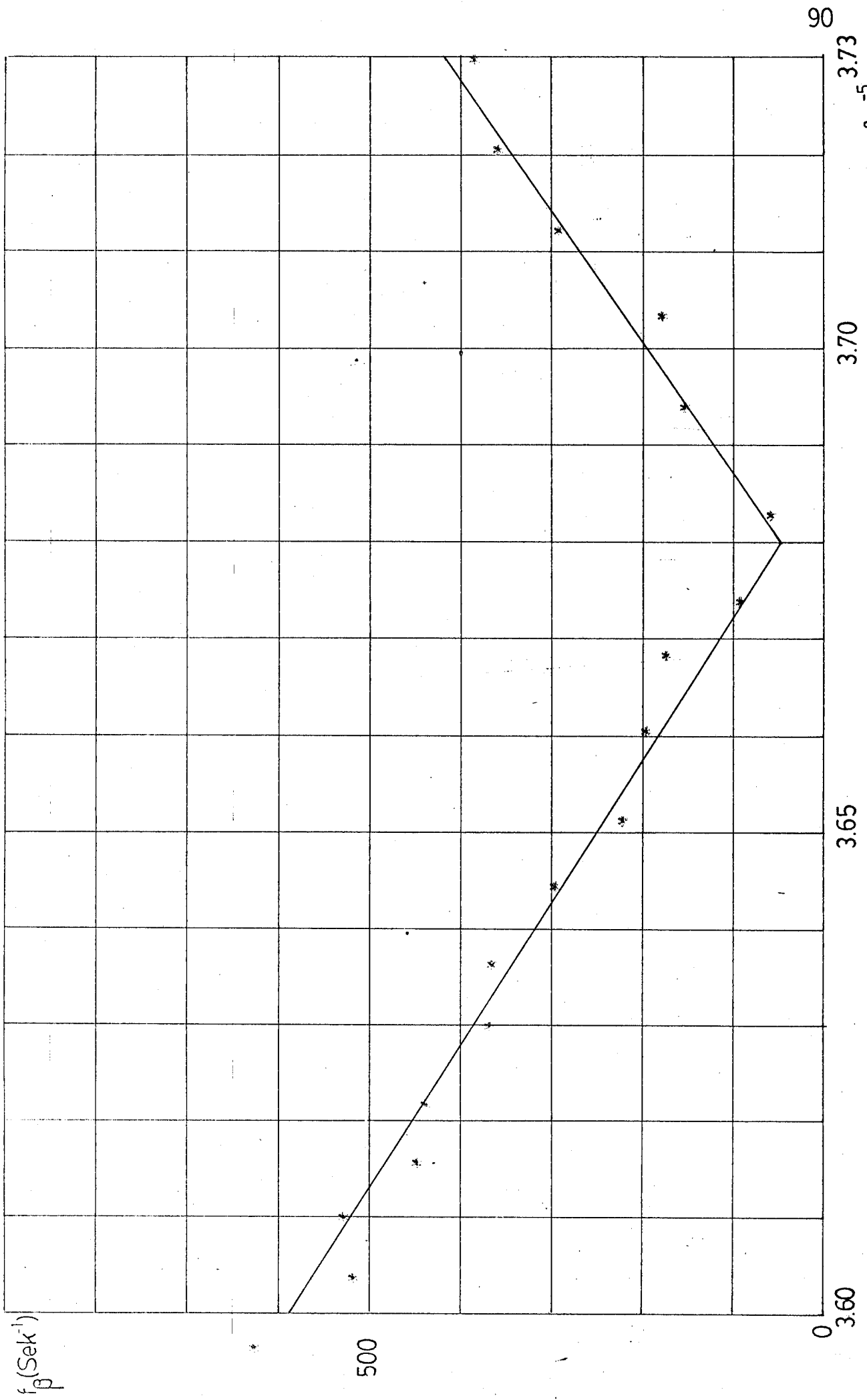
Çizim 14.4.1980



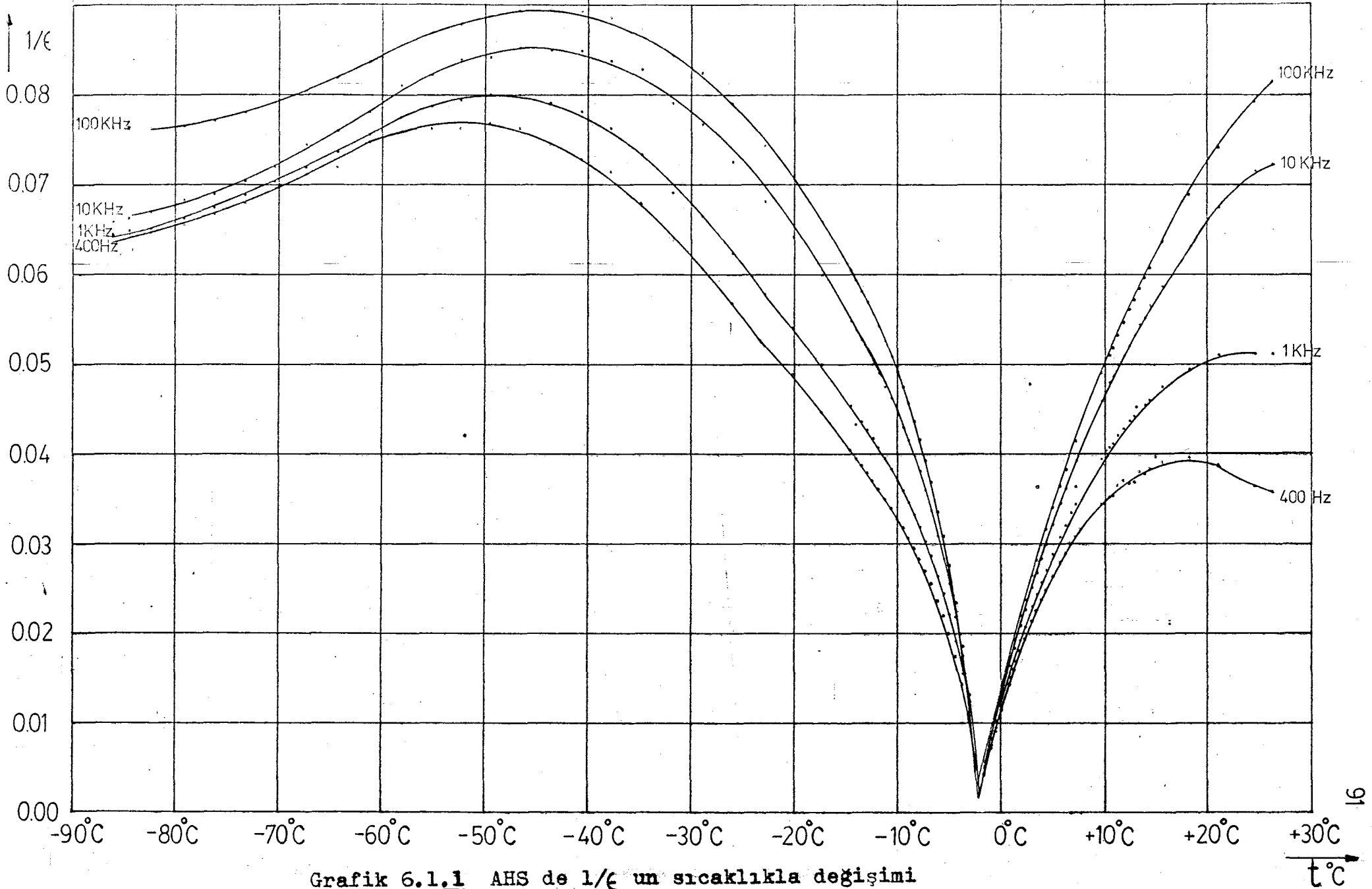
Grafik 6.1.1 AHS de β_{∞} 'ün sıcaklıkla değişimi

Numune : T1 25.2.1980

Cizim 14.4.1980



Grafik 6.1.k AHS de f_p nun $1/T$ ye göre değişimi



Grafik 6.1.1 AHS de $1/\epsilon$ un sıcaklıkla değişimi

6.1.6 DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI

1. Cole-Cole eğrilerinin paraelektrik bölgedeki toplu gösteriminden β_{∞} un sıcaklıkla orantılı biçimde azaldığı buna karşılık β_s in hemen hemen sıfır kaldığı ve Cole-Cole eğrilerinin bu bölgede Debye yarı-dairelerine çok yakın olduğu söylenebilir. Çünkü yarı-dairelerin merkezleri hemen hemen β' eksenindedir.

2. Sıcaklık azaldıkça Cole-Cole eğrilerinin yarıçapları da azalmaktadır.

3. Ferroelektrik bölgede çizilen Cole-Cole eğrilerinde yüksek frekanslarda uç kısımdaki kıvrılmalar daha yüksek frekanslarda bir diğer daire yayının elde edilebileceği gerçeğini ortaya koyuyor. Birden fazla Cole-Cole eğrisinin elde edilebilmesi ise relaksasyon zamanlarının dağılım göstermesi anlamına gelir. Bu ise inceleme konumuz dışında kaldığı için üzerinde durulmamıştır.

4. (β'' -f) grafiği paraelektrik bölgede incelenirse β'' nün maximum olduğu frekans (f_{β}) sıcaklık düştükçe azaldığı ferroelektrik bölgede ise sıcaklık düştükçe tekrar arttığı gözlenir. Bu değişim (f_{β} -1/T) grafiğinde görülmektedir. Öyleyse bu değişim ($1/\epsilon$ -T) değişimine uyar.

5. (β' -f) grafiği paraelektrik bölgede incelenirse sıcaklık düştükçe eğrinin basıklaştığı, ferroelektrik bölgede ise sıcaklık düştükçe eğrinin tekrar yükselmeye başladığı görülür.

6.2 CURIE SABİTİNİN TAYİN EDİLMESİNE BİR ÖRNEK

(4,960x3,905) mm² büyüklüğündeki ferroelektrik eksene dik yüzeyleri altın kaplanmış ve kalınlığı 0,752 mm olan AHS kristal numunesi II hazırlandı. Bu numuneye ait C_0 ise

$$C_0 = 0.22804 \cdot 10^{12} \text{ F}$$

değeriyle hesaplandı.

Numune II nin yerleştirilmesinden önce numune hücresinin numuneyi yerleştireceğimiz destek-yay sistemi ve kablolarına ait boş kapasitans

$$C_{\text{boş}} = 0.2 \text{ pF}$$

olarak ölçüldü.

4274A Multi-frekans LCR ölçerinden altın levhalar arasındaki potansiyel farkı 1 V. olarak seçildi.

Sıcaklık programlayıcısı 3°C/saat değişim hızı ile 2,5 ile -5°C arasında soğutacak şekilde programlandı.

Kompüter ölçme programı ise iki ölçü arası 600 salise ve ölçü frekansı sadece 100 KHz. olacak şekilde değiştirildi. Bu ölçüm aynı şartlarla ısıtma yapılarak tekrarlandı.

Yapılan ölçmenin amacı; faz geçişi noktasındaki anormalliği daha kesinlikle gözlemek ve dolayısıyla T_c Curie sıcaklığı ve C Curie sabitini tayin etmektir. Çizilen grafiklerden de görüldüğü gibi her iki deneyde de ikinci tipten faz değişimi sıcaklığı olan

$$T_c = 2024^\circ \text{C}$$

olarak ölçüldü.

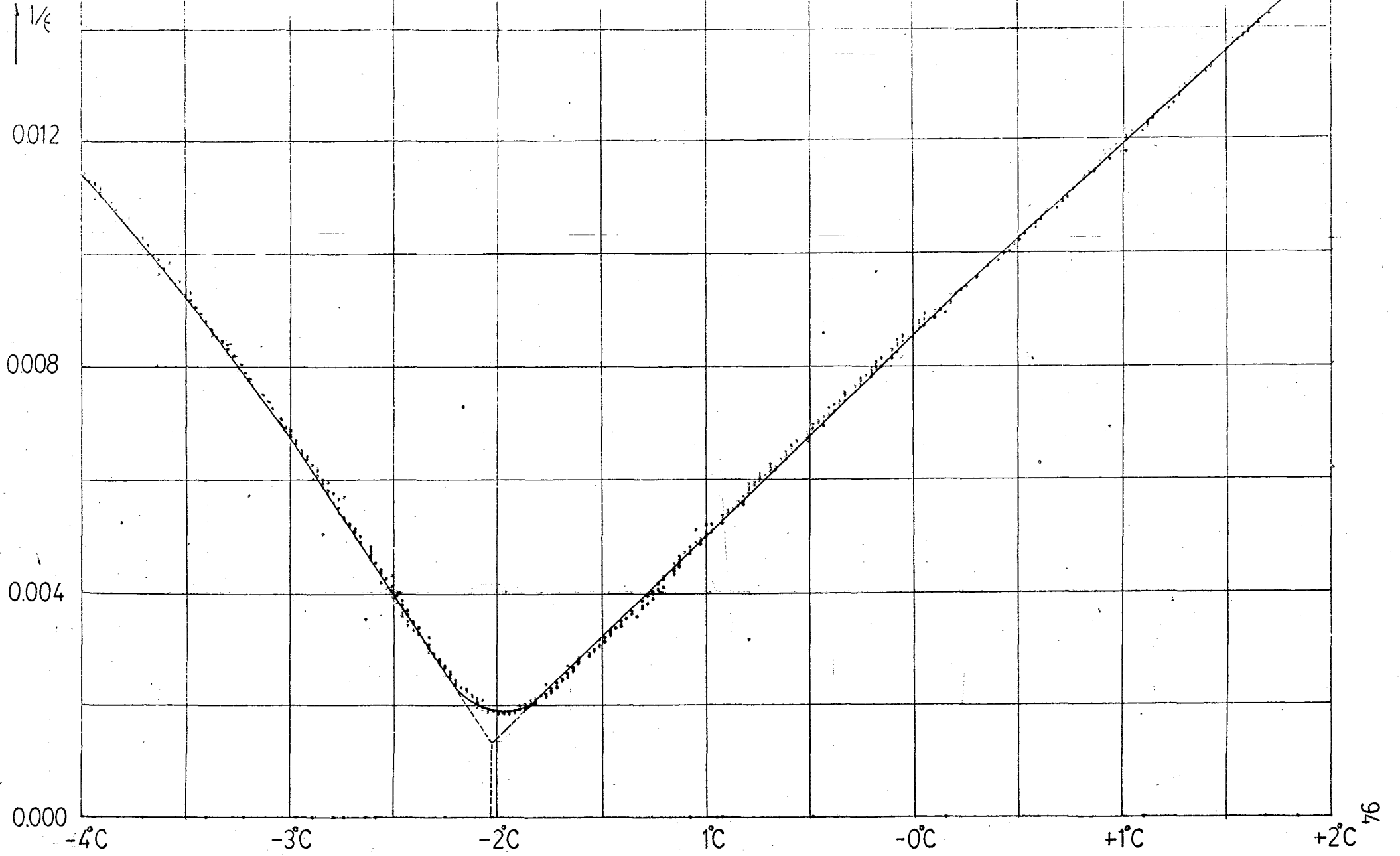
Numune II

T↓

2.3.1980

V=1 Volt

Çizim 2.3.1980



Grafik 5.2.a AHS (Numune 11) de $1/\epsilon$ nun sıcaklığa göre değişimi

t°C

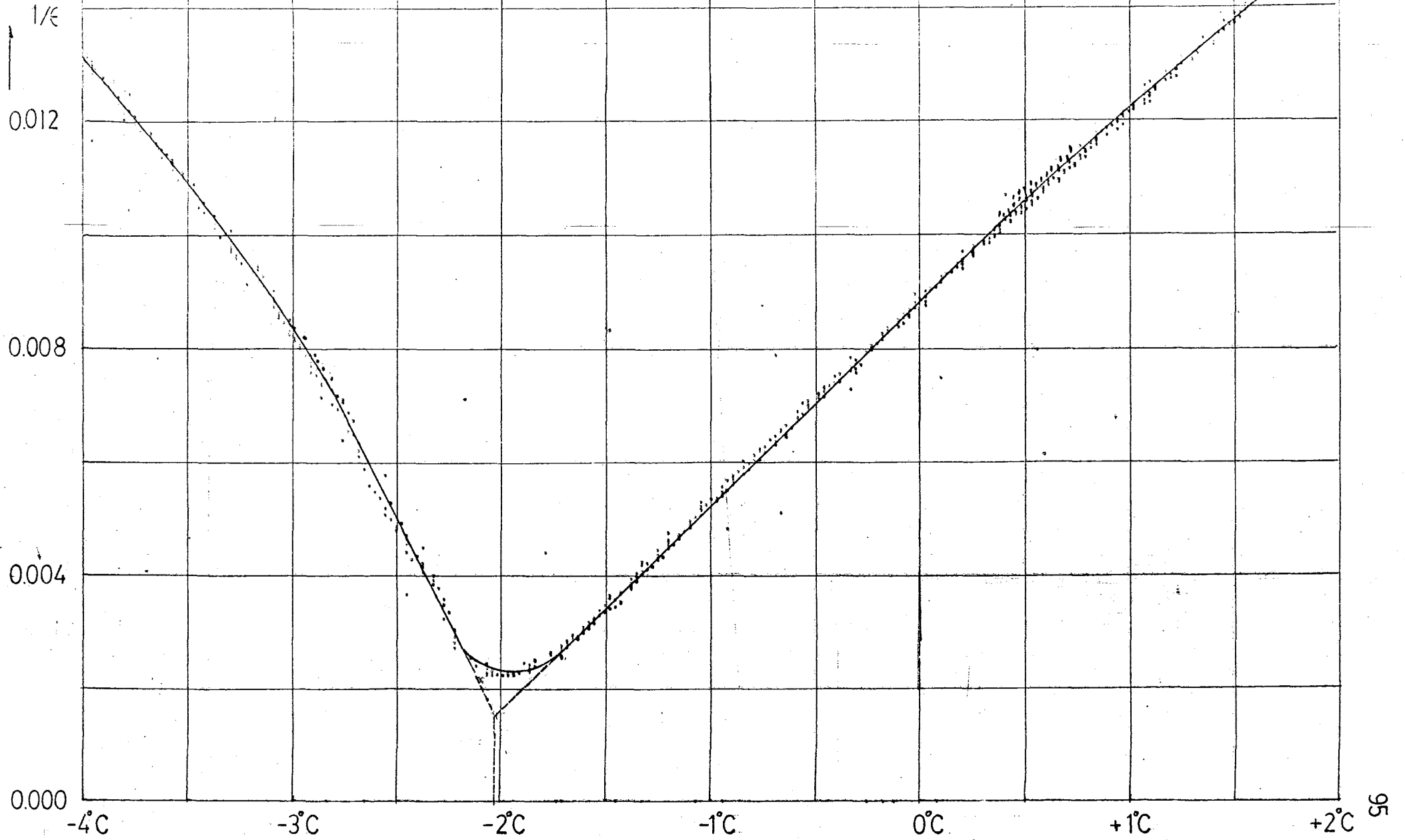
Numune II

T ↑

2.3.1980

V=1V. 100KHz

Çizim 2.3.1980



Grafik 6.2.b AHS (Numune II) de $1/\epsilon$ nun sıcaklığa göre değişimi

→ $t^\circ\text{C}$

Daha önceki bölümlerde

$$\epsilon = \epsilon^{\circ} + \frac{C}{T - T^c}$$

şeklinde Curie-Weiss kanununu tanımlamıştık. Buradaki ϵ° terimi diğer terim yanında ihmal edilebildiği için yapacağımız hesaplamada

$$\epsilon = \frac{C}{T - T^c} \quad (6.2.1)$$

yaklaşımını kullanacağız.

Curie sabitini, $1/\epsilon$ nün T ye göre değişimini belirten grafikten

$$C = \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}} \quad (6.2.2)$$

formülü yardımı ile bulacağız. Burada $1/\epsilon_1$, T_1 sıcaklığına $1/\epsilon_2$ ise T_2 sıcaklığına karşılık gelen değerlerdir.

Deneyin ($T \uparrow$) hali için 100 KHz frekansta

$$t_1 = -0,226^{\circ}\text{C} \quad 1/\epsilon_1 = 0,008$$

$$t_2 = -1,321^{\circ}\text{C} \quad 1/\epsilon_2 = 0,004$$

değerleriyle

$$C = 273,75^{\circ}\text{K} \text{ (yada } ^{\circ}\text{C)}$$

bulundu.

Deneyin ($T \downarrow$) hali için 100 KHz frekansta

$$t_1 = -0,154 \quad 1/\epsilon_1 = 0,008$$

$$t_2 = -1,250 \quad 1/\epsilon_2 = 0,004$$

değerleriyle

$$C = 274^{\circ}\text{K} \text{ (yada } ^{\circ}\text{C)}$$

bulundu.

Şimdiye kadar bulunan sonuçlar ise şu şekilde sıralanabilir.

	İkinci tip faz değişimi için $T^c (^{\circ}\text{C})$	$C (^{\circ}\text{C}$ ya da $^{\circ}\text{K})$
Kasahara ve Tatsuzaki /11/	-2,2	250
Pepinsky, Vedam, Hoshino, Okaya /7/	-3	461
Strukov, Koptsik, Ligaso- va /12/	-2,35	367
Klöpfferpieper /8/	-2,2	260

Curie sıcaklığının alt ve üst tarafındaki ters dielektrik katsayılarının değişimi ile ilgili bağlantıyı araştıralım.

$T \uparrow$ halindeki durumu incelersek;

Ferroelektrik bölgede ($T < T^c$)

$$\frac{1}{\epsilon} = -0.0069 \cdot t + 0.0123$$

Paraelektrik bölgede ($T > T^c$)

$$\frac{1}{\epsilon} = 0.0037 \cdot t + 0.0089$$

denklemleri bulundu. Buradan daha önce teorik olarak Eşitlik (2.2.10) da -2 olarak verilen değeri

bulundu.

$$\frac{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T < T^c}} \right)}{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T > T^c}} \right)} = -1,8649$$

$T \neq$ halinde ise;

Ferroelektrik bölgede ($T < T^c$)

$$\frac{1}{\epsilon} = -0.0053t - 0.0092$$

Paraelektrik bölgede ($T > T^c$)

$$\frac{1}{\epsilon} = 0.0034t + 0.0083$$

denklemleri bulundu. Buradan da

$$\frac{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T < T^c}} \right)}{\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T > T^c}} \right)} = -15588$$

bulundu.

6.3 DIELEKTRİK KATSAYISININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

6.3.1 DENEY KOŞULLARI

Hazırlanan AHS numunesinin (Numune III) altın kaplanan yüzeylerinin köşelerine ait koordinatlar mm cinsinden Şekil 35 deki gibi olup kalınlığı 1,366 mm dir.

Buna göre numune III ün yüzeyi 63,3709 mm² dir.

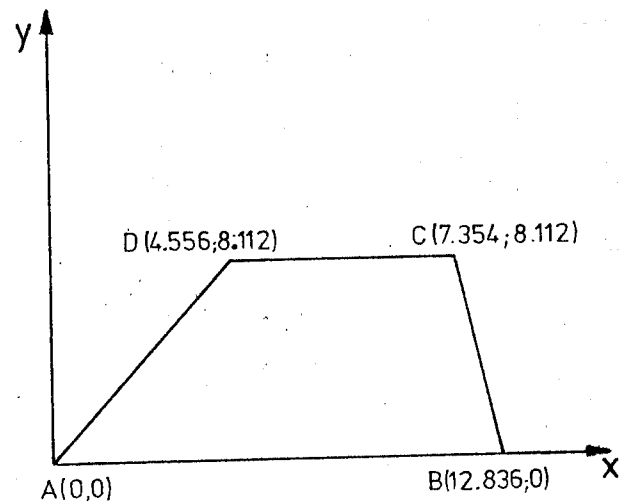
$$C_0 = 0.41075 \text{ pF}$$

Numune III yerleştirilmeden önce numune hücreesindeki destek-yay sistemi ve kablolardan ileri gelen kapasitans

$$C = 1.00 \text{ pF}$$

olarak ölçüldü.

Ölçüm +30° dan -60°C kadar soğutma şeklinde yapıldı.



Şekil 35 AHS kristaline ait Numune III ün köşelerine ait koordinatlar.

4274A Multi-frekans LCR ölçerinden numunenin altın kaplı yüzeyleri arasına 1 V. luk potansiyel farkı uygulandı. Sıcaklık programlayıcısı $+30^{\circ}\text{C}$ dan -60°C kadar $4,5^{\circ}\text{C}/\text{saat}$ lik hızla soğutacak şekilde programlandı. Ölçme programında 30°C dan 15°C kadar her $1,5^{\circ}\text{C}$ da bir (yani her 20 dakikada bir), 15°C dan -15°C kadar her $0,6^{\circ}\text{C}$ de bir (yani her 8 dakikada bir), -15°C dan -60°C kadar her $1,5^{\circ}\text{C}$ da bir (yani 20 dakikada bir) ölçme yapacak şekilde değişiklik yapıldı. Ölçme frekansları, daha önceki gibi 100 Hz den 100 KHz' e kadar ki 13 basamağa ait frekanslar olarak seçildi.

6.3.2 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan ölçümlerden alınan değerlerle aşağıdaki grafikler çizildi:

1. 100 Hz, 1 ve 100 KHz deki ϵ ların T ye göre değişimleri.
2. 100 Hz de ϵ nun T ye göre değişimi.
3. 100 KHz de $1/\epsilon$ un T ye göre değişimi.

Numune 111

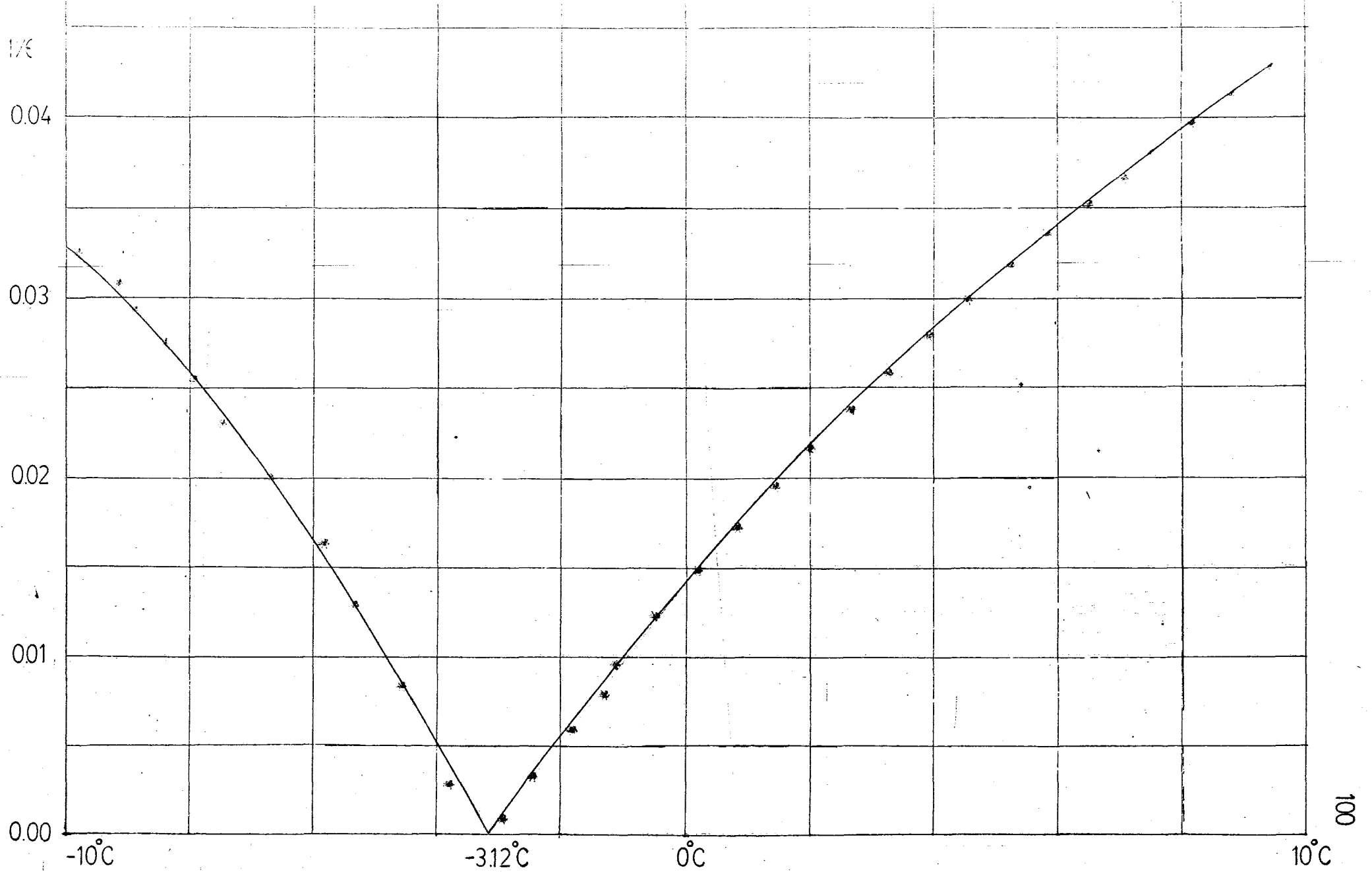
7

6.5.1980

100 KHz

Çizim

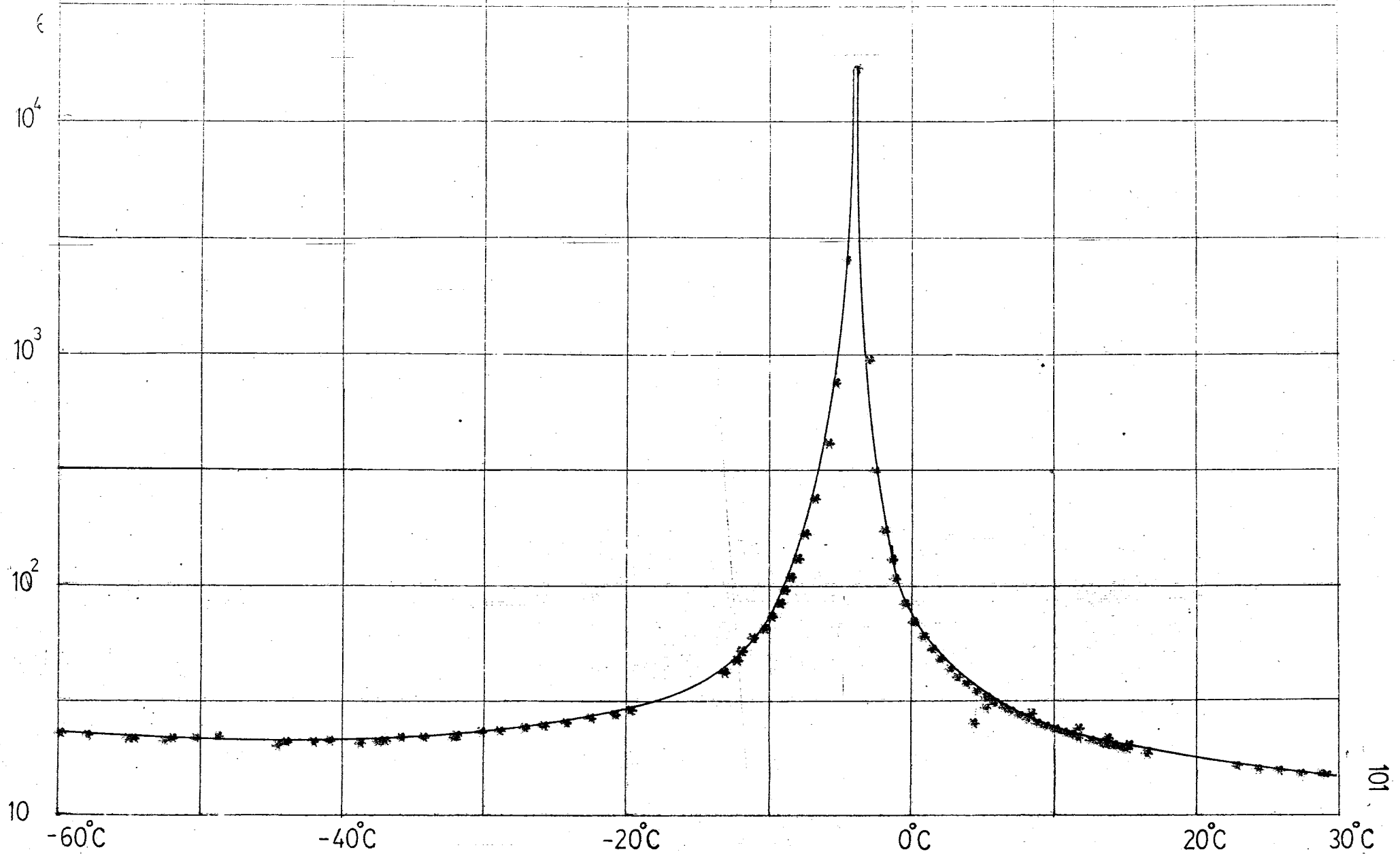
24.5.1980



Grafik 6.3.0 AHS (Numune 111) de $1/\epsilon$ nun sıcaklığa bağlı değişimi

$t^\circ\text{C}$

100

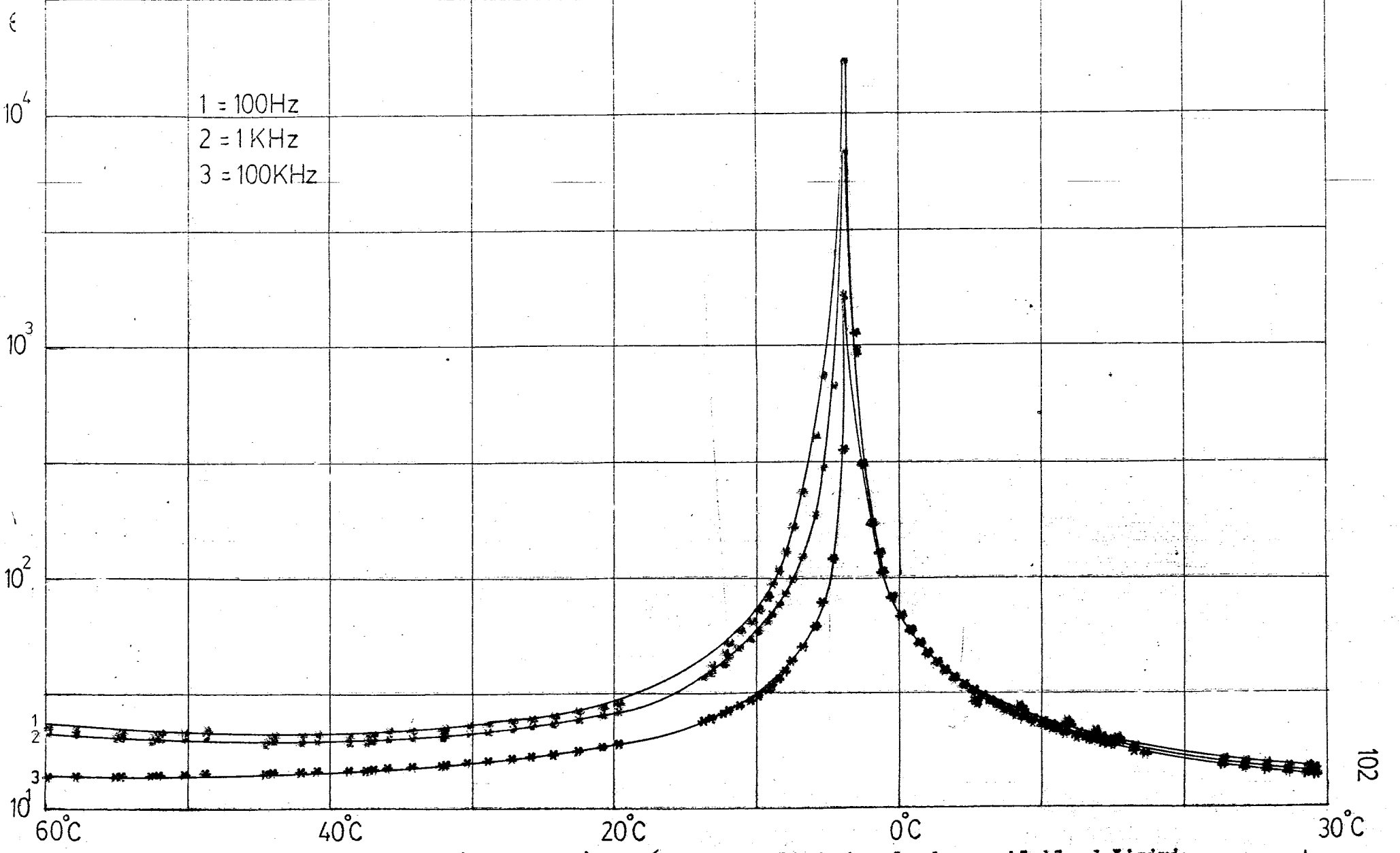


Grafik 6.3.b AHS (Numune III) de ϵ'' nun 100 Hz. deki sıcaklığa bağlı değişimi

t $^\circ\text{C}$

Numune III T1 6.5.1980

Çizim 25.5.1980



1 = 100Hz
2 = 1 KHz
3 = 100KHz

Grafik 6.3.a AHS (Numune III) de ϵ'' nun çeşitli frekanslarda sıcaklıkla değişimi

t °C

1. 100 Hz. deki ($\epsilon - t$) değişimini veren grafikten görüldüğü gibi ϵ a ait maksimum değer

$$\epsilon_{\max} = 16681.00$$

olarak ölçüldü. Oysa bu değer daha önceleri 1400 civarında ölçülmüştür /7/. Bu değerin elde edildiği sıcaklık, yani Curie sıcaklığı ise $T^c = -3,12^{\circ}\text{C}$ olarak ölçüldü.

Kesim 4.2 de de belirtildiği gibi önceleri $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ün H_2SO_4 deki çözeltisinin yavaş soğumaya bırakılmasıyla AHS kristalleri büyütülüyordu. Bu yöntemle elde edilen kristaller düşük ϵ_{\max} değerleri veriyorlardı. Bu yöntemle elde edilen kristallerde kristal defektlerine rastlama ihtimali oldukça yüksekti. Bu kristalin iyi bir saydamlığa sahip olmaması sonucunu da getiriyordu. Oysa bizim yaptığımız deneyde ergime yöntemiyle elde edilmiş kristaller kullanıldı. Bu yöntemde kristal defektlerine rastlama ihtimali oldukça düşüktür. Oldukça saydam özelliğe sahip kristaller elde edilir. Bir dielektrik madde olarak bu tür kristallerin, kondansatörlerde kullanılması oldukça elverişlidir.

2. 100 Hz., 1 ve 100 KHz. deki ($\epsilon - t$) değişimlerinden görüldüğü gibi ϵ_{\max} lar frekansla ters orantılı olacak biçimde frekans arttıkça azalmaktadır. Böylece gerek Debye, gerekse Cole-Cole denklemleri doğrulanmış oluyor.

3. Numune III'e ait Curie sabiti ise 100 KHz. deki $(1/\epsilon - t)$ değişimini gösteren grafikten

$$C = 238.1^{\circ}\text{K} \text{ (ya da } ^{\circ}\text{C)}$$

olarak hesaplandı.

6.4 KOMPLEX DİELEKTRİK KATSAYISININ GERÇEL VE SANAL KISIMLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

6.4.1 DENEY KOŞULLARI

Hazırlanan AHS numunesinin (Numune IV) altın kaplanan yüzeyleri dikdörtgen şeklinde olup boyutları $(9,785 \times 7,900) \text{ mm}^2$, yüzeyi $77,3015 \text{ mm}^2$ ve kalınlığı $1,102 \text{ mm}$ dir.

Bunlara göre Numune IV e ait C_0 değeri

$$C_0 = 0.62095 \text{ pF} \quad \text{dir.}$$

Numune IV yerleştirilmeden önce, numune hücreesindeki destek-yay sistemi ve kablolardan ileri gelen kapasitans

$$C_{\text{boş}} = 0.02 \text{ pF}$$

olarak ölçüldü.

Ölçüm $+10^\circ\text{C}$ ile -10°C arasında ısıtma ve soğutma şeklinde yapıldı. 4274A Multi-frekans LCR ölçerinden numunenin altın kaplı yüzeyleri arasına 1 V luk potansiyel farkı uygulandı. Sıcaklık programlayıcısı 10°C ile -10°C arasında $4,5^\circ\text{C/saat}$ hızla sıcaklığı değiştirecek şekilde programlandı. Aynı değişim hızı ısıtma ve soğutmada kullanıldı. Bunun yanında ölçme programında aynı anda sadece 100 Hz , 1 KHz , 100 KHz de ve her grup 1 dakikada bir ya da $0,075^\circ\text{C}$ lık değişimde bir ölçülecek şekilde değiştirildi.

6.4.2 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

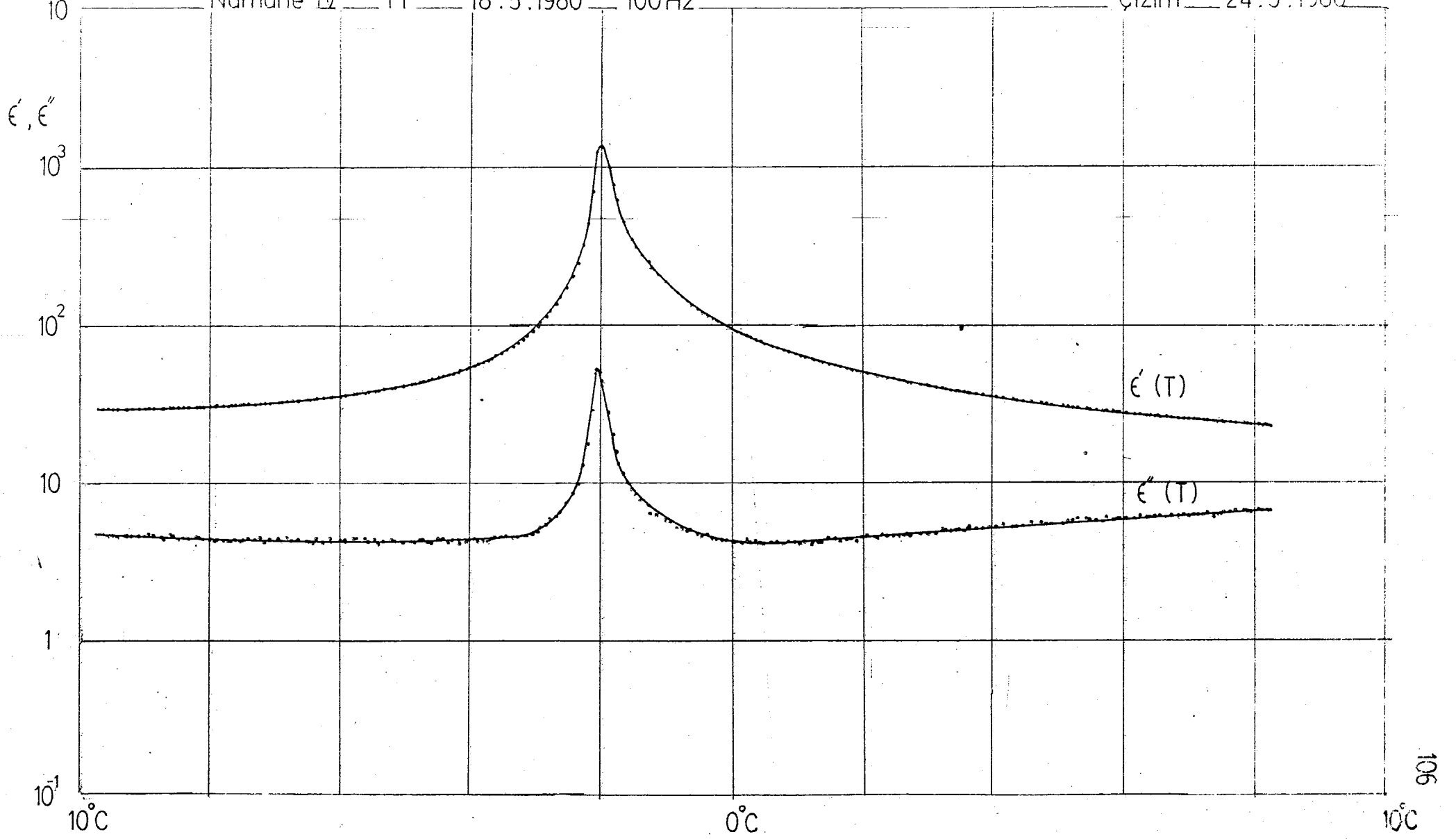
Deney sonuçlarından alınan değerlerle aşağıdaki grafikler çizildi:

1. 100 Hz de $T \uparrow$ için ϵ' ve ϵ'' nün sıcaklığa bağlı değişimi.

2. 100 Hz de T_1 için ϵ' nün sıcaklığa bağlı değişimi.
3. 100 Hz, 1 KHz ve 100 KHz de T_1 için ϵ' nün sıcaklığa bağlı değişimi.
4. 100 Hz, 1 KHz ve 100 KHz de T_1 için ϵ'' nün sıcaklığa bağlı değişimi.
5. 100 Hz, 1 KHz ve 100 KHz'de T_1 için ϵ'' nün sıcaklığa bağlı değişimi.
6. 100 Hz, 1 KHz ve 100 KHz de T_1 için ϵ'' nün sıcaklığa bağlı değişimi.
7. 100 Hz de T_1 için $1/\epsilon'$ nün sıcaklığa bağlı değişimi.

Numune IV T_f 18.5.1980 100Hz

Çizim 24.5.1980

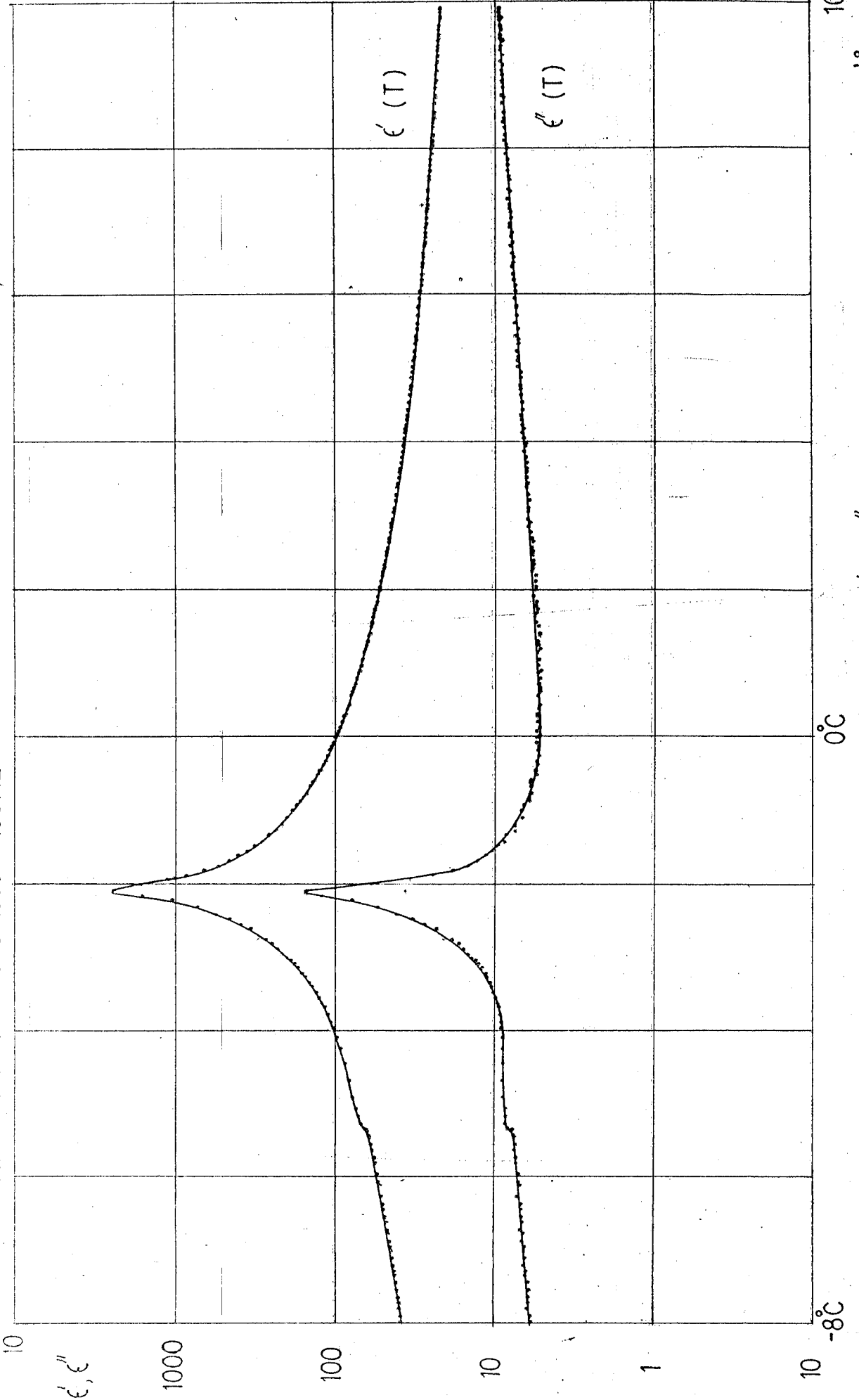


Grafik 6.4.a ABS (Numune IV) de T için ϵ' ve ϵ'' nin sıcaklığa bağlı değişimi

t $^{\circ}\text{C}$

Çizim 21.5.1980

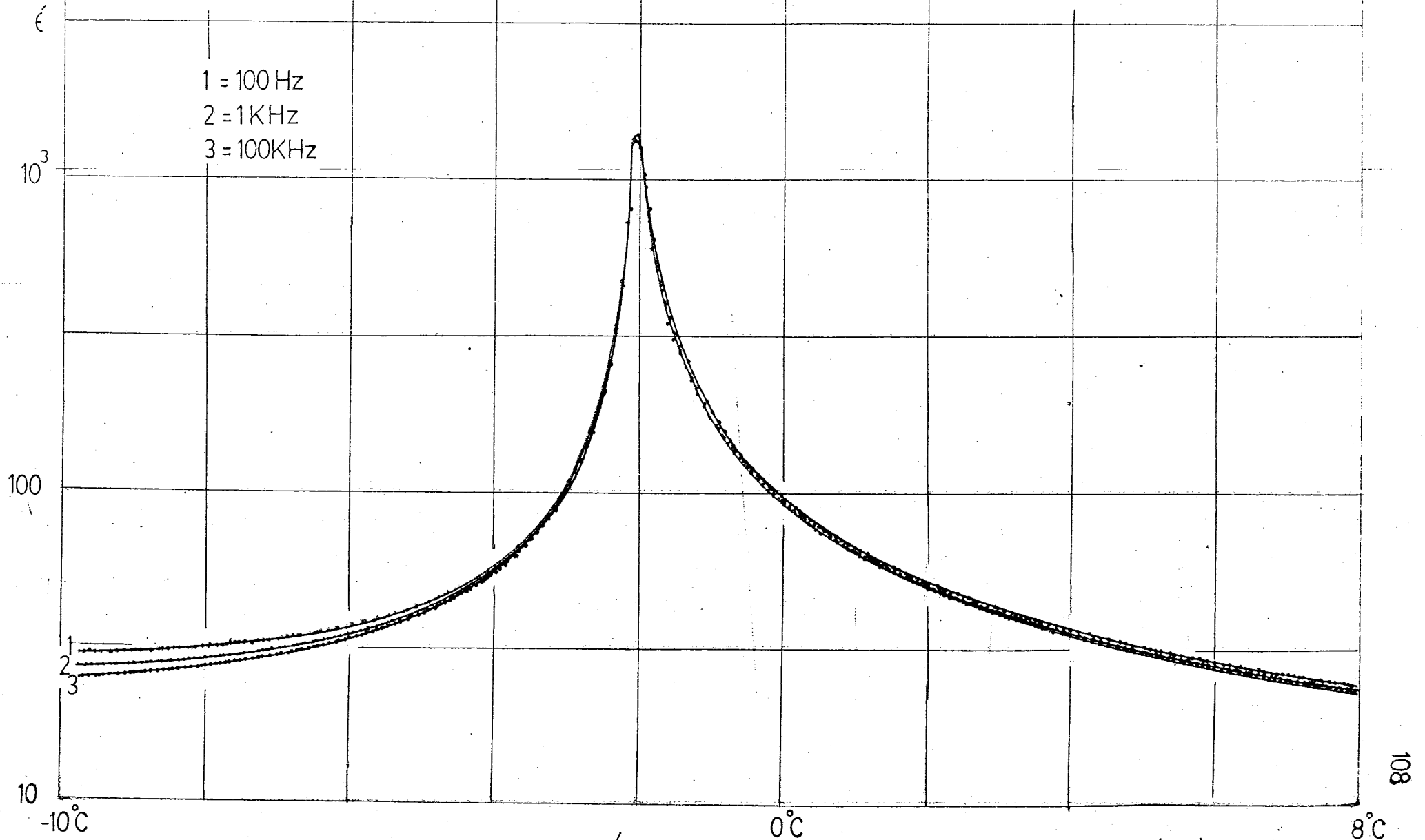
Numune IV T₁ 18.5.1980 100Hz



Çizim 6.4a,b AHS (Numune IV) de T₁ için ϵ' ve ϵ'' nin sıcaklığa bağlı değişimi

Numune IV T† 18.5.1980

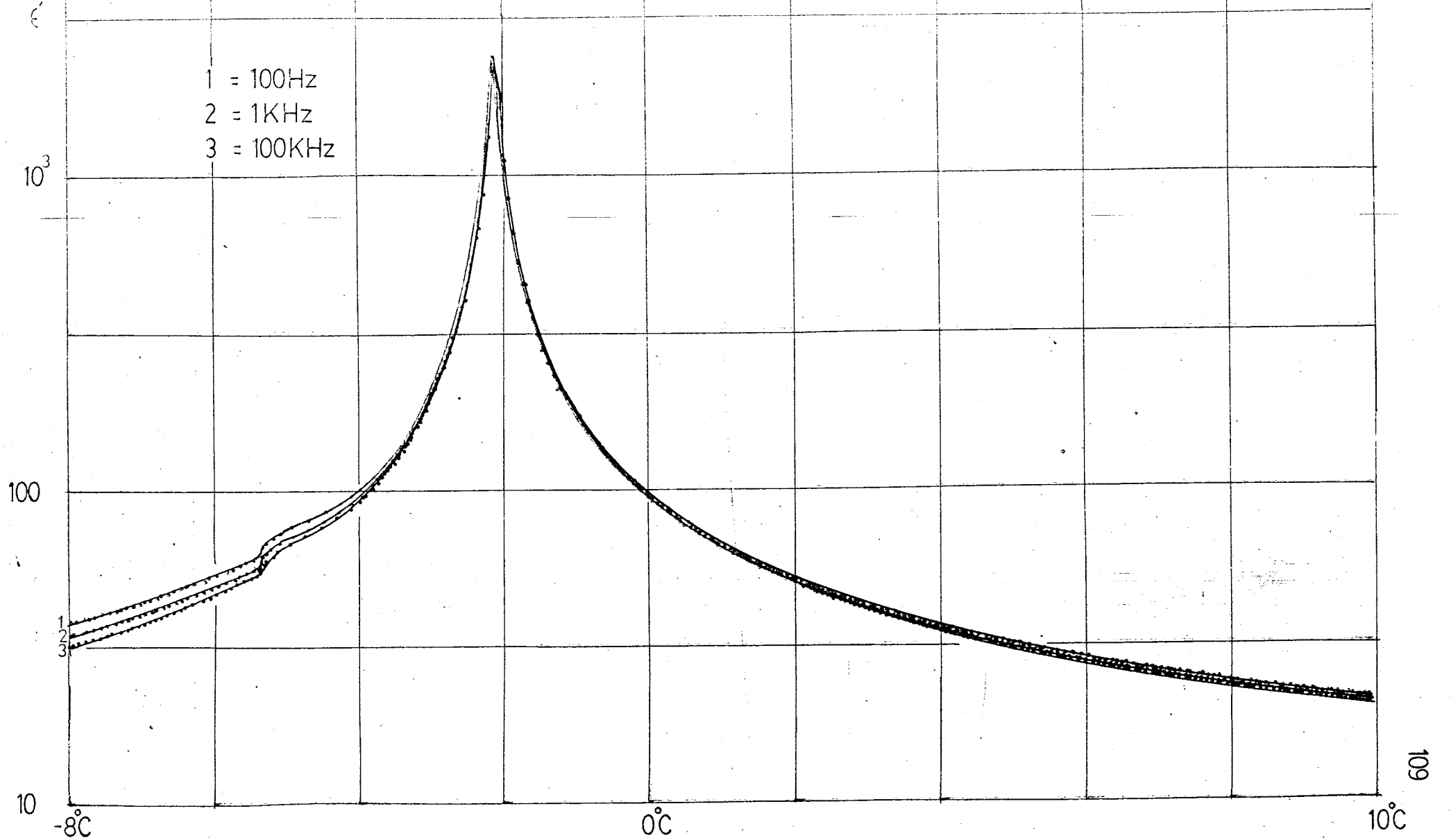
Çizim 24.5.1980



Grafik 6.4.9 AHS (Numune IV) de E' nun geşitli frekanslarda sıcaklıkla değişimi (T†)

Numune IV T₁ 18.5.1980

Çizim 21.5.1980



Grafik 6.4.d. AHS (Numune IV) de ϵ'' 'nin T için çeşitli frekanslarda sıcaklıkla değişimi t°C

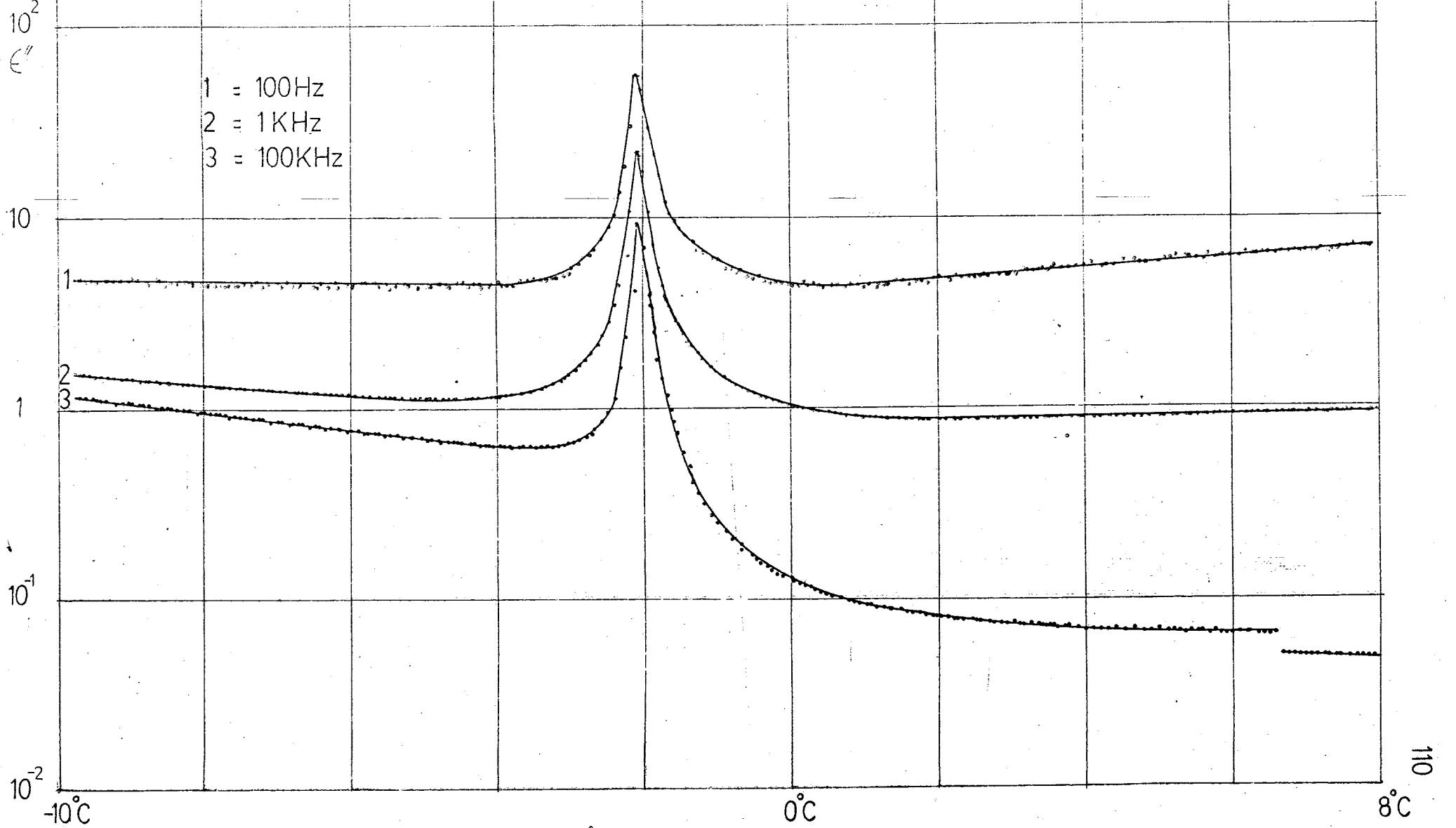
Numune IV

T↑

18.5.1980

Çizim

24.5.1980



Grafik 6.4.2

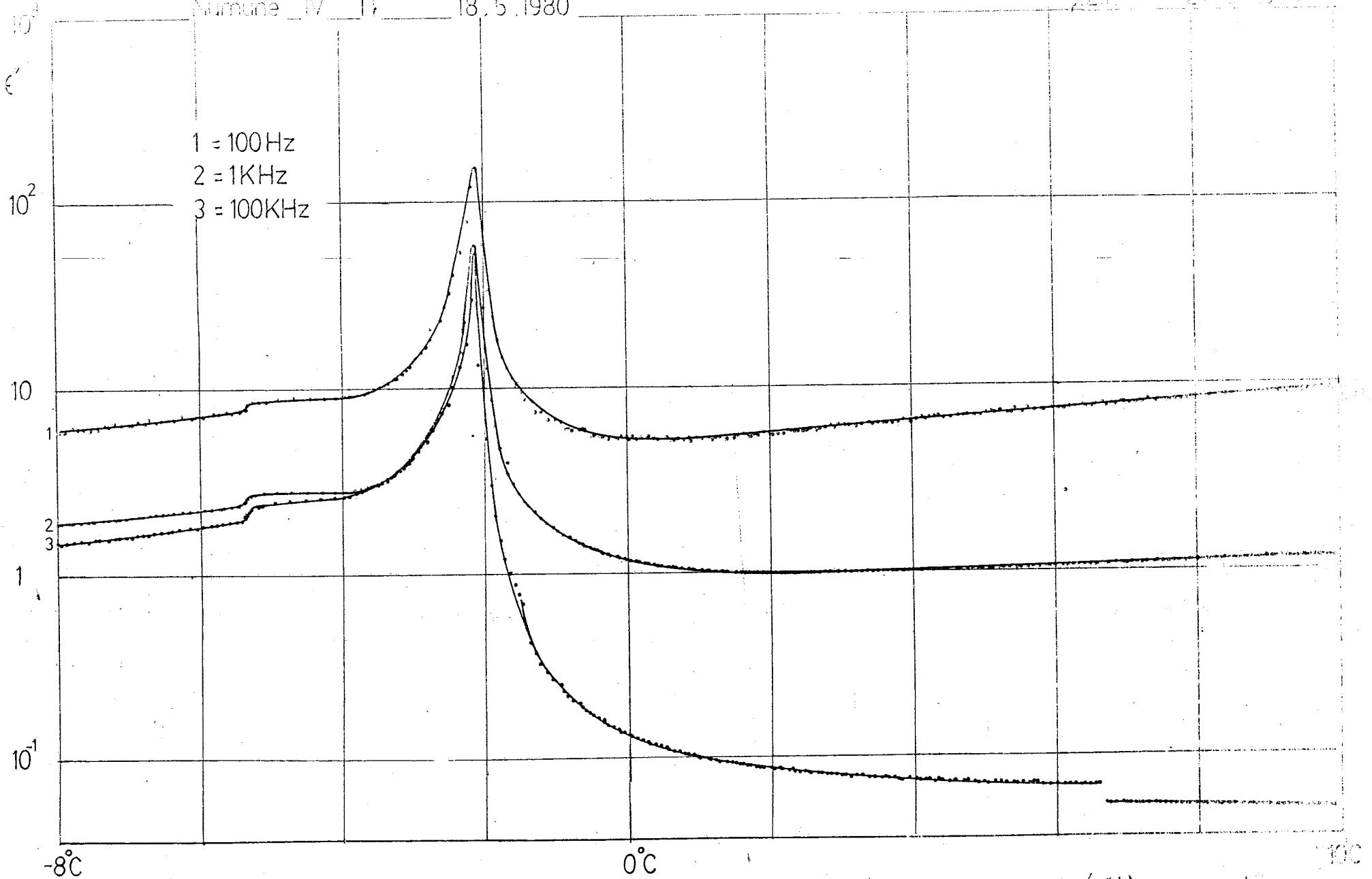
AHS (Numune IV) de ϵ'' nun T için çeşitli frekanslarda sıcaklıkla değişimi

t°C

Numune IV 18.5.1980

22.10.21.5.1980

1 = 100Hz
2 = 1KHz
3 = 100KHz



Grafik 6.4.f ABS (Numune IV) de ϵ'' num çeşitli frekanslarda sıcaklıkla değişimi (T↓)

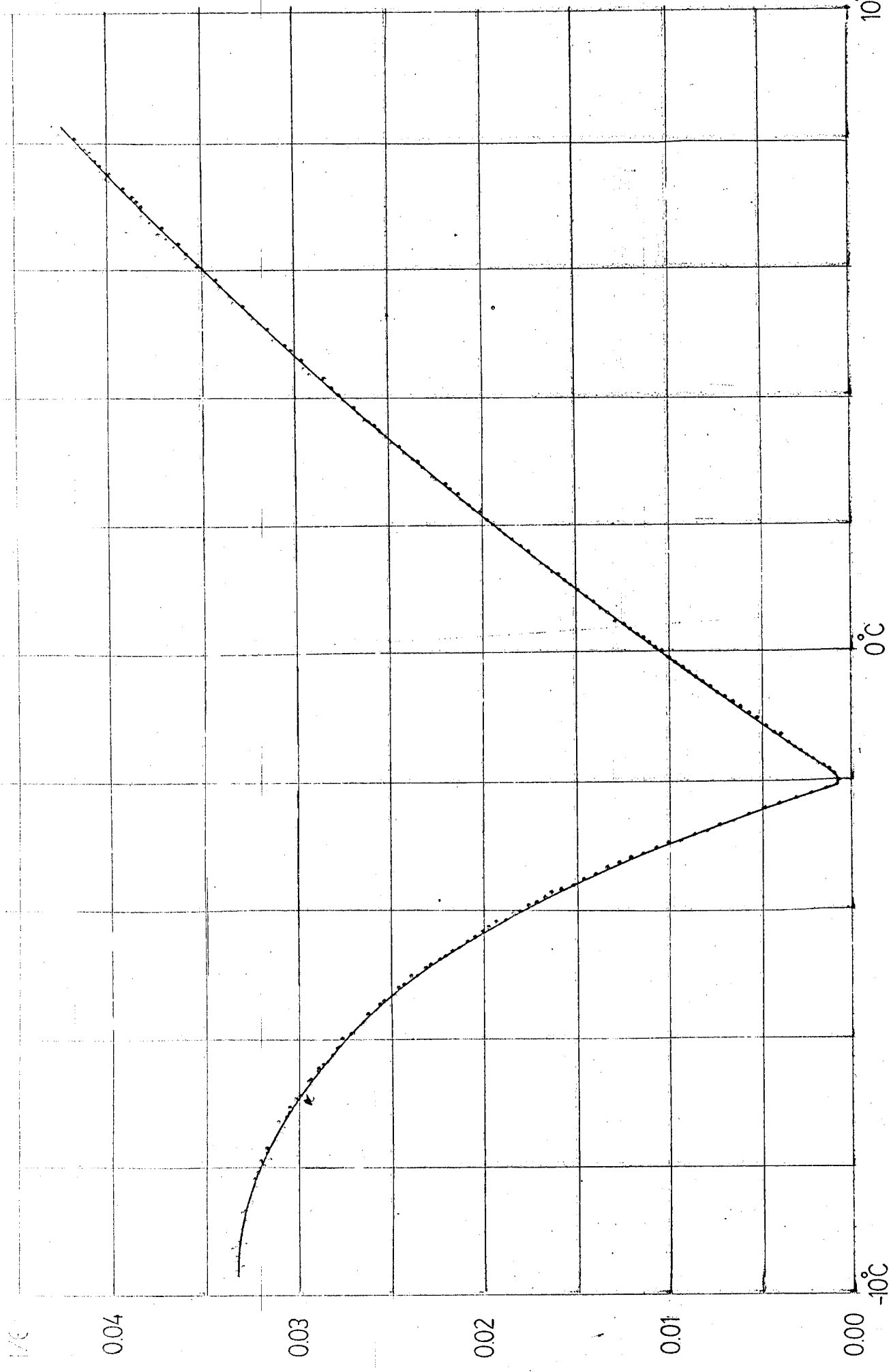
DİZİM 44.5.1500

199 Hz.

8.5.1980

11

11



Grafik 6.4.6 AHS (Numune IV) de $1/\epsilon$ nun 100 Hz. deki sıcaklıkla değişimi

112
10°C
t°C

6.4.3 DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI

1. Isıtma için yapılan ölçüme ferroelektrik fazdan, paraelektrik faza geçiş -2°C da meydana gelirken; soğutma halinde paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçiş sıcaklığı $-2,1^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi. Öyleyse olayda bir sıcaklık histeresizi söz konusudur.

2. Sanal dielektrik katsayısının gerek sanal, gerekse gerçel kısımları düşünüldüğünde T° Curie sıcaklığında birden bire artışı ve düşme biçiminde bir dielektriksel anormallik, görüldü.

3. Uygulanan frekans ne olursa olsun T° de bir dielektriksel anormallik görüldü. Daha öncede tanımlandığı gibi bu sıcaklıkta ikinci tür bir faz değişimi yapılmaktadır.

4. Gerek ϵ' , gerekse ϵ'' de sıcaklığa bağlı değişimde frekansın artmasıyla bir düşüş gözlemlendi. Bu sonuç, Debye ve Cole-Cole'ün ileri sürdüğü teorinin sonucuna uymaktadır.

$$5. \frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T}{C} \text{ yaklaşımıyla } C \text{ Curie sabiti.}$$

(T ve 100 Hz) için $1/\epsilon - T$ grafiğinden hesaplandı.

$$C = 206.462^{\circ}\text{K (yada } ^{\circ}\text{C)}$$

bulundu.

B Ö L Ü M VII

SPONTAN POLARİZASYONUN ÖLÇÜLMESİ

7.1 SPONTAN POLARİZASYON

Ferroelektriklerin en önemli elektriksel özelliği spontan polarizasyondur. Kesim 1.1 de belirtildiği gibi, ferroelektrik eksene dik doğrultuda kesilmiş bir kristal plağın yüzeylerindeki yük yoğunluğunun ölçülmesiyle spontan polarizasyon tayin edilir. Bunun için kristalin elektrotlarına, koersitif- ya da polarizasyonu gideren- alan şiddetinden büyük bir alan şiddeti oluşturacak büyüklükte bir potansiyel farkı uygulanmalıdır. Eğer kristal büyük bir

C_0 kondansatörü ile seri bağlanırsa, kondansatör ve kristaldeki yükler eşit olur. Bu yük yardımıyla kristalin uçları arasındaki potansiyel farkı belirlenir.

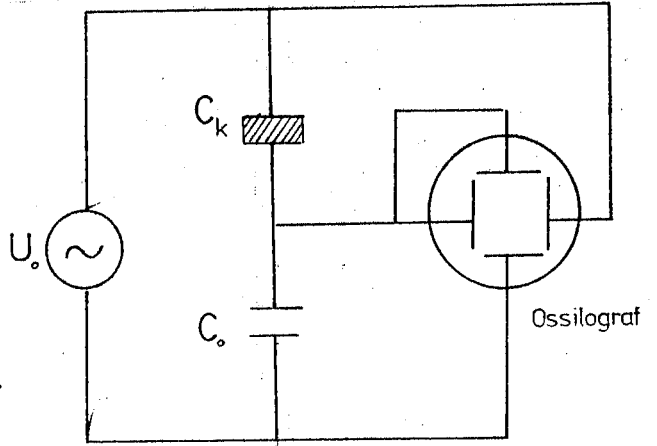
$$q_0 = C_0 U_0 \quad (7.1.1)$$

dır. Bu yük aynı zamanda

$$q_0 = P^s A \quad (7.1.2)$$

şeklinde spontan polarizas-

yon yardımıyla da tanımlanabilir. Burada A kristale ait elek-



Şekil 36 SAWYER-TOWER yöntemiyle dielektriksel histeresis eğrilerinin elde edildiği devre şeması /13/

potansiyel enerjisidir. Bu durumda

$$P = \frac{C_0 U}{A}$$

(7.1.5)

şeklinde spontan polarizasyon hesaplanabilir.

Spontan polarizasyonu ölçmek için daha çok Şekil 45 de gösterilen SAWYER-TOWER devresi kullanılır /13/. C_0 daki gerilim osiloskopunun y plaklarına uygulanır. $C_0 \gg C_k$ ise uygulanan toplam potansiyel farkının, kristalin uçlarındaki potansiyel farkına çok yakın olduğu kabul edilebilir. O zaman kristaldaki elektrik alan şiddeti de bu potansiyel farkı ile orantılı olacaktır. Eğer sinüs eğrisindeki değişimi yapan bir alternatif potansiyel farkı uygulanırsa, osiloskopunun ekranında bir P(E) yani histeresiz eğrisi gözlenecektir (Bak Şekil 5). Spontan polarizasyonun büyüklüğü, $E = 0$ için doyma kolunun lineer extrapolasyonu ile bulunur. Polarizasyonun sıfır olduğu halde ise E nin aldığı değer koersitif alan şiddetidir. Bunun yanında spontan polarizasyonun işaret değiştirdiği noktadaki alan şiddeti değeri de koersitif alan şiddeti alınabilir.

7.2 SPONTAN POLARİZASYON ÖLÇÜ SİSTEMİ

7.2.1 SİNYAL JENERATÖRÜ

Wavetek firmasının 185 modeli sinyal jeneratörü kullanıldı. Bu aletle 0,001 Hz den 5 MHz e kadar doğrusal, logaritmik ve testere dişli değişim gösteren titreşimlerin üretilebilmesi mümkündür.

7.2.2 PROGRAMLANABİLEN GÜÇ KAYNAĞI

Kepeco firmasının BOP 1000M modeli programlanabilen güç kaynağı kullanıldı. Sinyal jeneratörünün çıkışını aletin gerilim programlama girişine bağlayarak istenen frekansta ve şekilde alternatif gerilim sağlamak mümkündür.

7.2.3 HAFIZALI OSSİLOGRAF

Micro Instrument Cooperation firmasının 200 modeli hafızalı ossilografı kullanıldı. Seçilen süre içindeki polarizasyon ve elektrik alanın değişimlerini gösteren eğrileri A ve B kanallarında hafızasına depo edebilen ve gerektiğinde bu kanallarda depo edilen değişimleri zamana göre ayrı ayrı ya da birbirine göre, yani histeresiz eğrisi şeklinde, istenilen anda inceleme olanağı böyle bir ossilografı sağlandı.

7.2.4 ELEKTROMETRE

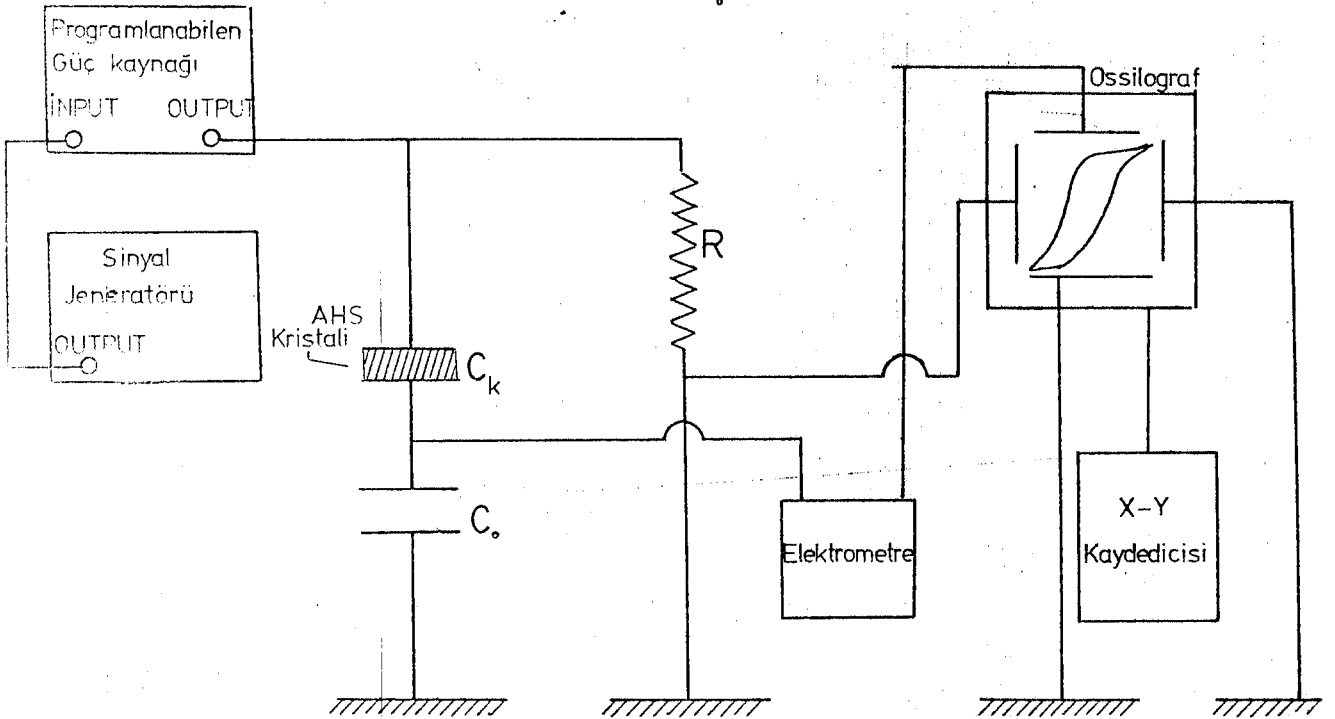
Keitley Instruments firmasının 602 Solid State modeli elektrometresi kullanıldı. Elektrometre yardımıyla kristal ya da C_0 kondansatörünün uçları arasındaki potansiyel farkı ölçülebilir.

7.2.5 X - Y KAYDEDİCİSİ

Philips firmasının PM 8141 modeli X-Y kaydedicisi kullanıldı. Hafızalı ossilografın A ve B kanallarında depo edilen değişimleri, ayrı ayrı ya da ikisi birlikte histeresiz eğrisi şeklinde, bir grafik kağıdına çizdirme işlemi bu aletle yapıldı.

7.2.6 SPONTAN POLARİZASYON ÖLÇÜ SİSTEMİNİN GENEL GÖRÜNÜŞÜ

Yukarıda elemanları açıklanan ölçü sisteminde bunların dışında $C_0 = 10 \mu F$ lık kristale seri bağlı direnç ve ayrıca $R = 3$ Megaohm luk direnç kullanıldı. Devrenin genel görünümü Şekil 37 de verilmiştir.



Şekil 37 Spontan polarizasyon ölçme sistemi.

7.3 SPONTAN POLARİZASYONUN HİSTERESİZ EĞRİSİNDEN YARARLANARAK HESAPLANMASI

7.3.1 OSSİLOGRAFİN BÜYÜTME KATSAYISININ HESAPLANMASI

Deneyin başlangıcında, hafızalı oksilografın ekranında görülen histeresiz eğrisindeki noktalara karşılık gelen eğrilerin, gerçek değerlere dönüşümü için gerekli oksilografın büyüme katsayısı hesaplandı.

Güç kaynağından doğru akım vererek C_0 kondansatörünün elektrotları arasındaki potansiyel farkı elektrometre yardımıyla 19 mV. olarak ölçüldü. Ossilografin ekranında, y eksenini doğrultusundaki plaklarının arasındaki potansiyel farkı eğrisi bir doğru parçası biçiminde gözlemlendi. Bu doğru parçasının noktalarına ait değerler, yani potansiyel farkı değerleri, 129.0 mV olarak ölçüldü. Öyleyse ossilografin verdiği değerlerde bir büyütme söz konusudur. İkinci aşamada güç kaynağının verdiği akım kesildi. Bu durumda elektrometreden okunan potansiyel farkı değeri doğal olarak sıfırdı. Yukarıdaki gibi ossilograf ekranında yine bir doğru parçası elde edildi. Bu doğru parçasının noktalarından, potansiyel farkı 65,3 mV okundu. Öyleyse elektrometreden ve ossilograftan okunan değerler arasında

$$V_0^* = mV_0 + n \quad (7.3.1)$$

şeklinde lineer bir bağıntı söz konusudur. Burada V^* , V sırasıyla ossilograftan ve elektrometreden okunan potansiyel farkı değerleri olup m ise ossilografin büyütme katsayısıdır. Eğer yukarıdaki V_0^* ve V_0 değerleri Eşitlik (7.3.1) de konursa

$$V_0^* = 3.3526 V_0 \quad (7.3.2)$$

bağıntısı bulunur. Öyleyse Eşitlik (7.1.3) deki V_0 yerine

$$V_0 = \frac{V_0^*}{3.3526}$$

yerleştirilecektir. Burada V_0^* ve V_0 ossilograf ve elektrometreden alınan değerlerdir. O zaman ossilograftan okunan potansiyel farkı değerleri cinsinden genel halde

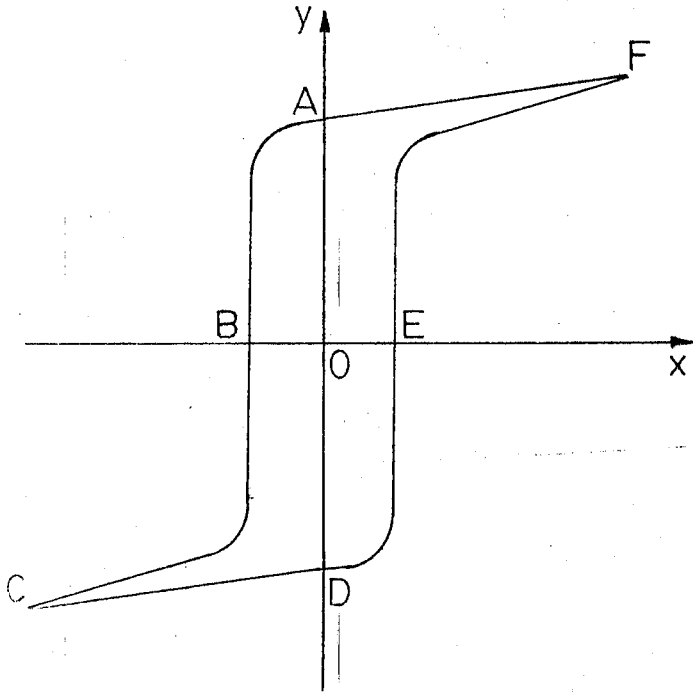
$$P^s = \frac{C_0 V_0^*}{m A} \quad (7.3.3)$$

kullanılacaktır. Yapılan deneyde böylece

$$P^s = \frac{C_0 \cdot V_0^*}{3.3526 \text{ A}}$$

alındı.

7.3.2 V_0^* IN HİSTERESİZ YARDIMIYLA BULUNUŞU



Şekil 38 Histeresiz eğrisi

Şekil 38 deki gibi histeresiz eğrisi X-Y kaydedicisi yardımıyla çizilir. Burada AF doyma dalının düşey eksenini kesim noktası A ile CD doyma dalının düşey eksenini kesim noktası D arasındaki \overline{AD} doğru parçası $2 V_0^*$ uzunluğundadır. Çünkü $\overline{AO} = \overline{OD}$ dir. O halde A ve D noktalarının koordinatları bulunur. Bunların mutlak değerlerinin aritmetik ortalamasından

V_0^* hesaplanır. Daha sonra Eşitlik (7.3.3) den P^s bulunur.

Yapılan deneyde daha önce ölçüm yaptığımız Numune IV kullanıldı. Numune IV e ait elektrotların yüzeyi

$$A = 77.3015 \text{ mm}^2$$

dir. C_0 kapasitans değeri

$$C_0 = 10 \text{ mikroFarad}$$

dir. Öyleyse

$$P^s = \frac{10 \cdot 10^{-6} \text{ F}}{(3.3526) \cdot (77.3015 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2)} \cdot V_0^*$$

$$P^S = 0.0039 V_o^* (\mu \text{Coulomb/cm}^2)$$

olur. Burada V_o^* , (mV) cinsinden ossilografıtan okunan potansiyel farkıdır.

7.4 SPONTAN POLARİZASYONUN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

7.4.1 DENEYİN YAPILIŞI VE ELDE EDİLEN HİSTERESİZ EĞRİLERİ

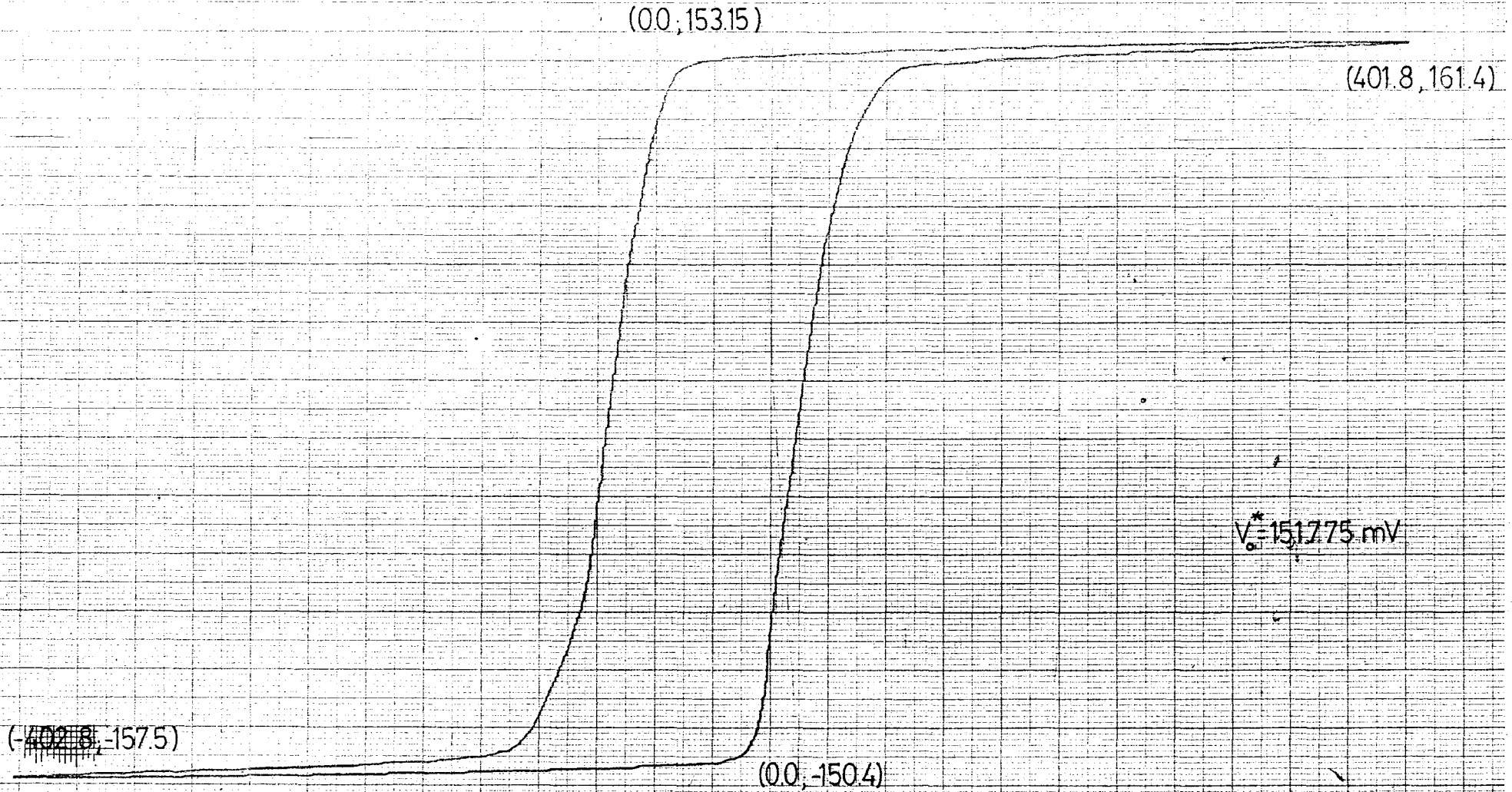
Deney 1 Hz de -60°C den itibaren sıcaklığın düşmesi halinde yapıldı. Kryostat'a yerleştirilmiş numune hücresinin sıcaklığı, Pt-100 direnci yardımı ile ölçüldü. Numune hücreesindeki Numune IV ün sıcaklığı, sıcaklık programlayıcısı yardımıyla çeşitli sıcaklıklarda sabit tutularak elde edilen histeresiz eğrileri; ossilografın ekranında gözlenerek, X-Y kaydedicisinde grafik kağıdı üzerine çizdirildi. Böylece elde edilen histeresiz eğrilerinden birkaçı, üzerinde P^S hesaplanması için gerekli noktaların koordinatları yazılı şekilde, verilmiştir. Ayrıca histeresiz eğrilerini takibeden grafikte de P^S in sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.

Numune IV

16.5.1980

T = -57,61°C

1 Hz



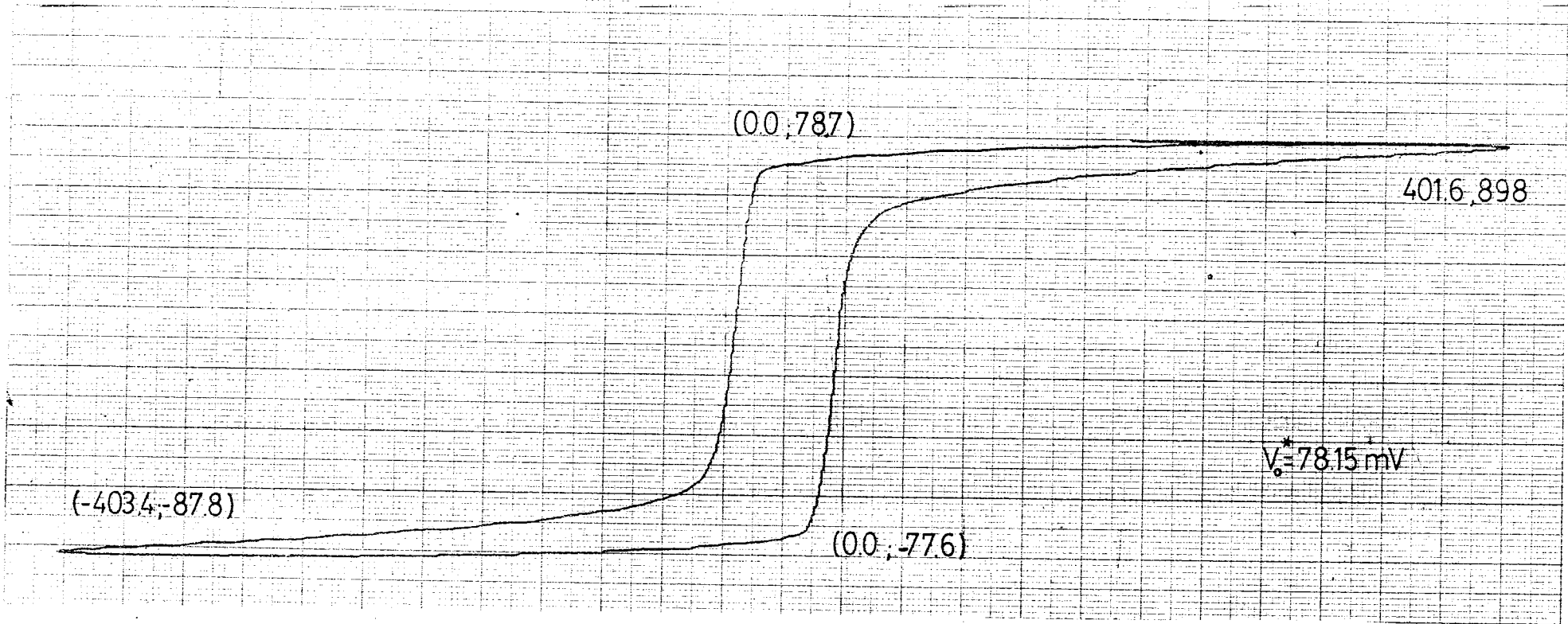
Grafik 7.4.a AHS (Numune IV) de $T = -57,61^\circ\text{C}$ daki histeresiz eğrisi

Numune IV

16.5.1980

T = -16.96°C

1Hz



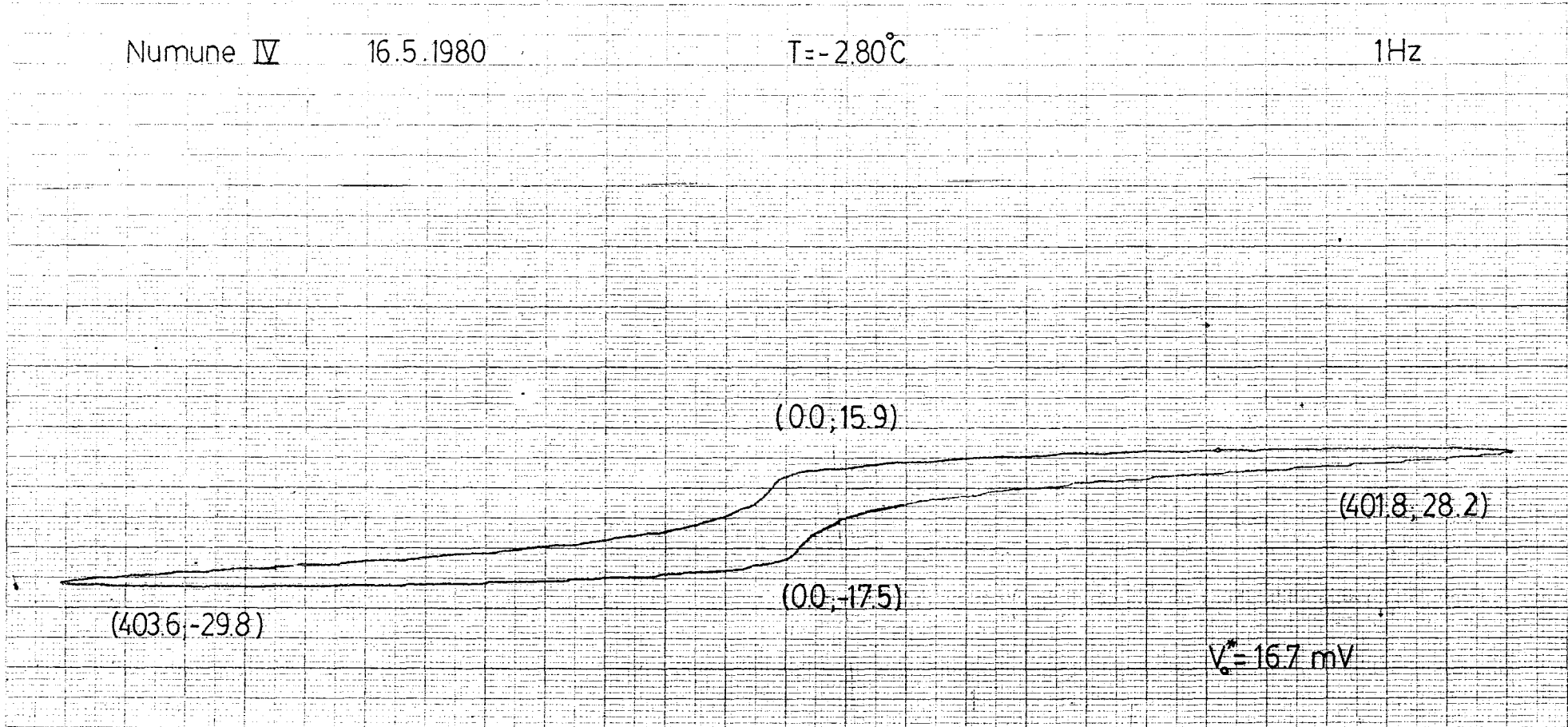
Grafik 7.4.b AHS (Numune IV) de $t = -16,96^\circ\text{C}$ daki histeresis eğrisi

Numune IV

16.5.1980

$T = -2,80^{\circ}\text{C}$

1Hz



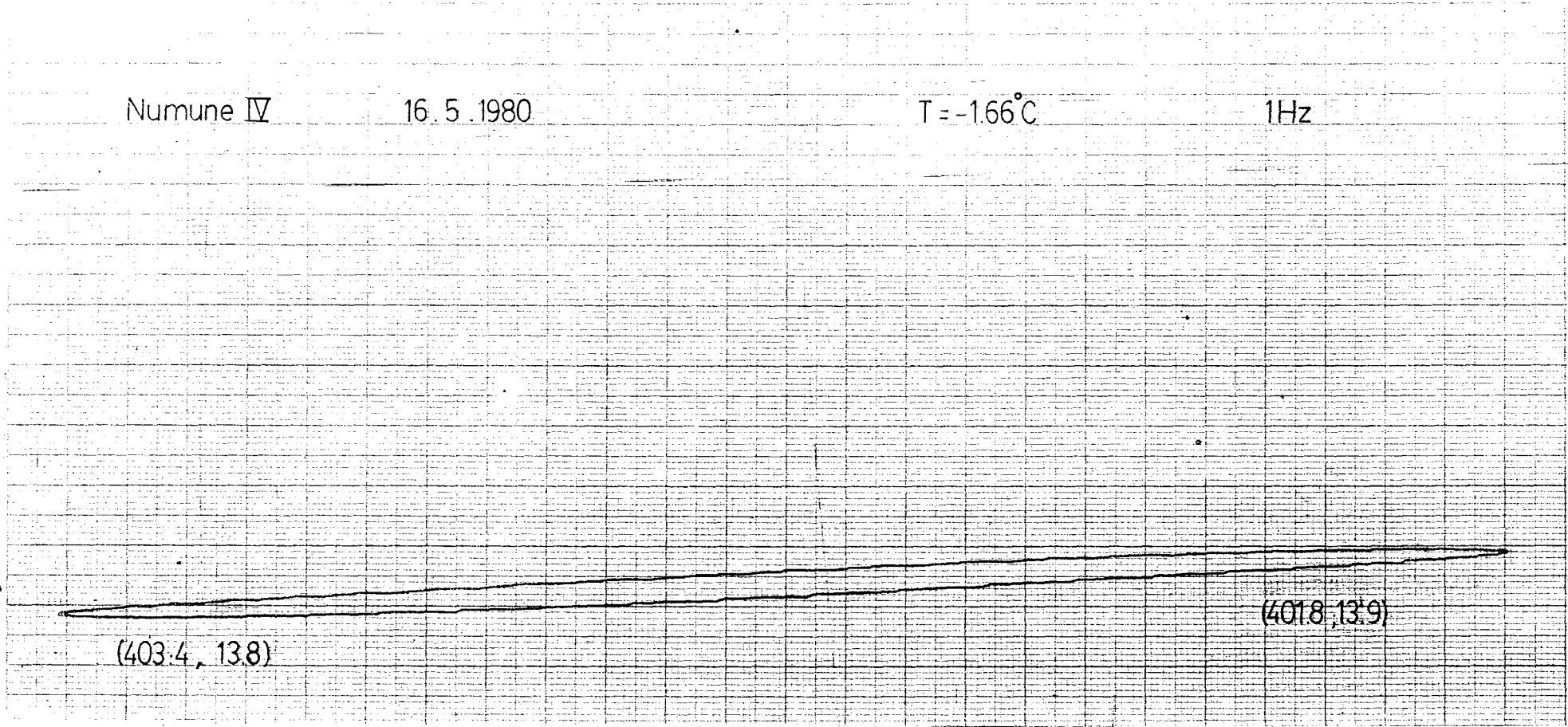
Grafik 7.4.c AHS (Numune IV) de $t = -2,80^{\circ}\text{C}$ deki histeresis eğrisi

Numune IV

16.5.1980

$T = -1.66^{\circ}\text{C}$

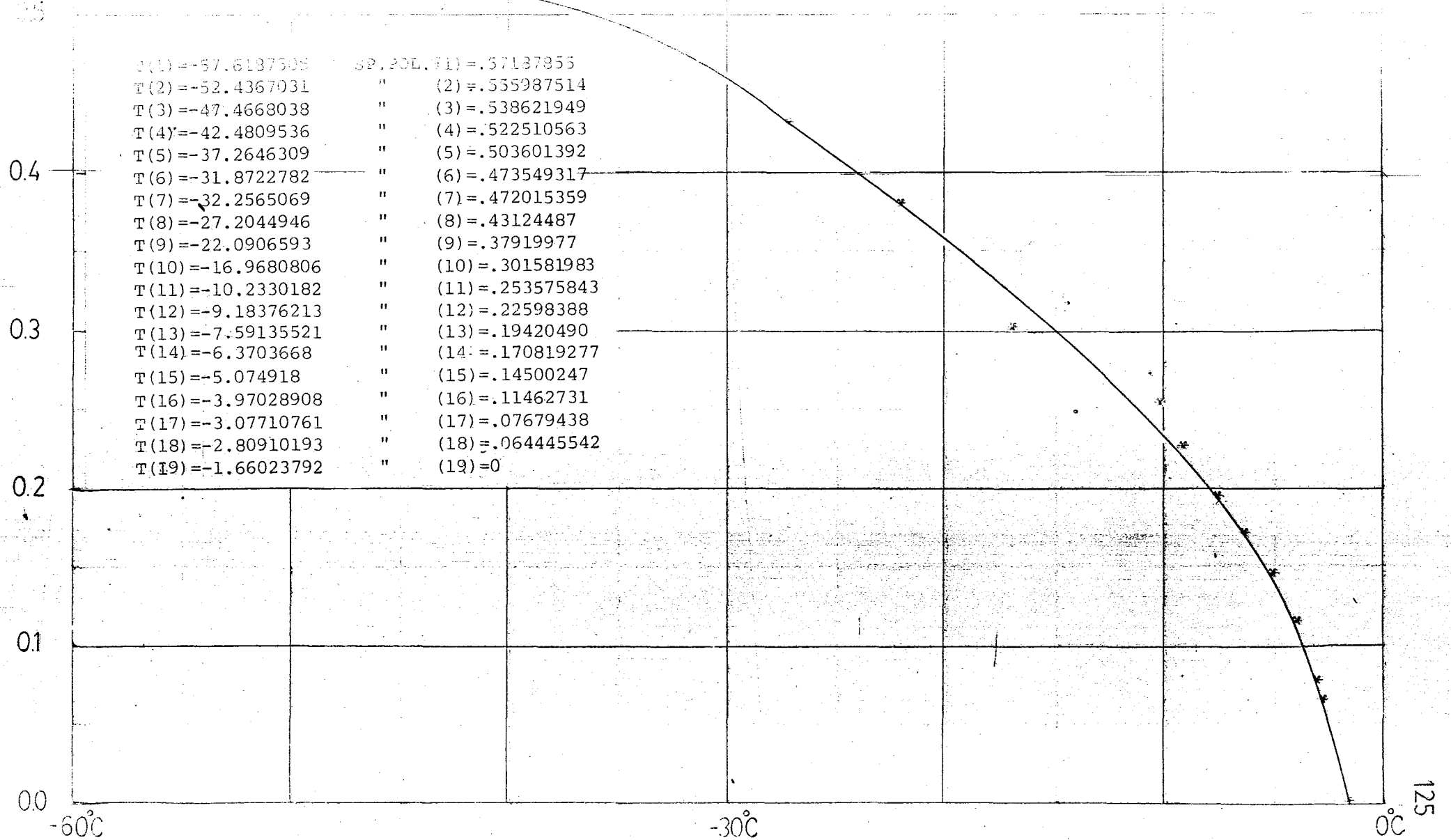
1Hz



Grafik 7.4.d AHS (Numune IV) de $t = -1.66^{\circ}\text{C}$ deki histeresis eğrisi

Hz

Çizim 23.5.1980

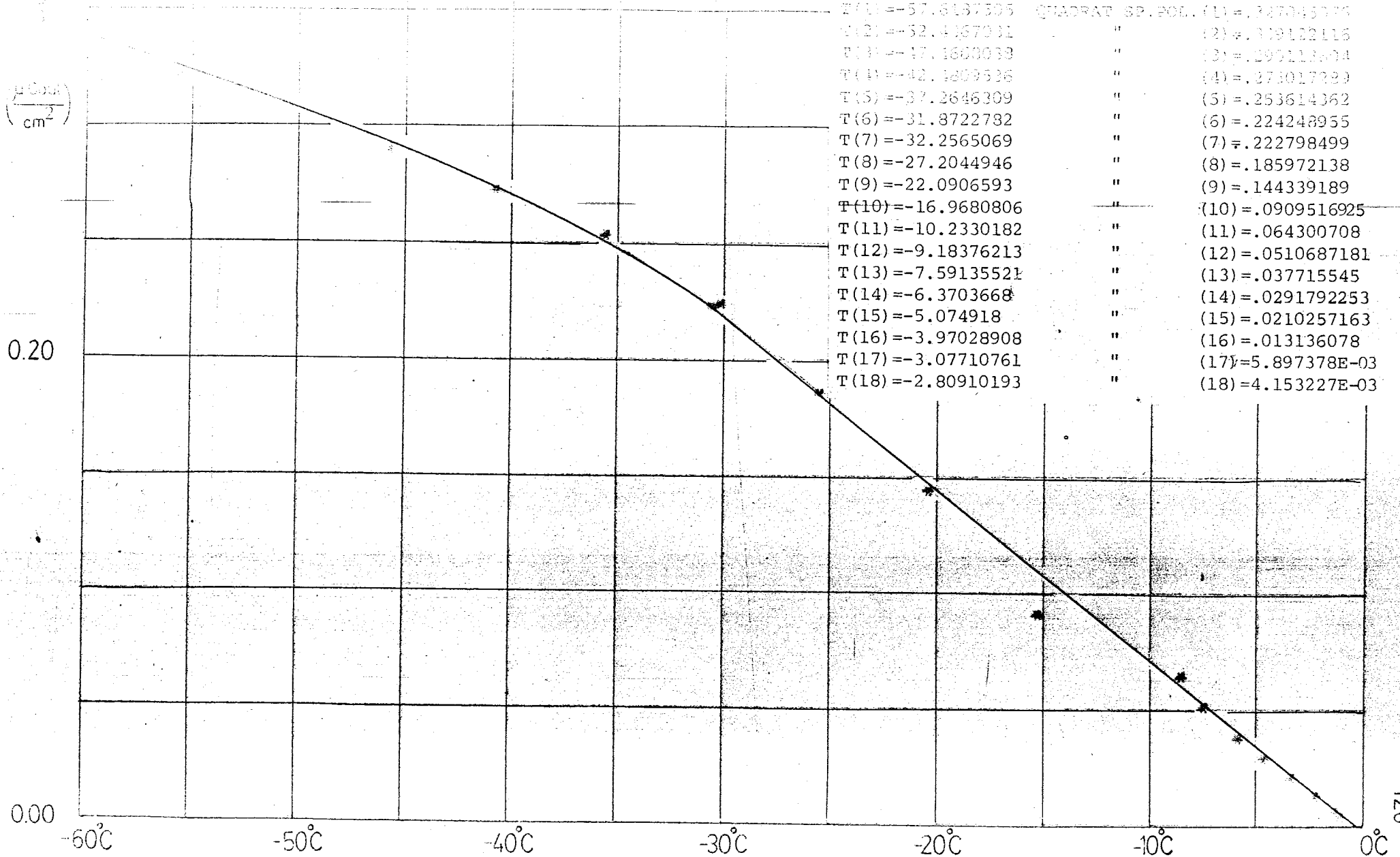


Grafik 7.4.e AHS (Numune IV) de Spontan Polarizasyonun sıcaklıkla değişimi

t °C

Numune IV T1 1 Hz

Özüm 23.5.1980



Grafik 7.4.f AFS (Numune IV) de spontan polarizasyonun karesinin sıcaklıkla değişimi

(T - T^c)

7.4.2 DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI

1. Sıcaklık arttıkça yani Curie noktasına yaklaşıldıkça histeresiz eğrilerinin basıklaştığı yani spontan polarizasyonun azaldığı görülür.

2. Spontan polarizasyonun değerinin $-1,66^{\circ}\text{C}$ da sifıra düştüğü ya da histeresiz eğrisinin ortadan kalktığı görüldü. Curie noktası yakınında spontan polarizasyonun sifıra düşmesi, şimdiye kadar yapılan diğer araştırmalarla uyum sağlamaktadır. Bu şu anlama da geliyor: $-1,66^{\circ}\text{C}$ in altındaki sıcaklık bölgesinde kristal ferroelektrik özelliklere sahiptir. $-1,66^{\circ}\text{C}$ in üzerindeki bölgede ise paraelektrik özellikler gösterir.

3. Yaklaşık -20°C nin altındaki sıcaklıklarda, (P^s-T) eğrisi incelenirse, yavaş bir düşmenin olduğu, fakat -20°C ile $-1,66^{\circ}\text{C}$ arasındaki bölgede daha hızlı bir düşmenin olduğu gözlenir.

4. $(P^s)^2$ nin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafik incelenirse, yaklaşık -30°C a kadar olan bölgede $(P^s)^2$ nin sıcaklıkla doğru orantılı olduğu görülebilir.

7.5 ELEKTRİK ALAN ŞİDDETİ İLE ELEKTRİKSEL POLARİZASYON ARASINDAKİ BAĞINTININ FERROELEKTRİK BÖLGEDE AHS İÇİN BULUNUŞU

Kesim (2.2.2) de elektrik alan şiddeti ile elektriksel polarizasyon arasındaki bağıntıyı

$$E = 2A (T - T^c) P + 4BP^3 + 6CP^5 \quad (2.2.4)$$

şeklinde vermiştik. İkinci tip faz değişimlerinde $B > 0$, $C = 0$ olduğuna göre, bu tür faz değişimleri için

$$E = 2A (T - T^c) P + 4BP^3 \quad (2.2.5)$$

geçerliydi.

Biz bu kesimde AHS için A ve B açılım katsayılarını tanımlayarak $E = f(P)$ bağıntısını çıkaracağız.

Kesim (2.2.3) de $T < T^c$ için

$$\epsilon_0 A = 1/[4\epsilon(T^c - T)] \quad (2.2.9)$$

olarak verilmmişti.

$$C = \epsilon \Delta T$$

olduğunu hatırlarsak o zaman

$$\epsilon_0 A = \frac{1}{2C} \quad (7.5.1)$$

bağıntısını buluruz.

Kesim (2.2.5) de açıklanan yoldan

$$B = \frac{A(T^c - T)}{2(P^s)^2} \quad (7.5.2)$$

olduğu kolayca bulunabilir.

Eşitlik (7.5.2) de gerekeceği için $(P^s)^2$ nin $T - T^c$ ye göre değişimini belirten grafikten yararlanacağız.

Ayrıca $\epsilon_0 A$ ve B katsayılarını hesaplayabiliriz.

Bunun IV e ait Curie sabiti

$$C = 206.462^\circ \text{K (yada } ^\circ \text{C)}$$

olarak daha önce hesaplanmıştı (Bak. Kesim 6.4.3).

O halde

$$\epsilon_0 A = \frac{1}{2C} = 1.210 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

ve

$$A = 0.13676 \cdot 10^9 \text{ Vm (As)}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

bulur.

$$T = -31.87^\circ \text{C}$$

$$(P^s)^2 = 0.224248 \text{ uCoul}^2/\text{cm}^4$$

değerlerini yerine koyarsak

$$B = 0.9212 \cdot 10 \text{ Vm}^5 (\text{As})^{-3}$$

bulunur.

Daha önce aynı katsayılar için literatürde

$$A = 0.3049 \cdot 10^9 \text{ Vm (As)}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$B = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ Vm}^5 (\text{As})^{-3}$$

tanımlanmıştır./1/

Bulduğum sonuçlara göre elektrik alan şiddetinin polarizasyon
alanından ifadesi

$$E = 0.27352 \cdot 10^9 (T + 1.66)P + 3.6848 \cdot 10^{14} P^3 \quad (7.5.3)$$

olarak bulunur.

Tablo 3 de çeşitli sıcaklıklar için histeresis eğrilerinden hesaplanan P^S değerleri ve Eşitlik (7.5.3) de verilen $E = f(P)$ fonksiyonundan $E = 0$ için bulunan P^S değerleri verilmiştir.

Tablo 3

AHS nin çeşitli sıcaklıklardaki P^S değerleri

T	Histeresisten bulunan $P^S (\mu \text{Coul/cm}^2)$	E $f(P)$ den bulunan $P^S (\mu \text{Coul/cm}^2)$
-57 ^o .61	0.57187	0.64450
-52 ^o .43	0.55598	0.61392
-47 ^o .46	0.53862	0.58306
-42.48	0.52251	0.55045
-37.26	0.50360	0.51405
-31.87	0.47355	0.47354
-32.25	0.47201	0.47651
-27.20	0.43124	0.43541
-22.09	0.37991	0.38942
-16.96	0.30158	0.33700
-10.233	0.25357	0.25226
-9.18	0.22598	0.23626
-7.59	0.19420	0.20980
-6.37	0.17081	0.18698
-5.07	0.14500	0.15909
-3.97	0.11461	0.13094
-3.07	0.07679	0.10231
-2.80	0.06444	0.09198

B Ö L Ü M VIII

S O N U Ç

A. KLÖPPERPIEPER tarafından ergime yöntemiyle büyütülen Amonyumhidrojensülfat kristallerinin mükemmel dielektrik özellikler gösterdiği yaptığımız araştırmanın sonuçlarıyla görülmektedir.

100 Hz. de paraelektrik fazdan, ferroelektrik faza geçişin gerçekleştiği Curie sıcaklığının

$$T^C = -3,12^{\circ}\text{C}$$

şeklinde oluşu mevcut literatüre uymaktadır. Bunun yanında ferroelektrik eksen doğrultusundaki dielektrik sabitinin en büyük değerinin

$$\epsilon_{\text{max}} = 16681,00$$

bulunması literatürde rastlanan değerlerden oldukça farklıdır. Bu sonuçtan hareket edilerek, bu yöntemle büyütülen Amonyumhidrojensülfat kristallerinin çok iyi bir depolama materyali olarak kondansatörlerde kullanılabileceği söylenebilir.

ϵ' ve ϵ'' nün sıcaklığa bağlı değişimlerini gösteren grafiklerden T^C de ani bir sıçramanın gözlenmesi, bu sıcaklıkta ikinci tür bir faz değişiminin varlığını ortaya koymaktadır. $1/\epsilon$ un sıcaklığa bağlı değişimlerini veren Curie-Weiss kanununun gerçekleştiği grafiklerden, paraelektrik ve ferroelektrik bölgelerdeki eğim değerlerinin oranının teorik değer -2 ye çok yakın sonuçla bulunması da kristalin mükemmel bir ferroelektrik materyal olduğunu göstermektedir.

Ferroelektrik bölgedeki çeşitli sabit sıcaklıklara ait histeresis eğrilerinden spontan polarizasyonun hesaplanması sonucunda, spontan polarizasyonun karesinin sıcaklığa bağlı değişiminin, teoriden de beklendiği gibi faz değişimi noktasına yakın sıcaklıklarda lineer şekilde olduğu görüldü. Ayrıca (Elektrik Alan Şiddeti. - Elektriksel Polarizasyon) denklemindeki açılım katsayıları A ve B, deneysel veriler kullanılarak hesaplandı. Bu katsayılar, daha önce literatürde verilen katsayılara yakın bulunmuştur. Böylece Amonyumhidrojensülfata ait ferroelektrik bölgede geçerli olan $E = f(P)$ denkleminin

$$E = 0,27352 \cdot 10^9 (T + 1,66)P + 3,6848 \cdot 10^{14} P^3$$

şeklinde teklif edilmesi mümkün olmuştur.

- 1) A.S.SONIN, B.A.STRUKOV, Einführung in die Ferroelektrizitaet Akademie-Verlag, Berlin 1974
- 2) J.F.NYE, Physical Properties of Crystals, Oxford 1964
- 3) M.E.LINES, A.M.GLASS, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford 1977
- 4) G.A.SMOLENSKIJ, N.N.KRAJNIK, Ferroelektrika und Antiferroelektrika, Leipzig 1972
- 5) B.BARAIEV, Physics of Dielectric Materials, English Translation, Mir Publishers 1975
- 6) R.S.COKE, R.H.COKE, Journ. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- 7) P.BEPINSKY, K.VEDAM, S.HOSHINO, Y.OKAYA, Phys. Rev. 111, 1508 (1958)
- 8) A.KLÖPPERPIEPER, Züchtung ferroelektrischer Einkristalle des Kaliumdihydrogenphosphates, Ammonhydrogensulfates und des Ammonsulfates, Diplomarbeit in Universitaet des Saarlandes 1970
- 9) Kapasitans ve Tangent Deltanın otomatik ölçüm programı Ö.ORHUN Saarbrücken 1979
- 10) Cole-Cole daire yayı çizim ve değerlendirme programı Ö.ORHUN Saarbrücken 1979
- 11) M.KASAHARA, I.TATSUZAKI, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1392, (1970)
- 12) B.A.STRUKOV, V.A.KOPTSIK, V.D.LIGASOVA, Sov. Phys. Sol. State 4, 977, (1962)
- 13) C.B.SAWYER, C.H.TOWER, Phys. Rev., 35, 269, (1930)