

T.C
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

BAZI $A^5B^6C^7$ TİP KRİSTALLERİN ELEKTRO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İsmail AKŞİT
DANIŞMAN: Doç. Dr. Harun AKKUŞ

VAN – 2012

T.C
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

BAZI $A^5B^6C^7$ TİP KRİSTALLERİN ELEKTRO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İsmail AKŞİT

VAN – 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fizik Anabilim Dalında Doç. Dr. Harun AKKUŞ danışmanlığında, İsmail AKŞİT tarafından hazırlanan “ **Bazı $A^5B^6C^7$ Tip Kristallerin Elektro – Mekanik Özellikleri** ” isimli bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmenliğinin ilgili hükümleri gereğince 05/03/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Harun AKKUŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Fethi SOYALP

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2012 gün ve .../... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Turgut AYGÜN

Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI $A^5B^6C^7$ TİP KRİSTALLERİN ELEKTRO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ

AKŞİT, İsmail

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Harun AKKUŞ

Mart 2012, 48 sayfa

Günümüzde, akıllı malzemeler geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bunlardan biri olan piezoelektrik malzemeler otomotiv teknolojisinde, biyoteknolojide, uzay teknolojisinde ve savunma teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanlarından dolayı bu malzemelere olan ilgi artmaktadır. Bu tür malzemelerin kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemine dayanan bilgisayar yazılımlı paket programları kullanılmaktadır. Bu tür programların yazılımlarının çoğunda DFT baz alınarak yazılmıştır.

Anahtar kelimeler: Piezoelektrik, Tensörler, Ferroelektrik

ABSTRACT

SOME $A^5B^6C^7$ TYPE CRYSTAL'S ELECTRO – MECHANIC PROPERTIES

AKŞİT, İsmail

Msc, Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Harun AKKUŞ

March 2012, 48 pages

Today smart materials have variety using areas. Piezoelectric materials, one of these materials, are used in automotive technology, bio-technology, space technology and defense technology. Because of their wide usage areas, there is an increasing interest in piezoelectric materials. To investigate crystal properties of these kind of materials, researchers use computer programming which is based on ab-initio technic. Most of these packet program software are written using DFT.

Key words: Piezoelectric, Tensors, Ferroelectric

ÖN SÖZ

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini benimle paylaşan, bilgi ve deneyimleriyle karmaşık problemleri bile basite indirgeyerek kavramamı sağlayan, bilime tutku ve heyecanla bağlı, yeniliklere her zaman açık sayın danışmanım Doç. Dr. Harun AKKUŞ hocama çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen ve beni yönlendiren değerli hocamız Prof. Dr. Bahşeli GULİYEV'e, birçok konuda yardım ve desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Fethi SOYALP'a ve Linux işletim sistemi ab-initio programını bilgisayarıma kurmamda yardımcı olan sayın Yrd. Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ hocama sonsuz teşekkür ediyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Lisans eğitimimden beri, değerli bilgi ve zamanını benden hiçbir zaman esirgemeyen, yol gösteren ve üzerimde çok büyük emek sahibi olan değerli ağabeyim İbrahim AKŞİT'e teşekkürü borç bilirim.

Yine aynı şekilde bana danışmanımı aratmayan ve her zaman bana yardımcı olan sayın Arş. Gör. Emel KİLİT hocama ve her türlü desteklerini benden esirgemeyen Arş. Gör. Ömer Faruk ÖZTÜRK ile Nurullah SEÇUK hocalarıma ve bölümümüzün kıymetli hocalarına canı yürekten teşekkür ederim.

Tez bitirme sürecinde bana yardımlarını esirgemeyen başta sayın Prof. Dr. Dr. Turgut AYGÜN hocamıza ve tüm Fen Bilimleri Enstitüsü öğrenci işleri personellerine candan teşekkür ederim.

Neşemi ve üzüntümü paylaştıkları için, yardıma ihtiyacımın olduğu her an yanımda olan daire arkadaşlarım, özellikle Nurullah BAĞIŞKONDU, Rahmi TAŞ, Emrullah AKŞİT'e ve öğrenim sürecinde yanımda olan tüm dostlarıma gönülden teşekkür ederim. En özel teşekkürlerimi aileme sunmak istiyorum. Sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmedikleri ve her zaman bana inandıkları için...

Ayrıca, çalışmaya Yüksek Lisans tezi projesi olarak (2010-FBE-YL-153 numaralı) mali destek sağlayan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

İsmail AKŞİT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	3
3. PİEZOELEKTRİK TEORİ	4
3.1. Piezoelektriklerin Kısa Tarihi	7
3.2. Piezoelektrik Malzemeler	8
3.3. Piezoelektrik Bünye Denklemleri	9
3.4. Kristal Simetrisi	10
3.5. Bazı $A^5B^6C^7$ Tip Kristallerin Kristal Yapısı	14
3.6. Ferroelektrik Malzemelerde Histerisis Davranışı	18
3.7. Elektrik Mekanik Ve Termal Sistemler Arasındaki Etkileşim	21
3.8. Piezoelektrik Davranışı Etkileyen Faktörler	22
3.8.1. Yaşlanma	23
3.8.2. Mekanik Sınırlamalar	23
3.8.3. Elektriksel Sınırlamalar	23
3.8.4. Isısal Sınırlamalar	24
3.9. Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları	25
3.10. Tensörler	25
3.10.1. Tensörlerde Dört İşlem	26
3.10.2. Tensörlerde Matris Gösterimi Ve İndislerin İndirgenmesi	28
4. MATERYAL VE YÖNTEM	30
4.1. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri	30
4.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	31
4.3. Çok Cisim Problemi	32

5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
KAYNAKLAR	45
ÖZ GEÇMİŞ	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Polarizasyon Aşamaları	5
Şekil 2.2. Polarizasyon Yönüne Ait Koordinat Ve İndis Sistemi	6
Şekil 2.3. 32 Nokta grubunun şematik olarak sınıflandırılması	11
Şekil 2.4. Simetrik yapılar	13
Şekil 2.5. SbSI kristalinin yapısı a) SbSI kristalinin primitif hücresi, b) SbSI molekülünün iki boyutlu sistemdeki bağ yapısı	15
Şekil 2.6. c eksenine dik SbSBr kristalinin yapısı	16
Şekil 2.7. a) a–b düzlemi boyunca BiSbI' in kristal yapısı, b) a–c düzlemi boyunca BiSbI' nin çift bağlı yapısı	17
Şekil 2.8. Ferroelektrik domainler ve elektrik alan altındaki davranışları	19
Şekil 2.9. Ferroelektrik Hysteresis Döngüsü	20
Şekil 2.10. Elektriksel, mekaniksel ve termal sistemler arasındaki etkileşimler	22
Şekil 4.1. X – Y düzlemi boyunca a) SbSBr, b) SbSI malzemelerin birim hücresindeki atomların pozisyonları	37
Şekil 4.2. SbSI kristalinin paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçiş	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. 32 Nokta Grubu	12
Çizelge 2.2. Matris Notasyonlarının Gösterimi	29
Çizelge 4.1. D_{2h}^{16} ve C_{2v}^9 uzay gruplarının indirgenemez gösterimi	39
Çizelge 4.2. SbSI kristalinde D_{2h}^{16} ve C_{2v}^9 uzay grupları simetri operasyonu	40
Çizelge 4.3. SbSBr kristalinin her iki faza göre birim hücrendeki örgü sabitleri	42
Çizelge 4.4. SbSI kristalinin birim hücrendeki atomların atomik pozisyonu	42
Çizelge 4.5. SbSI kristalinin birim hücresinin faza göre atomik pozisyonları	43
Çizelge 4.6. ABO_3 tür bileşiklerde örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ψ	:	Dalga fonksiyonu
$\hat{V}_{ext}$	:	Dış potansiyel
Ab-initio	:	Temel ilkelere dayanan (Temel prensip)
A.C.	:	Alternatif akım
D	:	Elektrik yük yoğunluğu
d	:	Piezoelektrik sabiti
D.C.	:	Doğru akım
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
E	:	Elektrik alanı
ε	:	Strain (Deformasyon)
FHI	:	Fritz Haber Institute
GGA	:	Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı
HF	:	Hartree Fock
LDA	:	Yerel yoğunluk yaklaşımı
P	:	Polarizasyon
SCF	:	Öz uyumlu alan
T_c	:	Currie sıcaklığı
T	:	Sıcaklık
s	:	Sertlik katsayıları matrisi
κ	:	Elektriksel geçirgenlik
TH	:	Thomas-Fermi teoresi
σ	:	Stress

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, *ab-initio* metodu ile katıların elektronik, yapısını ve dinamik özelliklerini büyük bir doğrulukla hesaplamak mümkün olmaktadır. Bilgisayar simülasyonlarındaki bu tür gelişmeler yoğun madde fiziğinde ilginç ve heyecan verici imkanlar sunmaktadır. Örneğin deneysel yöntemlerle önceden açıklanamayan katıların bazı özelliklerini açıklamak ve göstermek bu yolla mümkün olabilmektedir. Son bir kaç yılda, renk veren üçlü ve dörtlü bileşikler temel ve teknolojik önemlerinden dolayı önemli bir şekilde dikkatleri çekmektedir. *Ab-initio* metodu yoğunluk fonksiyonu teorisi, Thomas – Fermi, Green Fonksiyonu veya Hartree - Fock gibi yaklaşımlardan biri kullanılır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyonu teorisinin, Hartree - Fock yaklaşımına göre daha güçlü bir metod olduğunu ortaya koymuştur (Haug, A., 1972).

Doğada var olan veya suni olarak üretilen malzemelerden günümüz teknolojisinde faydalanabilmek için bu malzemelerin temel özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Deneysel ve teorik olarak malzemeyi meydana getiren atom veya moleküllerin fiziksel veya kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Yapılacak yeni araştırmalar, eski verilerin iyileştirilmesine katkı sağlayacak ve hem yeni kullanım alanlarının hem de daha az maliyetli yeni ve farklı yöntemlerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır.

Atom ve molekül yapıların anlaşılması dolayısıyla bir sistemin moleküler özelliklerinin tayin edilebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Fakat çok az sayıda sistem (Hidrojen Atomu, Harmonik Osilatör ve Kutudaki Parçacık) için Schrödinger denkleminin analitik bir çözümü mümkün olmaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde analitik çözümün mümkün olmamasının ana nedeni, parçacık sayısının çok fazla olmasındandır (1cm^3 ' de 10^{23} tane atomun bulunması) Schrödinger denklemi tek elektron denklemine indirgendiğinde elektron sayısı kadar denklemi analitik olarak çözmek gerekecek zira bu da imkansızdır. Bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri bu etkileşmelerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle bu etkileşmelerin modellenmesinde yaklaşık yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. 1950'li yıllarda yaklaşık çözüm yöntemlerinin geliştirilmesinde hızlı bir ilerleme olmuştur.

Born - Oppenheimer (1927)'de çok parçacıklı sistemler için toplam dalga fonksiyonunu elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabilir olduğunu öngörmesiyle birlikte yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Hartree - Fock (1930) teorisinin geliştirilmesi, çok parçacıklı sistemler için toplam enerjinin ve enerjiye bağlı olan pek çok fiziksel ve kimyasal niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesini mümkün hale getirmiştir. Hohenberg ve Kohn (1964), yoğunluk fonksiyoneli teorisi "DFT" ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanarak hesaplama yapmak yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesaplama yapma yöntemini geliştirmişlerdir. Günümüzde kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemlere dayanan SIESTA, VASP ve Wien2k gibi bilgisayar yazılımlı paket programları kullanılmaktadır. Bahsedilen bu yöntemler ab-initio (temel prensip) yöntemleri olarak adlandırılmaktadırlar. Son yıllarda bu tür programlar ile oldukça karmaşık yapılardaki malzemelerin elektronik yapı hesaplarını yapmak oldukça kolaylaşmış ve hesaplama zamanı da kısalmıştır.

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Fattuzzo ve ark. (1962) ferroelektriklerde SbSI kristalini incelemişlerdir.

Fridkin ve ark. (1966) SbSBr, SbSI ve BiSBr ferroelektrik yarıiletkenlerdeki absorbe şiddetini incelemişlerdir.

Lines ve Glass (1977) ferroelektrik malzemelerin elektro-mekanik özelliklerinin makroskobik teorisini vermiştir.

Nye (1976) piezoelektrik efektin makroskobik teorisini, grup teorisi ve tensör cebiri kullanarak vermiştir.

Fridkin (1980) ferroelektrik yarıiletkenlerin termodinamiğini ve mikroskobik teorisini vermiştir.

Teng ve ark. (1989) yüksek basınçta SbSBr Raman saçılmasını çalışmışlardır.

Parr ve Yang (1989) yoğunluk fonksiyoneli teorisinin malzemelerin fiziksel özelliklerini hesaplamada kullanılışının temellerini vermiştir.

Audzijonis ve ark. (2005) SbSeI kristalin elektronik yapısını incelemişlerdir.

Audzijonis ve ark. (2006) ferroelektrik SbSBr kristalinin elektronik yapısını yoğunluk fonksiyoneli yöntemi ile hesaplamışlardır.

Lazauskas ve ark. (2006) ferroelektrik SbSI kristalinin valans bandının elektronik yapısını incelemişlerdir.

Akkuş ve Mamedov (2007) SbSI kristalinin lineer ve lineer olmayan optik özelliklerini ab-initio yöntemlerle hesaplamışlardır.

Akkuş ve ark. (2007) SbSeI kristalinin elektronik bant yapısını ve optik özelliklerini incelemişlerdir.

Audzijonis ve ark. (2008) SbSI ve SbSBr kristallerinin ferroelektrik faz geçişi yakınlarındaki optiksel anormalliklerini incelemişlerdir.

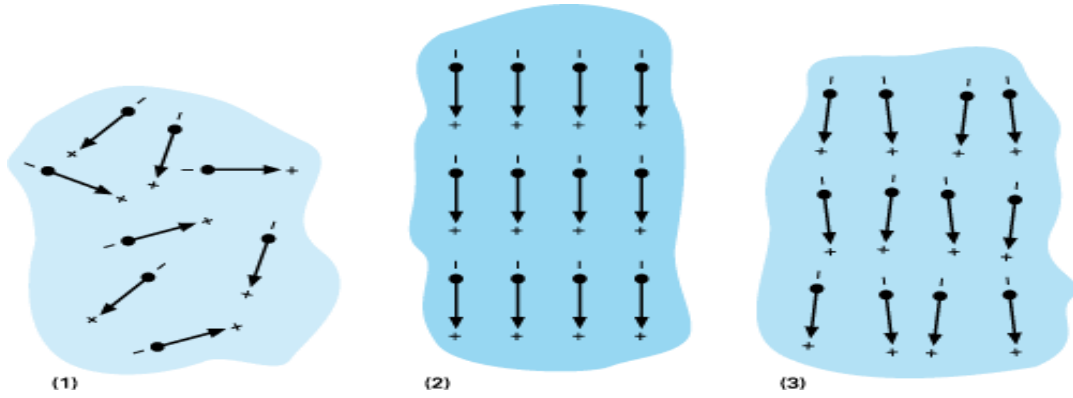
Akkuş ve ark. (2008) SbSBr kristalinin elektronik bant yapısını ve optik özelliklerini incelemişlerdir.

Akkuş (2009) bazı $A^5B^6C^7$ tip kristallerin elektronik bant yapılarını hesaplamıştır.

3. PIEZOELEKTRİK TEORİ

19. yüzyılın sonları ve 20. yüzyılın başlarından itibaren piezoelektrik malzemelerin gösterdiği özelliklerden yararlanmak için çalışmalar başlamıştır. Bu dönemde piezoelektrik malzemeler üzerinde yürütülen çalışmaların çoğu quartz, turmalin, billur (rochelle veya kaya tuzu) tuzu gibi doğal piezoelektrik kristaller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik özellik, kristallerin iç yapılarında merkezi simetriye sahip olmayan malzemelerde görülen bir özelliktir. Piezoelektrik özelliğin arkasında yatan temel neden, malzemelerin birim hücrelerindeki asimetrikliktir. Piezoelektrik özelliğe sahip kristaller, herhangi bir dış basıncın etkisi sonucu elektrik sinyali üretirler veya herhangi bir elektrik alanına maruz kaldıklarında da boyutsal olarak şekil değişimine uğrarlar. Uygulanan mekanik bir gerilim altında, simetri merkezine sahip olmayan kristal yapısındaki malzemelerin içerisinde kutuplaşmanın meydana gelmesi ve tersi olarak da aynı kristal yapıya sahip malzemelerde, uygulanan elektrik alanı altında şekil değişiminin meydana gelmesi piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerde görülen bir davranıştır (Gallego J. A., 1989). Bu işlevin oluşmasını sağlayan ise dipol momentlerinin oluşmasıdır. Uygulanan mekanik gerilme altında malzeme içerisinde elektriksel kutuplaşmanın oluşumu düz piezoelektrik olay, elektrik alanına maruz kaldığı durumda şekil değiştirmesi ters piezoelektrik olay olarak adlandırılır. Eğer bu değişim sonucunda meydana gelen gerilim, uygulanan elektrik alanın karesi ile orantılı ise bu durum *elektrostriktif etki* olarak bilinir (Moulson, A. J., 1990). Kutuplama işlemi sırasında malzemenin yüzeylerine yerleştirilen elektrotlar yardımıyla malzeme üzerine doğrusal (DC) gerilimi uygulanarak yüksek bir elektrik alan ($\sim 10^6$ V/cm) oluşturulur ve dipollerin bu elektrik alanına paralel olarak yönelmesi sağlanır. Böylece polarize edilmesi sağlanır. Polarizasyon esnasında domainler uygulanan elektrik alan doğrultusunda gerek ters çevrilme ile gerekse belirli bir açı kazanma yoluyla yeniden dizilerek anizotropik duruma gelirler. Anizotropik özellik, piezoelektrik malzemelerin temel karakteristiğini oluşturmaktadır. Polarizasyon sonrasında çok fazla gerilen bölgelerin bir kısmı yeniden eski durumlarına dönebilirler, fakat büyük bir çoğunluğunda kutuplanma kalıcıdır. Dolayısıyla polarizasyon öncesi malzeme, eğer izotrop ise bu

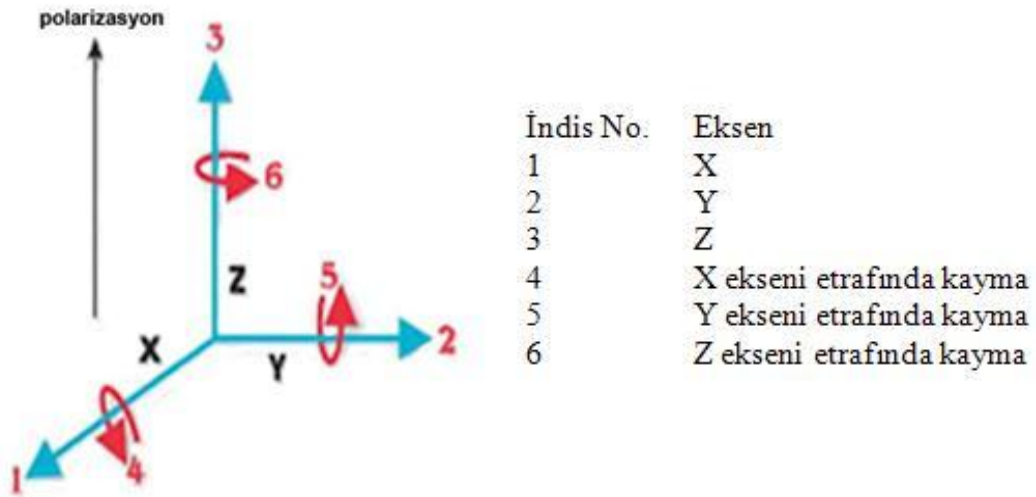
durumda malzeme piezoelektrik davranış sergileyemez. Polarizasyon sonrasında uygulanan elektrik alanı ile dipoller bir eksene doğru yönelirler ve polikristallerden oluşan tüm yapıda net bir elektriksel dipol momenti oluşur. Böylece yapıda aynı yöne yönelmiş izole dipollerin oluşturduğu domainler meydana gelir. Şekil 2.1’de polarizasyonun aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polarizasyon Aşamaları 1) Polarizasyon Öncesi; 2) Polarizasyon Anı; 3) Polarizasyon Sonrası.

Piezoelektrik kristaller mekanik gerilmeye maruz bırakıldığında kutuplaşırlar (polarize olurlar). Malzemeye kendi boyu boyunca doğru akım gerilimi indüklenmesiyle malzeme kutuplanır. Bu kutuplanma sırasında malzemenin kutup elektrotları arasındaki boyutları nispeten kalıcı olarak artar, elektrotlara paralel olan boyutları ise azalır. Kutuplama işlemi sırasında malzemenin yüzeylerine yukarıdaki şekilde ikinci uygulamada yerleşen elektrotlar arasına yüksek doğrusal gerilim (DC) uygulanarak, yüksek bir elektrik alanı ($\sim 10^6$ V/cm) oluşturulur ve dipollerin bu alana paralel olarak yönelmesi sağlanır. Malzemenin dipol momentindeki değişme numunenin uçlarındaki yük yoğunluklarının değişmesine neden olur ve eğer birbirlerinden yalıtılmışlarsa numunenin uçları arasındaki elektriksel gerilim farkı değişir. Bu sırada malzemenin boyutları değişirken; elektrotlar arası uzaklık artar ve elektrotlara olan dik boyut kısalmır. Polikristal malzemelerde yönelen dipol sayısı tek kristal malzemelerdeki kadar çok olmasa bile malzemeyi piezoelektrik hale getirmeye yeterli olmaktadır. Kutuplama işleminden sonra kutuplama geriliminden daha düşük ve aynı yönde verilen elektrik gerilim malzemede kutuplama eksenini yönünde ek bir uzama ve bu eksene dik yönde büzülme, ters yönde verilen gerilim

kutuplama eksenini yönünde büzülme ve bu eksene dik yönde kısılma meydana getirir. Boydaki uzama endeki veya genişlikteki büzülmeyle karşılaşırsa bile oran eşit olmayabilir ve bu nedenle net bir hacim değişimi olabilir. Diğer taraftan, eğer numunenin iki ucu arasına elektrik alanı uygulanırsa, her iki uçtaki yük yoğunluğu değişecektir. Yük yoğunluğundaki bu değişim, uygulanan elektrik alanı yönünde numunenin boyut değiştirmesine yol açar. Artan artı yük nedeniyle dipollerin eksi kutuplarını çekmek için numune hafifçe uzayacaktır, numunenin diğer ucunda da bunun tersi olmaktadır. Bu nedenle piezoelektrik etki elektro-mekanik bir etki olup mekanik kuvvetler elektriksel tepkiye, elektrik kuvvetleri ise mekanik tepkiye neden olmaktadır (Aba, A., 2007). Pozitif polarizasyon doğrultusu, X-Y-Z koordinat sisteminin çoğunlukla Z doğrultusu ile belirtilir. X-Y-Z doğrultuları sırasıyla 1, 2, 3 alt indisleriyle temsil edilir ve bu doğrultuların herhangi birinden gerçekleşen kayma sırasıyla 4, 5, 6 alt indisleriyle verilir. Verilen bu indis sistemi her bir piezoelektrik sabiti için geçerlidir. Şekil 2.2’de bu indis sistemine ait koordinat sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Polarizasyon Yönüne Ait Koordinat Ve İndis Sistemi.

3.1. Piezoelektriklerin Kısa Tarihi

18. ve 19. Yüzyıllarda yoğun çalışmalar sonucunda Piezoelektrik zellik ilk defa 1880 yılında Paul Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından Rochelle (Billur) tuzunda keşfedilmiştir. Curie kardeşler deneyleri sırasında, turmalin, kuartz, topaz, şeker kamışı ve Rochelle (Billur) tuzu gibi bazı kristallerin, mekanik gerilme altında yüzey yüklerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. Piezoelektrik ismi Hankel tarafından önerilmiştir. Piezo kelimesi yunanca sıkmak anlamına gelmektedir. Latince de bastırmak yani press anlamına gelen piezo ekinden türetilen piezoelektrik kavramı, basitçe üzerine mekanik bir basınç uygulanan bazı kristal ve seramik malzemelerde bir elektriksel gerilimin oluşması olarak tanımlanabilir. Ters piezoelektriğin tayini bir yıl sonra yani 1881 yılında Gabriel Lippman tarafından termodinamik etkiler kullanılarak matematiksel olarak önerildi ve bu Curie kardeşler tarafından da deneysel olarak hemen doğrulanıp kabul edildi. İlk önemli uygulama P. Langevin tarafından gerçekleştirilmiştir. P. Langevin kuartz kristalini kullanarak akustik ses dalgası oluşturan bir enerji dönüştürücü geliştirmiştir. Geliştirilen bu enerji dönüştürücü I. Dünya Savaşında su altı dinleme cihazı olarak Alman denizaltılarının saptanmasında kullanılmıştır (Mason W. P., 1981). Birinci Dünya Savaşında 1917 tarihinde Fransa'da ultrasonik denizaltı tespiti yapan ve piezoelektrik olup da ferroelektrik olmayan, en iyi bilinen kuartz maddesinden yapılan sonar ilk ticari yapay piezoelektrik üründür. Kolayca üretilabilen piezoelektriklerin performans karakteristikleri keşfedildikçe piezoelektrik cihaz araştırmaları hız kazanmıştır. Günümüzde bu tür malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ülkemizde piezoelektrik malzemeler üzerine ilk çalışmalar sayın Prof. Dr. M. Cengiz Dökmeci tarafından yapılmıştır. Bu konudaki ilk çalışmaları piezoelektrik malzemeden üretilen çubukların titreşim analizi üzerine yapmıştır.

3.2. Piezoelektrik Malzemeler

Geçmişten günümüze kadar olan süreçte, akıllı malzemeler ve yapılar üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalar doğrultusunda meydana gelen gelişim ile akıllı yapıların potansiyeli arttığından dolayı bu yapılar geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Akıllı malzemeler, çevresel değişikliklere kendiliğinden cevap verecek şekilde adapte olan malzemelerdir. Yaygın olarak kullanılan akıllı malzemeler arasında; elektrik alana maruz kaldığında deforme olan *elektrostriktif malzemeler* (Elektriksel büzülme gösteren malzemeler olup çabuk tepki vermelerine rağmen çok yüksek voltaja ihtiyaç duyarlar), manyetik alana maruz kaldığında şekil değiştiren *magnetostriktif malzemeler*, elektrik alana maruz kaldığında akışkan özelliği değişen *electrorheological* sıvılar, manyetik alana maruz kaldığında akışkan özelliği değişen *magnetorheological* sıvılar, *şekil hafızalı* alaşımlar ve *piezoelektrik malzemeler* sayılabilir (Zabihollah, A., 2007). Bu tez çalışmasında, piezoelektrik malzemeler üzerinde çalışıldığından dolayı diğer akıllı malzemeler ile ilgili bilgi verilmemiştir. Piezoelektrik malzemelerin sahip oldukları hızlı cevap verme ve düşük enerji kullanma gibi özellikleri, bu malzemelerin özellikle eyleyici ve algılayıcı üretiminde sıkça kullanılmasına neden olmuştur. En basit haliyle bir piezoelektrik algılayıcı üretebilmek için, bir elektrik potansiyel farkı piezoelektrik malzemeye uygulandığında birim uzama ortaya çıkması yeterli olmaktadır. Aynı şekilde, eğer piezoelektrik malzeme bir deformasyona maruz kaldıysa, elektrik potansiyel farkı ortaya çıkar ve bir algılayıcı elde edilir. Piezoelektrik eyleyiciler ve algılayıcılar, başta havacılık ve uydu gibi uzay sistemlerinde, titreşim indirgeyici sistemlerde, akustik sönümleme sistemlerinde ve yapısal sağlığı izleme sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Genel olarak bu malzemeler; doğal piezoelektrik malzemeler (kuartz, rochelle (billur) tuzu vb.), piezoelektrik seramik malzemeler (kurşun-zirkonat-titanat, baryum titanat, kurşun titanat, vb.), polimer piezoelektrik malzemeler (naylon, vinilidin florür, trifloretilen, tetrafloretlen vb.) ve kompozit piezoelektrik malzemeler olmak üzere dört genel başlık altında toplanabilir. Günümüzde en sık kullanılan piezoelektrik malzemelerin başında Kurşun Zirkonat Titanat Piezoseramik (PZT, Piezoceramic of Lead Zirconate

Titanate) ile Poliviniliden Florid Piezopolimer (PVDF, Piezopolymers of Polyvinylidene Fluorids) gelmektedir.

Piezoelektrik malzemeler, lineer davranış sergilerler. Bu özellikleri sebebiyle, dinamik problemlerde avantaj sağlar. Sıcaklık hassasiyetinin düşük olması sebebiyle, kontrol sistemi tasarımları için önem kazanmıştır. Piezoelektrik kaplamaların hem direk, hem de ters piezoelektrik etki özellikleri, bunların başka bir sisteme ihtiyaç kalmaksızın algılayıcı ve eyleyici olarak kullanımlarına olanak sağlar. Günümüzde karmaşık geometrilere uygun, yüzeye yapıştırılabilen ince örtüler halinde piezoelektrik malzemeler mevcuttur.

3.3. Piezoelektrik Bünye Denklemleri

Piezoelektrik malzemelerin lineer sınırlar içinde kaldığı kabulüne göre, piezoelektrik dönüştürücüler düşük elektrik alanında ve düşük mekanik gerilmeler altındadır. Piezoelektrik bünye denklemleri elektro-mekanik özelliği tanımlar. Dönüştürücüdeki toplam birim uzamanın, mekanik gerilme sebebiyle oluşan mekanik birim uzama ile uygulanan voltaj sebebiyle oluşan eyleyicideki birim uzamanın toplamına eşit olması kabulüne dayanır (Moheimani, S. O. R., 2006).

Piezoelektrik etki, **P** (Polarizasyon) kutuplaşma vektörü ile tanımlanır. **P**, birim hacimdeki elektrik momenti veya birim alandaki kutuplaşma yüküdür. Yukarıda Şekil 2.2’de koordinat isimlendirmesi, kutuplaşma vektörü ve bünye denklemlerinde kullanılan indis açıklamaları görülmektedir. Buna göre Lineer piezoelektrik malzemenin elektromekanik denklemleri şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= s_{ij}^E \sigma_j + d_{mi} E_m & i, j &= 1, 2, 3, \dots, 6 \\ D_m &= d_{mi} \sigma_i + \kappa_{ik} E_k & m, n &= 1, 2, 3\end{aligned}\tag{2.1}$$

ε = Birim uzama miktarı (Mekaniksel Strain (m/m))

σ = Gerilme vektörü (Mekaniksel Stress (N/m²))

κ = Elektriksel geçirgenlik (Dielektrik Geçirgenlik Tensörü (F/m))

E = Uygulanan Elektrik alan vektörü (V/m veya N/C)

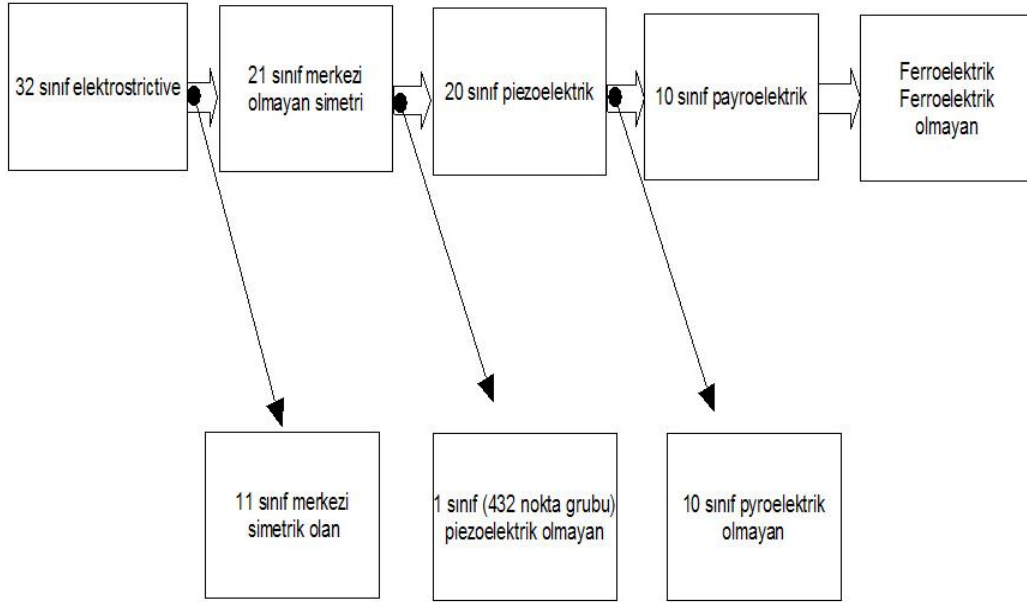
D = Elektrik alan yer değiştirme vektörü (Elektrik akı yoğunluğu (C/m²))

d = Piezoelektrik sabitler matrisi (C/N veya m/V)

s = Stiffness katsayıları matrisi (m^2/N)

3.4. Kristal Simetrisi

Piezoelektriklerin kristalimsi materyalleri merkezi simetrik olmayan materyaller kısmına dahildir. Herhangi bir kristal sahip olduğu simetri elemanlarına göre bilinen 32 kristal sınıfından (veya 32 nokta grubundan) birine aittir. Bu 32 kristal sınıfından 11'i bir simetri merkezine sahiptir ve *simetri merkezli (centrosymmetric) kristal* olarak adlandırılırlar. Simetri merkezine sahip olan bir kristal polar özellik gösteremez. Bunun nedeni simetri merkezine sahip olduğu durumda ters yönde de bir polarizasyon meydana geleceğinden dolayı net polarizasyon sıfır olacaktır ve bu yüzden polar özellik gösteremeyecektir. Geri kalan 21 kristal sınıfı bir simetri merkezine sahip değildir ve *simetri merkezi olmayan (non-centrosymmetric) kristaller* olarak adlandırılırlar. 21 merkezi olmayan simetrik noktası grubundan 20'si piezoelektriktir, yani mekaniksel bir zora maruz kaldığında elektrik üreten veya elektrik alanına maruz kaldığında da şekil değiştirebilen malzemelerdir. Simetri merkezinin yokluğu bu sınıflardaki kristallerin 1 veya daha fazla polar eksene sahip olmalarını mümkün kılar. Bu 21 sınıftan biri hariç tamamı piezoelektrik özellik sergiler. Bu kübik sınıftaki **432** nokta grubudur. **432** nokta grubunun bir simetri merkezi olmamasına rağmen sahip olduğu diğer simetri elemanları piezoelektrik aktiviteyi engeller. Bunun en önemli nedeni ise O simetri grubuna dahil olması ve çok fazla simetrik özellik sergilemesidir. Piezoelektrik sınıfı olarak nitelendirilen bu sınıfın 10 tanesi bir polar eksene sahiptir. Bu gruba dahil olan kristaller polar kristal olarak adlandırılırlar. Çünkü kendiliğinden polarizasyon özellikleri vardır.



Şekil 2.3. 32 Nokta grubunun şematik olarak sınıflandırılması.

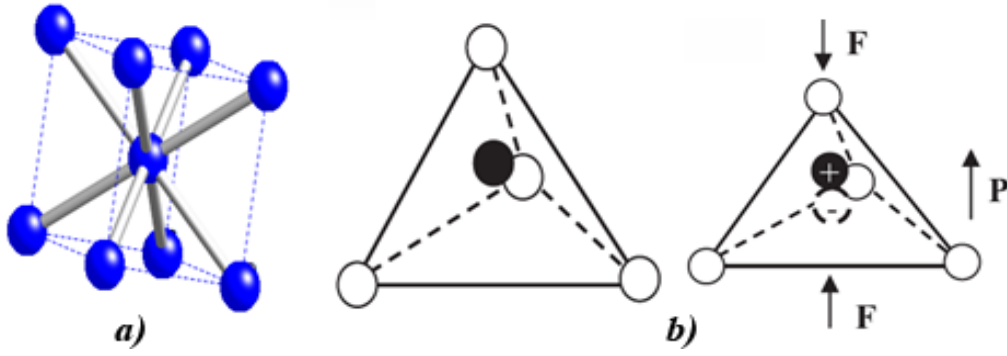
Genellikle bu kendiliğinden polarizasyon kristalin yüzeyindeki yükler ile gözlenemez. Çünkü bu yükler dış veya iç iletkenlikle telafi edilirler. Ancak kendiliğinden polarizasyonun değeri sıcaklığa bağlıdır ve kristalin sıcaklığı değiştirildiğinde polarizasyonda da bir değişim olur. Böylece kristalin polar eksene dik yüzeylerinde elektrik yükleri gözlenebilir. Bu pyroelektrik etki olarak bilinir. Yani bir sıcaklığa maruz kaldığında elektrik üretebilen malzemelerdir. Dolayısıyla polar eksene sahip 10 sınıflık polar grup pyroelektrik sınıf olarak adlandırılır.

Bunlardan 10 tanesi piroelektrik (pyroelektrik) olduğunu söyledik. Pyroelektrik materyaller sıcaklığa bağlı olan ve kendiliğinden polarizasyon özelliği gösterebilen materyallerdir. Yani bir sıcaklığa maruz kaldığında elektrik üretebilen malzemelerdir. Bunların bir alt grubu, yönü bir dış elektrik alan ile değiştirilebilen kendiliğinden elektriksel polarizasyona sahip olan ferroelektrik materyallerdir. Pyroelektrik materyallere dahil olan ve kendiliğinden polarizasyon yönleri elektrik alanla değiştirilebilen bu malzemelerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Böylece şu şekilde bir genelleme yapılabilir; Bütün pyroelektrik kristaller aynı zamanda piezoelektriktirler fakat tüm piezoelektrik kristaller pyroelektrik değildir. Aynı şekilde tüm ferroelektrik materyaller pyroelektriktir fakat tüm pyroelektrik materyaller ferroelektrik değildir.

Çizelge 2.1. 32 Nokta Grubu

		Simetri Merkezi olan	Simetri merkezi olmayan	
Kristal sınıfı			Polar	Polar olmayan
2-eksenli	Triklinik	$\bar{1}$	1	
	Monoklinik	2/m	2, m	
	Ortorombik	mmm	mm2	222
1-eksenli	Tetragonal	4/m, 4/mmm	4, 4mm	$\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 422
	Trigonal	$\bar{3}$, $\bar{3}m$	3, 3m	32
	Altıgen	6/m, 6/mmm	6, 6mm	$\bar{6}$, $\bar{6}m2$, 622
Optik izotropik	Kübik	m3, m3m		432, $\bar{4}3m$, 23

Piezoelektrik malzemelerin büyük çoğunluğu kristal katılar olduğu biliniyor. Bunlar tek kristal ve çok kristal katılar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Tek kristal katılar doğal olarak elde edilebildiği gibi yapay yollarla da elde edilebilir ve her yerde aynı yapı özelliği sergileyen bir kristal türüdür. Çok kristal katı yapılar ise; piezoelektrik özelliği sonradan kazandırılan yapılar olup farklı kristal yapıdaki bölgelerden oluşur ve komşu bölgeler rastgele yönelimlere sahiptir. Bir malzemede piezoelektrik olgunun meydana gelebilmesi için; malzemenin kristal kafes yapısında merkezi simetrik özellik göstermemesi gerekmektedir. Çünkü bunun anlamı kafes yapıyı oluşturan atomik yapılardan, bir eksen boyunca olan atomik yapının diğer eksenleri oluşturan atomik yapıdan farklı olmasıdır. Sonuç olarak, piezoelektrik olgu; kristal kafes yapıdaki iyonların veya dipollerin yer değiştirmeleri sonucu oluşur. Kristal kafesteki iyonların yer değiştirmelerine ise yük çiftlerinin polarizasyonu neden olur ve bunun sonucunda da mekanik deformasyon oluşur.



Şekil 2.4. Simetrik yapılar a) Simetri merkezli, b) Simetri merkezli olmayan.

Direk piezoelektrik etki; piezoelektrik özelliğe sahip olan malzemenin uygulanan kuvvetle orantılı olarak küçük fakat ölçülebilir bir elektrik yükü oluşturma kabiliyetinden meydana gelmektedir. Bunun matematiksel olarak ifade edilmesi aşağıdaki gibidir:

$$\vec{P}_m = d_{mij} \vec{\sigma}_{ij} \quad (2.2)$$

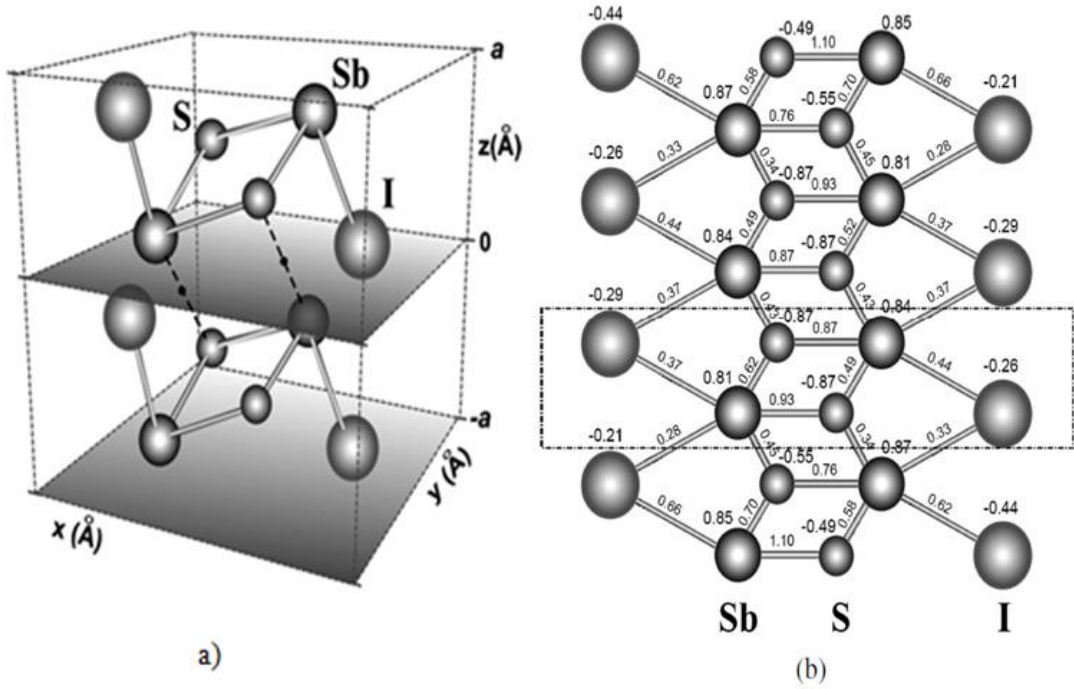
Dolaylı (Ters) piezoelektrik etki; uygulanan elektrik alanının piezoelektrik malzemede deformasyona yol açmasıdır. Yani uygulanan elektrik alanıyla orantılı olarak malzemede şekil değiştirmesine denir. Bu etki genelde eyleyici tasarımlarında uygulanmaktadır. Bunun matematiksel dilde ifade etme şekli aşağıdaki gibidir.

$$\vec{\epsilon}_{ij} = d_{mij} \vec{E}_m \quad (2.3)$$

Doğal olarak elde edilemeyen, genellikle ticari amaçlarla üretilmek istenen piezoelektrik malzemelerin üretimi istenen yönde piezoelektrik özellik oluşturmak için malzeme yüksek şiddette elektrik alanına maruz bırakılırken malzemeye yüksek sıcaklık uygulanmasını gerektirir. Bu işleme *kutuplama* adı verilmektedir. Ancak kutuplama işlemi bittiğinde piezoelektrik malzeme, piezoelektrik özellik göstermez. Bu duruma neden olan ise malzemedeki dipollerin gelişi güzel dağılmasıdır. Kutuplama eksenine doğrultusunda bir voltaj uygulanmasının üzerine dipoller tekrar yönlendirilebilir. Dipollerin bu yeni yönelimleri malzemenin sahip olduğu piezoelektrik özelliği gösterip, şeklinde bir değişiklik oluşmasına neden olmaktadır.

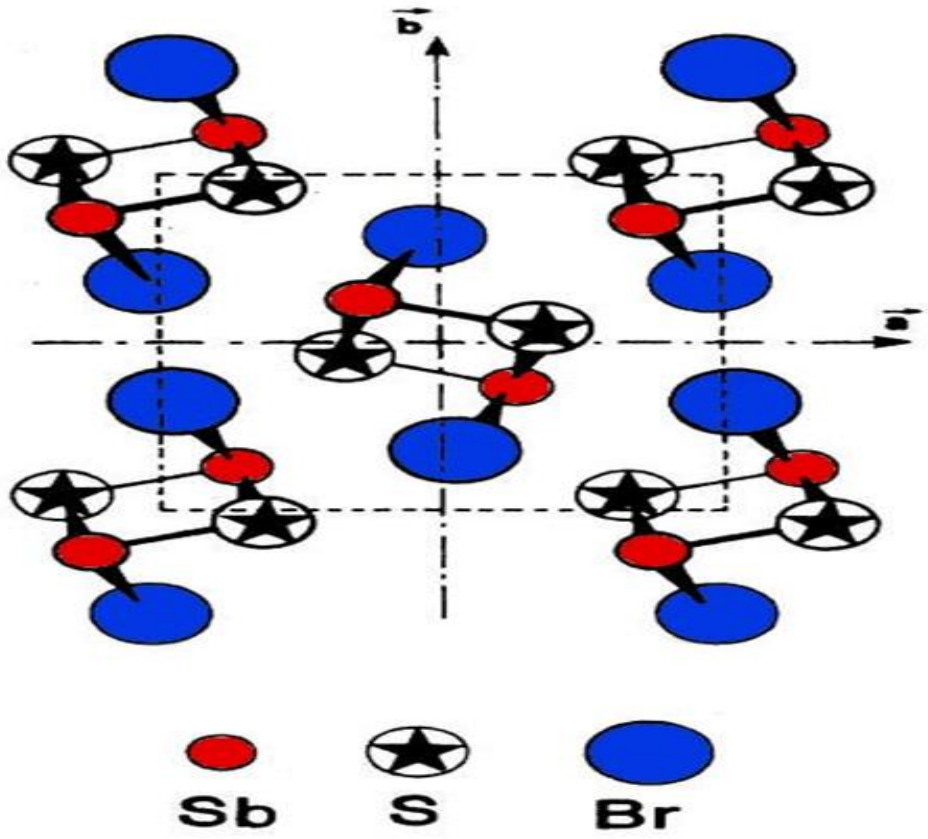
3.5. Bazı $A^5B^6C^7$ Tip Kristallerin Kristal Yapısı

V-VI-VII tip bileşiklerinin (V= Sb, Bi; VI= S, Se, Te; VII= Cl, Br, I) varlığı yüzyılı aşkın bir süredir bilinmektedir. Ancak bu bileşiklere olan yoğun ilgi Dönges (1950) tarafından yapılan çalışmalarla başladı. Dönges bu çalışmalarında bu üçlü bileşiklerin temel kristal yapılarını belirledi. Bunun ardından Nitsche ve Merz (1960) bu materyallerin tek kristallerini büyüttüler ve kompozisyonlarının fonksiyonu olarak fotoelektrik özelliklerini incelediler. Bu kristaller oldukça yüksek anizotropik özellikler sergilemekteydi ve 500-800 nm aralığında bir maksimum foto - akım gözleniyordu. SbSI kristalinin birim hücresinde 4 SbSI molekülü (12 atom) vardır. Ayrıca bu kristaller arasında optik duyarlılığı en yüksek olan antimony sulphoiodide (SbSI) ve antimony sulphobromide (SbSBr) idi. Fatuzzo ve ark (1962) tarafından SbSI'nin aynı zamanda ferroelektrik olduğunun belirlenmesiyle bu tür bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırdı. Daha sonraları bu bileşikler serisinin diğer elemanlarının da ferroelektrik olduğu belirlendi. Bu üçlü bileşik grubundan olan SbSI'nin ferroelektrik Curie sıcaklığı oda sıcaklığı civarındadır (275K veya yaklaşık 22 °C) (Akkuş, H., 2007). SbSI, bu yarıiletkenimiz ortorombik bir singoni yapısında olup D_{2h}^{16} (**Pnam**) uzay grubuna dahil ve **mmm** nokta grubundadır. T_c değeri 295K yani 22 °C olup bu değer üstünde paraelektrik özellik gösterirken, bu değer altında da ferroelektrik özellik göstermektedir. T değeri 305K olduğunda paraelektrik faza geçip C_{2h}^2 kristal simetrisine sahip olmaktadır. SbSI 22 °C de birinci tür faz geçişi yaparak ferroelektrik faza geçer. SbSI kristali ferroelektrik yapıda iken **mm2** nokta grubuna dahil olup C_{2v}^9 uzay grubundadır. Yani $T_c > T$ durumunda ferroelektrik oluyor. SbSI -40 °C yapısal bir faz geçişi daha yaparak kristal simetrisini değiştirir. Monoklinik yapıya geçen bu malzememiz **mm2** nokta grubunda 2 nokta grubuna ve C_{2v}^9 uzay grubundan C_2^2 uzay grubuna geçer (Fridkin, 1980). 295K değerinin altında iken de ferroelektrik özellik göstererek C_{2v}^2 (**Pna2**) kristal simetrisine sahip olmaktadır. 305K' lik değerde paraelektrik fazda olan SbSI'nin örgü parametresi şu; **a** = 8,52°A, **b** = 10,13°A, **c** = 4,10°A değerlere sahiptir.



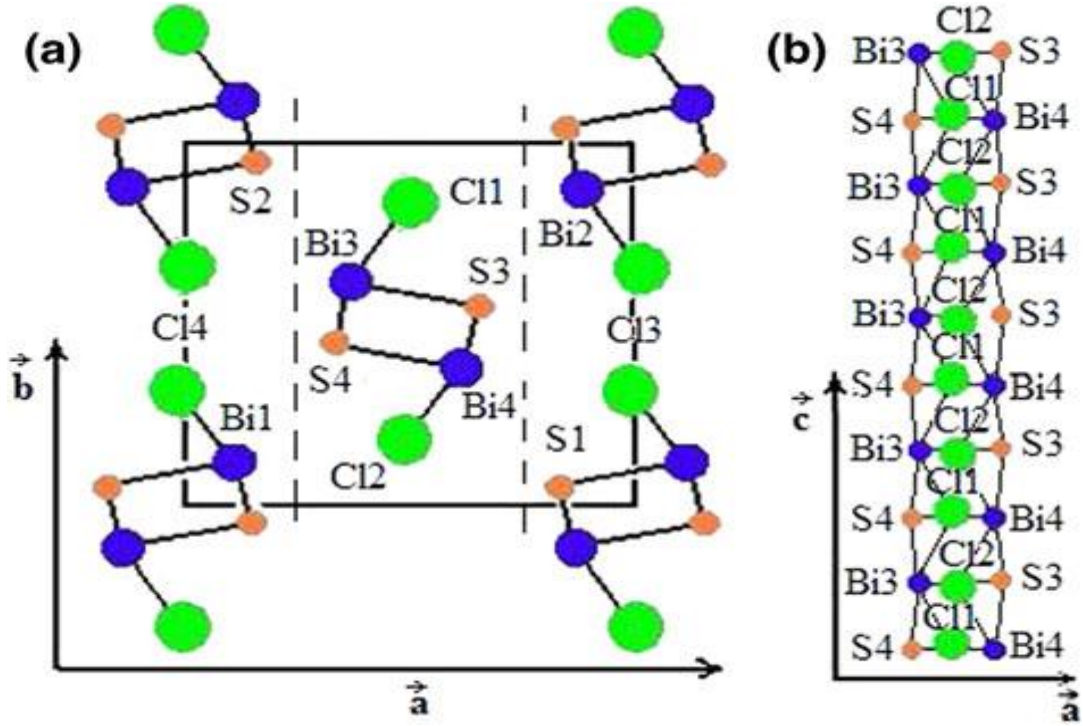
Şekil 2.5. SbSI kristalinin yapısı a) SbSI kristalinin birim hücresi, b) SbSI molekülünün iki boyutlu sistemdeki bağ yapısı (Lazauskas, V., 2006).

$A^5B^6C^7$ tip kristalleri paraelektrik fazda ortorombik yapıya sahiptir. Birim hücrelerinde dört tane molekül (12 tane atom) vardır. İki boyutlu sistemde yani **a – b** düzleminde de beş tane birim hücre görülmektedir. Bunlardan biri olan SbSBr kristali yüksek anizotropik yapıya sahip olup düşük sıcaklıklarda faz geçişine sahiptir ($T_c = 22,8K$). **mmm** nokta grubunda olup **Pnam** (D_{2h}^{16}) uzay grubuna dahildir. Paraelektrik fazdaki sıcaklık değeri ferroelektrik sıcaklık değerinden büyüktür. Ortorombik yapıda olan bu üçlü bileşiklerimizin kristal yapıları benzer olup bazı özelliklerinde farklılık göstermektedirler. Bu kristalin örgü parametrelerinin değeri **a** = $8.26^\circ A$, **b** = $9.79^\circ A$, **c** = $3.97^\circ A$ şeklindedir. Faz geçiş sıcaklık değeri 22K ile 90K arasında olduğu vurgulanmaktadır. Her iki fazda da birim hücresinde dört tane molekül bulunmaktadır. SbSBr' un yapısı SbSI kristalininkine benzediği gibi birçok özelliği de benzerdir. Ferroelektrik faza 11K değerinde geçerken bunun üstündeki sıcaklık değerlerinde örneğin 294K gibi bir sıcaklık değerinde de malzeme özellik değiştirerek paraelektrik faza geçiş yaparak **mm2** nokta grubuna ve **Pna2₁** uzay grubuna geçiş yapar. SbSBr kristalinin yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.6. c eksenine dik SbSBr kristalinin yapısı.

BiSbCl kristali **Pnma** uzay grubunun ortorombik yapısına sahiptir. Bir birim hücrelerinde altı tane atom vardır. Bu atomların iki tanesi Bi, iki tanesi S ve diğer iki tanesi de Cl atomuna aittir. Bu kristal de birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarına sahiptir.



Şekil 2.7. a) a–b düzlemi boyunca BiSCl’ in kristal yapısı, b) a–c düzlemi boyunca BiSCl’ nin çift bağılı yapısı (Audzjonis, A., 2010).

Ortorombik bir kristal sistemde i ($i = 1, 2, 3, 4$) atomun konumunu ve j ($j = V, VI$ veya VII) atomun türünü temsil etmek üzere; yer değiştirme vektörü şu şekilde yazılabilir:

$$\vec{R}_i^{(j)} = \vec{R}_0 + \vec{r}_i^{(j)} \quad (2.4)$$

Burada $\vec{R}_0$ vektörü kristal sistemde birim hücrenin dönüşüm vektörü, $\vec{r}_i^{(j)}$ ise kristal sistemde ilkel olmayan dönüşüm vektörünü temsil etmektedir (Audzjonis A., 2010). Bu da aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\vec{r}_i^{(j)} = u_i^{(j)} \vec{a}_1 + v_i^{(j)} \vec{a}_2 + \lambda_i^{(j)} \vec{a}_3 \quad (2.5)$$

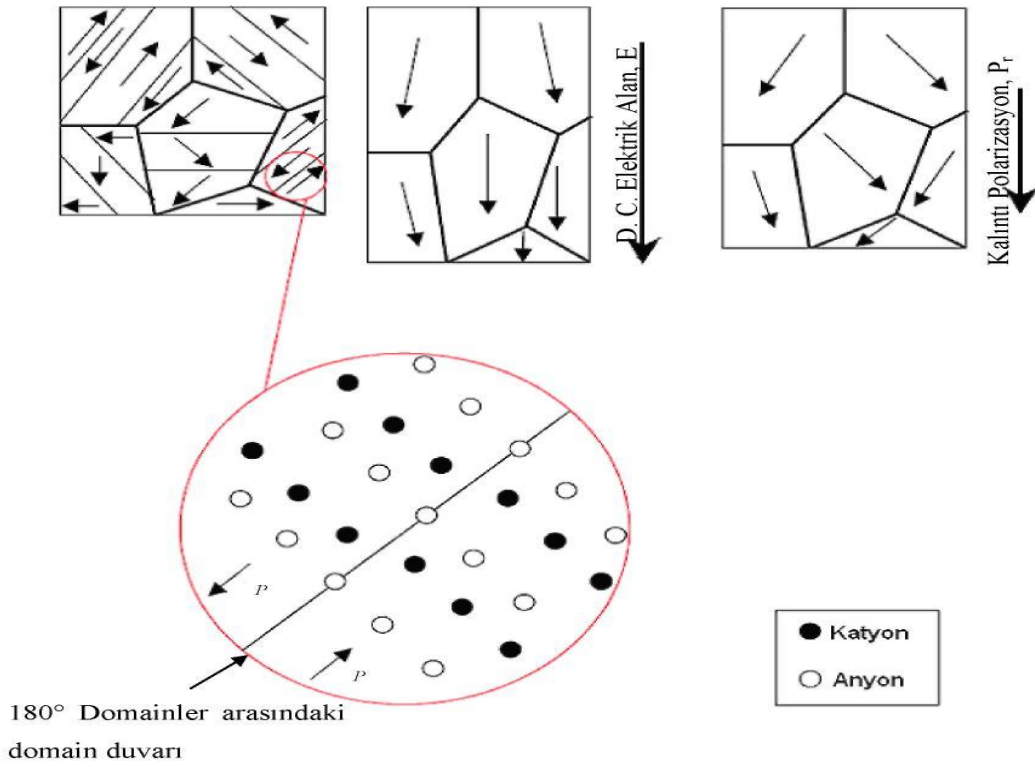
Bu denklemde yer alan örgü parametrelerinin katsayıları Wyckoff pozisyonların özel durumundan elde edilmektedir. Bu özel durum için kullanılan form şu şekildedir;

$$\begin{aligned}
(u_i^{(j)}, v_i^{(j)}, \lambda_i^{(j)}) &= (x_j, y_j, z_j), (-x_j, -y_j, z_j + \frac{1}{2}), \\
(-x_j + \frac{1}{2}, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2}), (x_j + \frac{1}{2}, -y_j + \frac{1}{2}, z_j)
\end{aligned} \tag{2.6}$$

3.6. Ferroelektrik Malzemelerde Histerisis Davranışı

Yarıiletkenler fiziği açısından bakıldığında ferroelektrik yarıiletkenler çokta uygun malzemeler değildir. Çünkü yasak bant aralıkları genelde büyüktür ve taşıyıcı mobiliteleri düşüktür. Ancak hem yarıiletken hem de ferroelektrik özelliklere aynı anda sahip olduklarından büyük önem taşımaktadırlar. Ferroelektrik özellik taşıdıklarından faz geçişi sergilerler. Bu malzemelerde özellikle faz geçiş sıcaklığı civarında elektron sisteminin serbest enerjisinin, örgü serbest enerjisine yaptığı katkı yeni fiziksel fenomenlere yol açar (Fridkin, V. M., 1980).

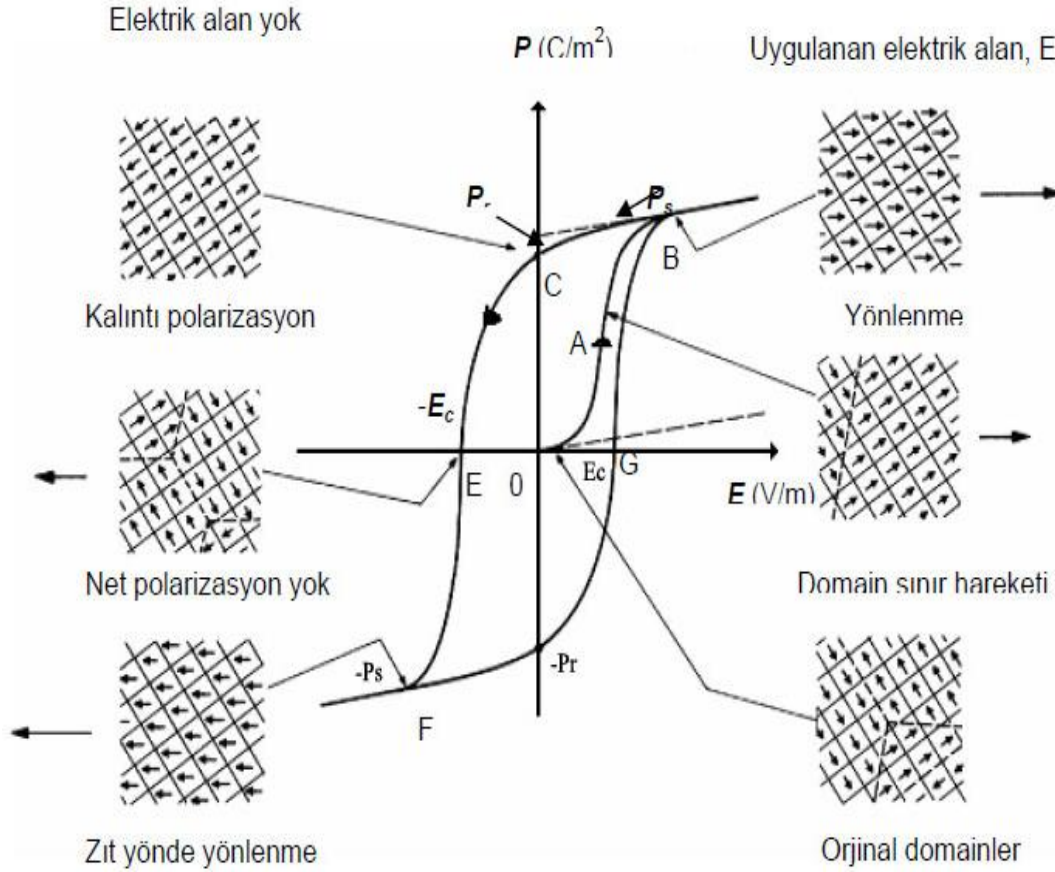
Çok kristalli ferroelektrik seramik malzemeler domain duvarları ile birbirlerinden ayrılmış domainlere sahiptirler. Bir domain birim hücreler grubudur ve tek kristallerde olduğu gibi bir domain aynı kendiliğinden polarizasyon yönünü paylaşır. Komşu domainlerdeki polarizasyon doğrultuları arasındaki açığa dayanarak, domain duvarları iki gruba ayrılır. 180° duvarları olan birbirine zıt polarizasyon vektörlerine sahip domainleri birbirinden ayırır. 180° olmayan ikinci grup domainler ise duvarları mevcut olan domainleri (tetragonal simetri için 90° ve rombohedral simetri için $71^\circ/109^\circ$) birbirinden ayırır (Jaffe B., 1971). Bunu şekil 2.6'da net bir şekilde gözlemleyebiliriz.



Şekil 2.8. Ferroelektrik domainler ve elektrik alan altındaki davranışları.

Piezoelektriklerin ferroelastik veya ferroelektrik özellikler göstermesi dolayısıyla hem elektrik alan uygulaması hem de kritik değerin üzerindeki mekanik kuvvet domainlerin polarizasyon doğrultularını yeniden yönlendirebilir. Bu etki domain dönüşümü veya domain duvar hareketi olarak adlandırılır. Elektrik alanın sebep olduğu domain dönüşümü ferroelektrik dönme olarak adlandırılır ve bu durumda hem 180° hem de 180° olmayan yönlendirmeleri meydana getirebilir. Ferroelastik davranışta ise yeterli büyüklükteki mekanik gerilim sadece 180° olmayan domainlerin dönmesine sebep olur. Domain yapısı dış elektrik alanın uygulanması ile yeniden yapılandırılabilir. Domainleri belli bir yönde yönlendirmek için sisteme elektrik alanı uygulama işlemine Kutuplama (Poling) denir. Elektrik alan ile domainlerin sahip olduğu kendiliğinden polarizasyonun yönü uygulanan elektrik alanın yönüne paralel olacak şekilde simetrisinin müsaade ettiği yönlerde yeniden yönlendirilir. Elektrik alanı ortadan kaldırıldığında ise bazı domainler eski durumlarına geri dönerler. Eski hallerine dönmeyen domainlerin oluşturduğu polarizasyona ise *Kalıntı (remanent) polarizasyon* (P_r) denir. Histeresis döngüsü ferroelektrik malzemenin elektrik davranışını karakterize etmede kullanılan önemli bir

karakterizasyon metodudur (Efe, C., 2007). Elektrik alana karşı polarizasyon grafiği olan bu döngüsel davranış ferromanyetik malzemelerdeki manyetik döngüye (manyetik alana karşılık magnetizasyon grafiği) benzemesi dolayısıyla ferroelektrik adını almıştır. Şekil 2.7' de örnek bir histerisis (hysteresis) davranışı gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Ferroelektrik Histerisis Döngüsü.

Düşük elektrik alanlarında, polarizasyon ile elektrik alanı arasındaki ilişki doğrusaldır. Elektrik alan şiddetinin artırılması ile elektrik alanın yönünden farklı yönlere sahip domainler elektrik alanın yönüne paralel olmaya çalışırlar. Bu olay sonucunda polarizasyon artar. Polarizasyondaki bu artış tüm domainlerin yönlendirilmesine kadar sürer. B noktasına isabet eden elektrik alan şiddetinde kristaldeki domainlerin çoğu yönlendirilmiştir. Kristal burada doyuma ulaşmıştır. Doyumdan sonra elektrik alan şiddetinin azalmasına bağlı olarak kristalin polarizasyonu da azalmaya başlar (BC eğrisi). Elektrik alanı kaldırıldığında kristalde

bazı domainler eski haline dönerken bazı domainler yönlenmelerini korurlar. Bu yüzden C ile ifade edilen polarizasyonun büyüklüğü *Kalıntı (remanent) Polarizasyon* (P_r) olarak tanımlanır. Elektrik alanın yönü aksi yönde değiştirildiğinde polarizasyon azalacak, işaret değiştirecek ve yine belli bir elektrik alanı değerinde doyuma ulaşacaktır (CEF eğrisi). E veya G büyüklüğü ile tanımlanan elektrik alanı değerine zorlayıcı (*coercive*) *Elektrik Alanı* (E_c) denir. E_c polarizasyon değerini sıfıra getirmek için gerekli elektrik alanının büyüklüğüdür. BCEFGB eğrisine ise *Histerisis Döngüsü* denir (Smolenskii G. A., 1984). *Ferroelektrik malzemeler*, kristal yapısı yüksek elektrik alanı ($\approx 10^6 \text{V/m}$) altında ani olarak kutuplanabilme yeteneğine sahip olan malzemeler olarak tanımlanabilirler. Ferroelektrik malzemeler, piezoelektrik malzemelerin bir türüdür ve piezoelektrik malzemelerde gözlenen kristal yapının yüksek elektrik alanı altında kutuplanabilmesi *ferroelektrik özellik* olarak adlandırılır.

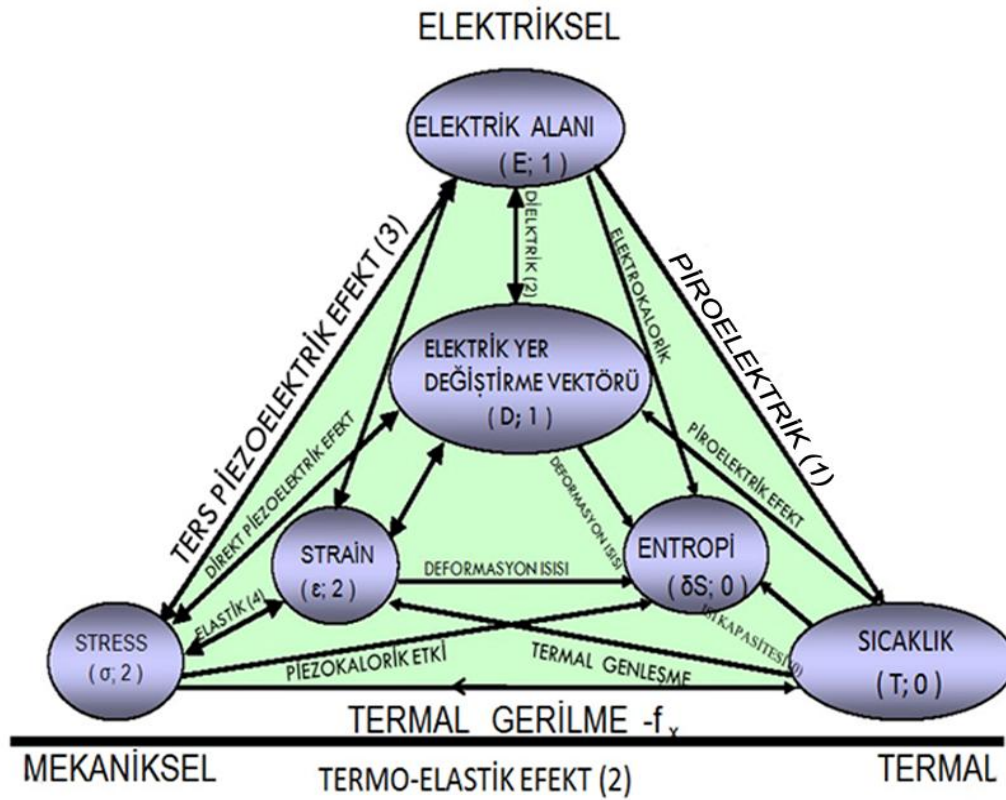
1960'lı yılların başlarında $A^V B^VI C^{VII}$ tür bileşiklerde ferroelektrik özellikler keşfedildi. Bu türe örnek yasak bant aralığı yaklaşık 2eV olan SbSI'dır. Sonraki yıllarda çok sayıda yarıiletken bileşikte de ferroelektrik özellikler keşfedildi. Bu ferroelektrik yarıiletkenler arasında lityum niobat gibi geniş bant aralıklı bileşikler, $A_2^V B_3^{VI}$ tip bileşikler ve $A^{IV} B^{IV}$ gibi dar bantlı bileşikler vardı (Fatuzzo ve ark., 1962; Nitsche ve ark., 1964).

Rochelle (billur) tuzu ferroelektrik kristallerin ilkiydi. Birçok yeni ferroelektrik kristal başarıyla keşfedildi, örneğin KDP ve BaTiO_3 çoğu ferroelektrik kristal kuvvetli olarak payroelektrik ve piezoelektriktir. BaTiO_3 'ün piezoelektrik özelliklerinin keşfedilmesi yeni bir alan ortaya çıkarmıştır. BaTiO_3 yasak bant aralığı yaklaşık 3eV olan geniş bant aralıklı bir yarıiletkendir (Fridkin, V. M., 1980). Bu nedenle BaTiO_3 ilk ferroelektrik yarıiletkendir. Bu keşiften sonra perovskit yapıdaki diğer ferroelektriklerin de yarıiletken özellikleri incelenmeye başlanmıştır.

3.7. Elektrik Mekanik Ve Termal Sistemler Arasındaki Etkileşim

Piezoelektrik, elektriksel ve mekaniksel sistemler arasındaki lineer bir etkileşim olduğu gibi, Payroelektrikler de elektriksel ve ısı sistemler arasında bir lineer etkileşim vardır. Bu etkileşim şekildeki gibi gösterilmiş olup şekilde yer alan

parantezdeki verilerden birincisi prosesin (olayın) sembolünü ve ikincisi de efekti temsil eden tensörün rankını temsil etmektedir. Etkileşimli prosesler gösterildiği gibi elektriksel, mekaniksel ve ısısal gibi iki veya üç sistem arasında mümkündür. Dıştaki üçgende yer alan büyüklükler yoğun değişkenleri, içteki çizgiler daha esnek kendine özgü sistemleri göstermektedir. Bir çizgi her bir göstergiyi kendine özgü değişkenlerle bağlamaktadır. Burada asıl olmayan semboller doğrudan (direkt) etkiyi ve asıl olan semboller ise ters etkiyi göstermektedir. Bu diyagramda gösterilen etkileşimli prosesler herhangi iki sistem arasındaki doğrusal etkileşimlerdir.



Şekil 2.10. Elektrik, mekanik ve termal sistemler arası etkileşimler (Ikeda,1990).

3.8. Piezoelektrik Davranışı Etkileyen Faktörler

Piezoelektrik malzemeler de, diğer malzemeler gibi özelliklerinin belirlediği sınırlar dahilinde belirli çalışma koşulları altında en iyi performansı sergiler. Bir piezoelektrik malzemeyi bu sınırların üzerinde çalışmaya zorlamak veya fark etmeden bu sınırları aşmak, piezoelektrik malzemenin beklenen performansı

vermemesi veya fonksiyonlarını tamamen yitirmesi ile sonuçlanabilir. Bu durum kısmen veya tamamen piezoelektrik malzemenin polarizasyonun ortadan kalkmasına ve buna bağlı olarak zaman içerisinde piezoelektrik malzeme özelliklerini belirleyen piezoelektrik sabitlerdeki değerlerde kayıp oluşmasına neden olabilmektedir. Piezoelektrik bir elemanın birçok özelliği polarizasyondan sonra zamanla logaritmik bir şekilde azalır (Ergun ve ark., 2006).

3.8.1. Yaşlanma

Yaşlanma, zaman içerisinde piezoelektrik malzeme özelliklerinde yaşanan kayıp veya azalma olarak tanımlanabilir. Yaşlanma, normal şartlar altında kullanılan bir piezoelektrik malzemede dahi beklenen bir durumdur. Yaşlanmanın gerçek hızı, malzemenin bileşimine ve elemanı hazırlamak için seçilen imalat yöntemine sıkı sıkıya bağlıdır. Elemanı, mekanik, elektrik ve termal limitlerin üstünde kullanmak malzemenin daha erken yaşlanmasına neden olacaktır.

3.8.2. Mekanik Sınırlamalar

Bir piezoelektrik malzemede, mekanik gerilme seviyeleri bölgelerin yönlenmelerini bozmaya yetecek büyüklükte ise, mekanik gerilme sıralanışını yok edebilir. Bu sıralanışın yok olması, polarizasyon ile kazandırılan piezoelektrik özelliğin kısmen veya tamamen ortadan kalkması anlamına gelmektedir. Piezoelektrik malzemenin mekanik gerilmeye dayanma sınırı malzemeden malzemeye değişmektedir (Günaydın, U., 2007).

3.8.3. Elektriksel Sınırlamalar

Polarize edilmiş piezoelektrik bir malzeme, polarizasyondan sonra polarizasyon doğrultusuna ters yönde güçlü bir elektrik alanına maruz bırakılırsa piezoelektrik malzeme *depolarize* olacaktır. Depolarizasyonun derecesi; malzemenin

maruz kaldığı ters elektrik alanının uygulama süresine, sıcaklığa ve diğer faktörlere bağlıdır. Fakat 200-500 V/mm veya daha büyük elektrik alanları, önemli bir depolarizasyona neden olur. AC akımın depolarizasyon etkisi ise döngünün polarizasyon alanına zıt olduğu her bir yarım çevrimde gerçekleşir (Günaydın, U., 2007).

3.8.4. Isısal Sınırlamalar

Çalışma sıcaklığı arttıkça, piezoelektrik özellikler artan sıcaklığa bağlı olarak azalma gösterir. Eğer bir piezoelektrik malzeme, piezoelektrik malzemeler için kritik sıcaklık değeri olan *Küri sıcaklığına* (T_c) ısıtılacak olursa, malzeme içindeki bölgeler yok olacak ve malzeme depolarize olacaktır. Artık bu noktadan sonra piezoelektrik malzeme oda sıcaklığına veya uygun çalışma sıcaklığına getirilse bile piezoelektrik özellik gösteremeyecektir. Dolayısıyla piezoelektrik malzemelerin çalışma sıcaklıkları Küri sıcaklıklarının altında olmak zorundadır. Piezoelektrik bir eleman için tavsiye edilen en üst kullanma sıcaklığı, Küri sıcaklığının yarısıdır. Tavsiye edilen sıcaklık aralığındaki kullanımlarda, domainlerin dizilimindeki değişimler geri dönüşümlüdür. Ayrıca ani sıcaklık dalgalanmaları, piezoelektrik bir elemanı depolarize edebilecek nispete yüksek voltajlar üretebilir (Günaydın, U., 2007). Sonuç olarak, piezoelektrik bir malzemenin piezo özelliklerini ifade eden değerler belli süreler için geçerlidirler. Bundan dolayı piezoelektrik malzeme seçimi, çalışma koşulları göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Malzemenin çalışma koşulları altında bozulma veya değişime uğrama süresi ne kadar uzun ise malzeme o kadar kararlıdır denilebilir.

3.9. Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları

Günümüzde piezoelektrik teknolojinin kullanıldığı başlıca uygulamalar arasında, otomobil hava yastığı, algılayıcı, mikrofon, Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler ve Mekatronik (Ultrasonik motor uygulamaları) sayılabilir. Ayrıca piezoelektrik malzemeler, katmanlı kompozit yapılarda şekil kontrolü, dalga üretici, çatlak tespiti gibi uygulamalarda, akıllı malzemeler olarak kullanılmaktadır. Piezoelektriklerin kullanım alanlarından bir tanesi ise ayakkabıyla (veya sırt çantasıyla) elektrik üretiminin sağlanmasıdır. Bu alanda kullanılmasının amacı ise yürüme esnasında oluşan ağırlık transferinden kullanılabilen enerjileri toplamaktır. Bunların dışında yine titreşim kontrolünde olduğu gibi kontrol amaçlı uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kontrol edilmek istenen şey kullanıldığı parçada oluşan yer değiştirme miktarı ya da ses-görüntü kontrolü (Su altı görüntüleme, dinleme ve haberleşme) olabilir. Nano yapılarda da kullanılabilen bu akıllı malzemeler; yazıcılarda mürekkep tasarrufu veya arabalarda akar-yakıt püskürtme işleminin denetlenmesinde de kullanılabilir. Aynı şekilde tekstil alanında da 0,001nm’lik yerden iğneyi geçirmek için de kullanılabilir. Tıp alanında ise Tıbbi ultrason (teşhis ve tedavi) ve ultrasonik yıkama banyoları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

3.10. Tensörler

Tensörler, skaler ve vektörlerin bir genişletilmiş şeklidir. Tensörel denklemlerle elde edilen fizik yasaları yalın ve her koordinat sisteminde geçerli olup kısaca iki vektörün birbirine olan oranı diyebiliriz. Çünkü iki vektörü çarptığımızda yine bir vektör elde ediyorduk, iki vektörü birbirine böldüğümüzde ise tensörleri elde ediyoruz. Genelde N–Boyutlu uzayda N. dereceden (mertebeden) bir tensör N tane bileşene sahiptir. Örneğin;

$$T_{ij} = \hat{e}_i T \hat{e}_j \quad (2.4)$$

Burada T tensörü i ve j bileşenli iki ranklı bir tensördür. Skalerler ve vektörlerin her ikisi de N. mertebeden tensör olarak adlandırılan daha genel niceliklerin özel

halleridir. Bir N. mertebeden tensör verilen herhangi bir 3–boyutlu sistemde tensör bileşenleri 3^n ile tayin edilir. Eğer iki boyutlu bir sistem olursa 2^n ile tayin edilecektir. Bu şekilde boyuta bağlı olduğundan; $(Boyut)^{rank} = \text{eleman sayısı}$ şeklinde genel bir formülle ifade edebiliriz. Burada yer alan rank ifadesini mertebe veya derece olarak da nitelendirebiliriz. Şimdi de bu genelleştirilmiş formülümüze bağlı olarak skalerleri, vektörleri, iki ve daha üst dereceli tensörleri ele alalım.

Skaler için; $3^0=1$ bileşene sahip olan bu tür tensörlere Sıfırıncı Mertebeden Tensörler denir. Ayrıca bu tür tensörler (skalerler) ancak aynı fiziksel boyuta sahip oldukları durumlarda birbirleriyle karşılaştırılabilirler. Bu tür tensörler genelde ρ_0 gibi indisler ile gösterilip sıfır ranklı tensörler olarak da adlandırılırlar.

Vektörler için; $3^1=3$ bileşene sahip olan bu tür tensörlere Birinci Mertebeden Tensörler denir. Ayrıca 3 tane skaler bileşenden meydana gelip bir ranklı tensörler şeklinde de anılırlar. Bu tür tensörleri ve bileşenleri şu şekilde gösterebiliriz;

$$\vec{E} = \hat{i}E_1 + \hat{j}E_2 + \hat{k}E_3 = \hat{i}E_x + \hat{j}E_y + \hat{k}E_z \quad (2.5)$$

İki Ranklı Tensörler için; $3^2=9$ bileşene sahip olan bu tensörlere İkinci Mertebeden Tensörler veya *iki ranklı tensörler* denir. Ayrıca bu tür tensörler vektör ve skaler gibi düşük dereceli tensörlerden sonra en basit tensörler olarak bilinmektedirler. A_{ij} şeklinde gösterilmektedir.

Üç Ranklı Tensör için; $3^3=27$ bileşene sahip olan tensörlere ise Üçüncü Mertebeden Tensörler veya *Üç Ranklı Tensörler* denir. A_{ijk} şeklinde gösterilmek üzere üst mertebeleri de sırasıyla; A_{ijkl} , A_{ijklm} , ...vs. şeklinde gösterilmektedirler. Bir tensörün tensör olabilmesi için dört tane şartı sağlaması gerekir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz; *Büyüklik, Yön, Uygulama Düzlemi ve Uygulama Yönü'dür.*

3.10.1. Tensörlerde Dört İşlem

Bir tensörün toplanıp çıkarılabilmesi için tensörlerin hem aynı mertebeden hem de aynı yapıda olmaları gerekir. Bunu aşağıdaki gibi örneklendirebiliriz;

$$T_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij} \quad \text{veya} \quad T^{kl}_{...m} = A^{kl}_{...m} \pm B^{kl}_{...m} \quad (2.6)$$

Aynı şekilde çarpma işlemini de aşağıdaki gibi gösterebiliriz;

$$T_{ijkl} = A_{ij} \times B_{kl} \quad (2.7)$$

Görüldüğü gibi iki veya daha fazla tensörün çarpımı da bir tensördür. Bu elde edilen tensörün bileşenleri çarpanlarının bileşenlerinin çarpımı olup aşıkarak tensör çarpımının mertebesi çarpanlarının mertebeleri toplamına eşittir. Yukarıda da görüldüğü gibi ikinci mertebeden (iki ranklı) iki tensörün çarpımları dördüncü mertebeden bir tensörü bize veriyor. Ayrıca tensörlerin çarpma işlemine göre değişme özelliğinin olmadığını görmek çok kolaydır.

$$T_{ijkl} = A_{ij} \times B_{kl} \neq T_{klij} = A_{kl} \times B_{ij} \quad (2.8)$$

Keyfi mertebeli tensörler çarpılabilirler ama kesinlikle toplanamazlar bunu yukarıda net bir şekilde görebiliyoruz.

Tensörlerin simetrik ve antisimetrik özelliklerini de şu şekilde ele alabiliriz. Bir tensör verilen herhangi bir koordinat sisteminde simetrik veya antisimetrik ise, diğer bütün koordinat sistemlerinde de simetrik veya antisimetriktir. Eğer $A_{ijk\dots} = -A_{jik\dots}$ ise o zaman $A_{ijk\dots}$ tensörünün i ve j indislerine göre *antisimetrik* olduğu söylenir. Aynı şekilde $B_{ijk\dots} = B_{jik\dots}$ ise o zaman $B_{ijk\dots}$ tensörünün i ve j indislerine göre *simetrik* olduğu söylenir. Tensörlerde simetriklik ve antisimetrikliği matris şeklinde gösterebiliriz.

$$[A_{ij}] = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$B_{kl} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ -B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ -B_{13} & -B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & B_{12} & B_{13} \\ -B_{12} & 0 & B_{23} \\ -B_{13} & -B_{23} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

$[A_{ij}]$ matrisinde simetriklik özelliğinden dolayı $3^2=9$ bileşene sahip olan tensörümüzün 3 bileşeni simetrik olmasından dolayı 6 tane bağımsız bileşene indirgenir. Aynı şekilde B_{kl} matrisinde de $3^2=9$ bileşenli iken antisimetriklik özelliğinden dolayı üç elemanı sıfır olurken diğer üç elemanları da antisimetrik olarak birbirine eşit olduğundan bağımsız eleman sayısı 3 tane olmaktadır. Şimdi esas köşegen elemanlarının niçin sıfır olduğunu ele alalım.

$$\begin{aligned}
B_{ij} &= -B_{ji} \quad (i = j \text{ olduğundan dolayı}) \\
B_{ii} &= -B_{ii} \\
2B_{ii} &= 0 \\
B_{ii} &= 0 \\
B_{11} &= B_{22} = B_{33} = 0
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Çok sık olarak kullandığımız tensörlerden Elektrik Alanın ve Magnetik Alanın vektörleri ne tür vektör oldukları şu şekilde ifade edilebilir. İki tür vektör vardır; bunlar *gerçek* vektör ile *eksenel* vektörlerdir. *Eksenel vektör* iki tane vektörün vektörel olarak çarpılması sonucu elde edilen vektörlere denir. *Gerçek vektör* ise yapısı gereği polar olan yani kutuplanmış olan vektörlere denir (Nye, J. F., 1957). Bu durumda termal bir nicelik olan ΔT bir skaler iken Elektrik alanı ($\vec{E}$) ve Elektrik yer değiştirme vektörleri ($\vec{D}$) gerçek vektör olup, Manyetik alan ($\vec{M}$) ve Manyetik indüksiyon ($\vec{B}$) vektörleri eksenel vektörlerdir.

3.10.2. Tensörlerde Matris Gösterimi Ve İndislerin İndirgenmesi

Notasyonları basite indirmek için elastik bükülme ve piezoelektrik katsayı tensörleri verilen Voight Gösterimini takiben matris veya indirgenmiş notasyon şeklinde yazabiliriz. Literatürde çoğu zaman stres ve strain bileşenleri için 1’den 3’e kadar değişen indis çiftlerinin yerine 1’den 6’ya kadar değişen tek indis notasyonu kullanılmaktadır. Bu indirgeme işlemi; $\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_k$ ’ya dönüştürür. Burada yer alan iki ranklı stress (σ_{ij}) katsayısında birinci indis kuvvetin uygulandığı düzlemin (alanın) normalinin yönünü gösterirken, ikinci indis kuvvetin düzleme uygulama yönünü göstermektedir. Bu indis indirgeme işlemleri iki ranklılarda (mertebelilerde) işe yaramasa da ikinin üzerindeki ranklılarda çok etkili olmaktadır. Bu indis indirgeme işlemini iki ve üstü mertebelilerde kullanabildiğimiz için strain (deformasyon), stress, piezoelektrik sabiti, ... gibi notasyonlara da uygulayarak işlemleri kolaylaştırıyoruz. Zira bu indirgeme işlemleri sonucu kesme veya gerilme bileşenlerine bazı katsayılar gelmektedir.

Tensör Notasyonu (Gösterimi) : 11 22 33 23 veya 32 13 veya 31 12 veya 21

Matris Notasyonu (Gösterimi) : 1 2 3 4 5 6

Aynı işlemi üç ranklı bir tensör olan piezoelektrik sabiti üzerinde de görebiliriz;

Tensör Notasyonu : $d_{311} \quad d_{322} \quad d_{333} \quad d_{223} \quad d_{113} \quad d_{112}$

Matris Notasyonu : $d_{31} \quad d_{32} \quad d_{33} \quad d_{24} \quad d_{15} \quad d_{16}$

Burada $i, j = 1, 2, 3$ değerlerini alırken, $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ değerlerini alabilmektedir. Ayrıca burada $k = 1, 2, 3$ değerlerini aldığı bileşenlere *gerilme bileşenleri*, $k = 4, 5, 6$ değerlerini aldığı bileşenlere ise *Kesme bileşenleri* denir. Gerilme bileşenlerini $\sigma_{11}; \sigma_{22}; \sigma_{33}$ temsili gösterimi ile, Kesme stressinin bileşenlerini ise $\sigma_{12}; \sigma_{21}; \sigma_{31}; \sigma_{13}; \sigma_{32}; \sigma_{23}$ temsili gösterimi ile gösterebiliriz. Notasyonu basite indirgemek için elastik bükülme ve piezoelektrik katsayı tensörleri çizelge 2.2’de verilen Voight gösterimini takiben matris veya indirgenmiş notasyon şeklinde yazılabilir.

Çizelge 2.2. Matris Notasyonlarının Gösterimi (Nye, J. F., 1985)

Tensör gösterimi	Karşılık gelen matris gösterimi
$ii = 11, 22, 33$	$m = 1, 2, 3$ (Gerilme Bileşenleri)
$ij = 23$ veya $32, 13$ veya $31, 12$ veya 21	$m = 4, 5, 6$ (Kesme Bileşenleri)
s_{ijkl}	s_{mn} hem m hem de $n = 1, 2, 3$
$2s_{ijkl}$	s_{mn} , m veya $n = 4, 5, 6$
$4s_{ijkl}$	s_{mn} , hem m hem de $n = 4, 5, 6$
d_{ijk}	d_{im} , $m = 1, 2, 3$
d_{ijk}	$1/2 d_{im}$, $m = 4, 5, 6$
Q_{ijkl}	Q_{mn} , $m = 1, 2, 6, n = 1, 2, 3$
$2Q_{ijkl}$	Q_{mn} , $m = 1, 2, 6, n = 4, 5, 6$

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bazı $A^5B^6C^7$ tip üçlü bileşiklere olan büyük ilgiden dolayı birçok araştırma alanı oluşturulmuştur. Bu araştırma alanlarında bazı hesaplamaların yapılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kullanıldığı bazı araştırma alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz; termal iletkenlik, band yapıları, optik etki, elektro–mekanik etki, fotoiletkenlik, ferroelektrik, ... gibi birçok araştırma alanında bu yöntemler kullanılmaktadır.

4.1. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri kuantum yasalarını temel alarak hesaplamalar yapar. Kuantum mekaniği, molekülün enerji ve ilgili diğer özelliklerinin schrödinger denkleminin çözümünden elde edileceğini ifade eder.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Kristallerin elektronik ve optik özelliklerini incelemek için elektronik band yapılarını buna bağlı olarak da dalga fonksiyonlarını bilmek gerekir. Genel olarak N tane parçacıktan oluşan bir sistemi karakterize eden dalga fonksiyonu; tüm elektronların koordinatları ($\vec{r}_i$), çekirdek koordinatları ($\vec{R}_j$) ve spin (s) olmak üzere pek çok parametrenin fonksiyonu olan kompleks bir ifadedir. Dolayısıyla Schrödinger dalga denklemi;

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Dış alandaki bir kristalin Hamiltoniyen ifadesi; kinetik enerji ile elektronların ve çekirdeğin etkileşme terimlerini içerir. *N elektron ve m iyondan* oluşan bir sistem için hamiltoniyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ie} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{V}_{ext} &= \hat{V}_{ext}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \end{aligned} \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada atomik birimlerde $\hat{V}_{ext}$ tüm parçacıkların dış alandaki enerjileridir. Denklemin açık hali;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^m \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^m \sum_{i \neq j}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.4)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemde ilk terim; elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim; çekirdekler (iyonlar) için kinetik enerji operatörüdür. Sonraki üç terim ise sırasıyla; elektron – elektron, elektron – çekirdek (iyon) ve çekirdek (iyon) – çekirdek (iyon) coulomb etkileşimi olup $\hat{V}_{ext}$ ifadesi eklenmemiştir.

4.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Katı içerisindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını inceleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini tam olarak çözmek mümkün değildir. Yoğunluk fonksiyonu teorisi atomik sistemler için çok cisim probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarının hesaplanmasında çok başarılı bir yöntemdir. DFT'nin amacı; herhangi bir referans dalga fonksiyonu olmaksızın yoğunluğun bir fonksiyoneli cinsinden sistemin enerjisini bulmaktır. DFT' nin ilk çalışmaları Thomas – Fermi modeli ile başlamıştır. Daha sonra Hohenberg – Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn – Sham (Kohn ve Sham, 1965) teoremleri ile geliştirilmiştir. DFT'nin temelini Hohenberg – Kohn ve Kohn – Sham teoremleri oluşturur. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metotları, katıhal fiziği ve malzeme biliminde yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemlerdir. Bunun nedeni, metotların tamamen temel prensiplere dayalı olmasıdır. Bilgisayar hesaplamasında giriş parametreleri olarak atom numarası, atomların atomik pozisyonları ve örgü parametreleri girilmektedir ve hesaplamalar tamamen kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılmaktadır.

Dalga mekaniğine dayanan Hohenberg - Kohn teoremini baz alarak oluşturulan DFT, N elektronlu bir sistemin etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Yani teorem çok elektronlu sistemlerin

taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $\rho(\mathbf{r})$ 'yi temel değişken kabul eder. $\rho(\mathbf{r})$ elektron yük yoğunluğu, uzayda $\mathbf{r}$ noktasında birim hacim başına düşen elektronların sayısı olarak tanımlanır. Kısaca, DFT, temel durumdaki çok parçacıklı problemi, tek parçacık problemine dönüştüren, kuantum çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin başarısı sadece bulk materyallerde uygulanması değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilmesidir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonunu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Böylece çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından dolayı bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk fonksiyon teorisi Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik yöntemdir. Yoğunluk fonksiyonelinin kesin formu, mükemmel yaklaşım formları mevcut olmasına rağmen bilinmemektedir. Yoğunluk fonksiyon teorisi uygulamaları için temel alanlar, yoğun madde fiziği ve grup fiziği ile birlikte kuantum kimyasıdır. Walter Khon, Yoğunluk fonksiyon teorisinde yaptığı gelişmeler için, kimyada 1998 yılında Nobel ödülünü almıştır.

4.3. Çok Cisim Problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve

hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton'un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Kürelerin hareketi yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu denklemlerin sayısının hızla artması çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur. Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanılabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir aksi durumda ise durum çok cisim probleminin doğru bir halidir. Böylece tek parçacık yaklaşımı, verilen çok - cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır. Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyon korlarıyla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedirler. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket etmediği düşünülürse, elektron - iyon korları etkileşimi sürekli bir çok - cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle birbirlerine oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erişimli doğası tek parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metot, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur (Ünlü, Y., 2008).

Katıların yapılarının anlaşılmasında kuantum mekaniğinin insanı hayrete düşürecek bir biçimde hızlı gelişimine karşın, elde edilmiş olan denklemlerin sayısal çözümlerinde birçok zorluklarla karşılaşmıştır. Geleneksel olarak, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonu, sistem hakkındaki tüm bilgiyi içerir. Örneğin, bir

hidrojen atomu için Shrödinger denklemi yardımıyla dalga fonksiyonunun çözümü bulunabilir ve ayrıca istenen tüm enerji durumları belirlenebilir. Kuantum mekaniğinde tam olarak çözülebilen atomik sistem yalnızca hidrojen atomudur. Ne yazık ki, N cisimli bir sistem için Shrödinger denkleminin çözümü mümkün olmadığından yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir. Karmaşık atomlar (iyonlar) için Hartree - Fock veya öz uyumlu alan yöntemi olarak bilinen daha nicelikli bir yaklaşım ele alınmıştır. Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Zamandan bağımsız parçacık modelinde; her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. O zaman, çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonları için denklemler yazmış ve denklemleri çözmek için öz uyum gerekliliğini temel alan, orijinal bir tekrarlama (iterasyon) süreci önermiştir. İyon için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli'nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin geneleştirilmesi 1930'da Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. Hartree - Fock yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonu, Slater determinantı veya başka bir değişle, bireysel elektron spin yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra en iyi bireysel elektron spin yörüngemsilerinin bulunması için Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu yüzden, Hartree - Fock yöntemi varyasyonel yöntemdir. Hartree - Fock yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım olarak göz önüne alınabilir. Hartree - Fock yönteminin uygulanma alanı atomlarla sınırlı değildir. Bir molekül veya katıdaki elektron gibi başka sistemlere de uygulaması vardır (Slater J. C., 1930).

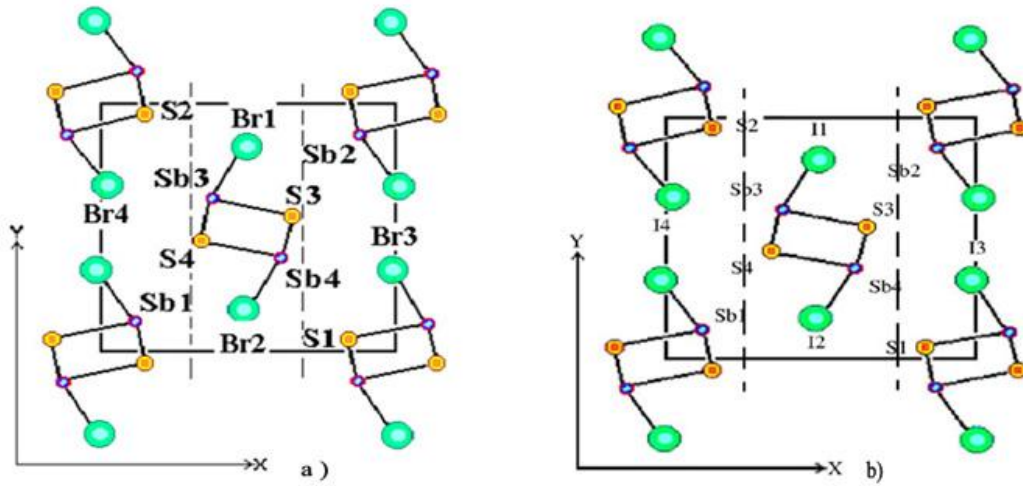
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında $A^5B^6C^7$ tip üçlü kristal yapıdaki malzemeler için genel bir literatür taraması yapıldı. Çalışmamızın bir amacı da $A^5B^6C^7$ tür kristallerin bir çatı altında toplanmasını sağlamak ve bazı özelliklerine değinmektir. Çalışmamızın bu şekilde değerlendirilmesinin Türkçe literatürüne büyük bir katkısı olacağı kanaatindeyiz. Bu çalışmamızın bu kapsamda verimli olup teşvik edici olacağını umuyoruz. $A = \text{Sb, Bi, As, ...}$ $B = \text{S, Se, O, ...}$ $C = \text{I, Br, Cl, ...}$ şeklinde bir genelleme yapmak mümkündür. Bunlardan elde edilen bileşiklerin araştırma alanının genişlemesinden dolayı bu tür bileşiklere olan ilgiyi arttırmıştır. Ülkemizde gelişmekte olan ve yeni açılan üniversitelerde de ele alınan bu malzemelerin incelenerek kullanım alanlarının geliştirileceği ümidindeyiz. Ayrıca bu tür bileşiklerden bazılarının teorik çalışması hala devam etmekte olup önü açık bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Üzerinde en fazla çalışılan bileşikler biz de inceleyip birçok özelliğine yukarıda da değindik. Fiziğin teorik araştırmaları için çok uygun olan $\text{SbSeBr, BiSeI, BiSBr, BiSeBr, BiSCL, ...}$ gibi kristaller üzerinde birçok araştırmanın gelecekte yapılması planlanıyor. Bu tür kristalleri yukarıda da belirttiğimiz gibi sıcaklık değerine göre ferroelektrik ve paraelektrik fazlarda bulunması bunlara olan ilgiyi oldukça arttırmaktadır. Bu bileşiklerin ortorombik yapıda olması bazı sıcaklık değerlerinde de faz geçişlerinin olması bu tür bileşikler biraz daha avantajlı ve araştırmalar için merak konusu kılmıştır. Zira her bir ferroelektrik malzemenin aynı zamanda birer piezoelektrik özellik sergilemeleri uygulama alanları açısından daha da avantajlı kılmıştır. Dolayısıyla ferroelektrik malzemeler elektriksel özellikleri kadar mekanik davranışlarının bilinmesi de büyük bir önem arz etmektedir. Ferroelektrik malzemelerin en belirgin özelliği elektrik alan etkisiyle domainlerin yönlendirilebilir olmasıdır. Aynı zamanda ferro elastik özellikler de gösteren bu malzemeler 180° olmayan domainler gerilim altında yönlenebilmektedirler. Böylece bu malzemelerin domain yapısı mekanik özellikler üzerinde oldukça etkilidir. Elektrik alan etkisiyle tekrar şekillenen domain yapısı kristalde anizotropik özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur ve böylece malzemenin kırılma ve tokluk davranışlarını değiştirir. Tezimizde bunun üzerinde

çok teferruatlı bilgiler verilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi $A^5B^6C^7$ ferroelektriklerinin gıda sektöründen otomotiv sektörüne, hediyelik eşya yapımından entegre devrelere kadar uzanan birçok alanda kullanılması için geniş bir kullanım alanına sahip olduğu vurgulanmıştır. Günümüzde mühendislik problemlerinin her alanında simülasyonun yaygın olarak kullanılması hazırlanan bu tez çalışmasındaki malzemelere olan ilgiyi bir kez daha vurgulamıştır. Literatür taramasında en gözde olan çalışmalar ve veriler Litvanyalı bilim adamı olan A. Audzjonis ve arkadaşlarına aittir. Bu alanda birçok patent sahibi olan bu grup yukarıda değinilen birçok kristal türünü hem teorik hem de deneysel olarak araştırmaktadırlar. Bu çalışmalar sayesinde elde edilen patentleri ve patent sahibi kılan makaleleri www.vpu.lt/document.aspx sitesinden temin edilebilir.

Ayrıca burada fizik ve mekanikte kullanılan stress ve strain tensörleri tanıtıldı. Fizikçiler tarafından bulunan tensörlerin kullanım alanlarının genişliği hakkında genel bir bilgi verildi. Ayrıca problemlerin basit düzeyde incelenmesini sağlayan tensörlerin matris hali de vurgulandı. Tez çalışmamızda teoriksel çalışmamızı yapmadan önce düzensiz sistemler hakkında genel bir literatür taraması yaparak bu sistemlerin tanıtımı, sınıflandırılması ve bunlar üzerinde yapılan önemli teorik çalışmalar araştırılıp genel bir ön bilgi hazırlandı. Bu literatürlerin taranması sonucu düzensiz sistemler için henüz güçlü ve genel bir teorinin geliştirilmediği ancak her şeye rağmen birçok alternatif metodun veya tekniğin önerilip bu sistemlere farklı yaklaşımlar altında uygulandığı kanısına varıldı. Ve bu yaklaşım metodunun başını DFT çekmektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin $A^5B^6C^7$ tip kristallerin **Pnma** ortorombik fazlarda bulunan ferroelektrik malzemeler üzerinde genel bir literatür derlemesi yapıldı. Piezoelektrik özelliklerinin incelenmesi için Audzjonis ve ark. yaptıkları hesaplamalar ele alınıp değerlendirilmiştir. Örgü parametresi ve atomik pozisyonları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Merak konusu olan $A^5B^6C^7$ tip kristallerden bazıları şu şekilde; SbSI, SbSBr, SbSeI, BiSeI, BiSI, BiSbI, BiSeBr, BiSBr, SbSeBr, BiOCl, ...gibi sıralanabilir.



Şekil 4.1. X – Y düzlemi boyunca a) SbSBr, b) SbSI, malzemelerin birim hücreesindeki atomların pozisyonlarını göstermektedir.

Son yıllarda katıların pek çok özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı temel ilke (first principle) metoduyla araştırılmaktadır. Bu metodla elde edilen sonuçlar hem deneysel sonuçları desteklemeli hem de deneyleri yapılamayan ya da henüz yapılmamış olan fiziksel özelliklerinin daha iyi belirlenmesine yardımcı olmalıdır. DFT'nin LDA yaklaşımında bu alanda büyük bir ehemmiyete sahip olduğu vurgulanmıştır. Burada ele alınan amaç doğrultusunda yoğunluk fonksiyoneli teorisinin kısmen de olsa anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin DFT'deki temel niceliği yoğunluktur ve N cisimli sistemlerin çözümünde kullanılır. Elektronik, fizik, kimya, ... vs. gibi bilim dallarında kullanılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT'nin tercih edilmesi, diğer yaklaşımların yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre daha uzun olmasındandır. Ayrıca diğer yaklaşımlarda N cisimli bir sistemin çözümü imkansızdır. Ama yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT ile bu mümkündür. Değiş – Tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı taktirde diğer yaklaşımlarla yapılacak olan hesaplamalar oldukça kullanışsız olup zordur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi sistemi yerel ve parça parça değil tüm özellikleriyle birlikte ele alır. Çok cisim problemlerinin çözüm yöntemleri arasında DFT' nin kullanımı daha yaygındır. DFT hesaplamalarında atomik kısmı da değiş - tokuş korelasyon (EC) enerjilerinin yaklaşık olarak temsil edilmesi problemlerin esasını oluşturur. Bu yüzden bu yöndeki çalışmalar güncelliğini korumaktadır.

Bu çalışmada piezoelektrik bir cismin elektro-mekanik davranışı matematiksel modülleme için mekanik kapsamda bir yol izlenmiştir. Deformasyon

tensörü ve elektrik alan olarak ortaya çıkan serbest enerji fonksiyonu hakkında bilgi verilmiştir. Bu bünye fonksiyonelleri vasıtasıyla ele alınan malzemede elektromekanik yükleme ile oluşan gerilme tensörü ve polarizasyon vektörü elde edilmektedir. Bunları yukarıda genelleştirilmiş bir formülle bir arada verdik. Polarizeli olan malzemelerde asimetric form ortaya çıkar simetric tensörlerin avantajlarından yararlanmak için simetric bir gerilme tensörü tanımlanır. Simetric gerilme hesaplandıktan sonra asimetric gerilmeden bulunabilmektedir. Tezin akışı içerisinde de bahsedildiği gibi elektro-mekanik etkileşim ve piezoelektrik ilişkilerin termodinamik yöntemleri ele alınmış ve lineer bağı bir sistemde yapısal ilişki couplaj katsayısının genel tanımı verilmiştir. Bu bağlamda lineer etkileşimli olayların (proseslerin) önemli özellikleri açıkça ifade edilmiştir. Temel piezoelektrik ilişki türleri ve bu türlerin sabitleri ile olan bağlantıları genelleştirilmiş bir şekil halinde yukarıda verilmiştir. Bağlantı katsayıları ile birlikte enerji iletim katsayıları tanımlanmış ve elastik sabitlerde depolarize alan etkisi açıklanmıştır. Yüksek mertebeden elektro-mekanik etkileşim ve non lineer etkiler hakkında genel bir bilgi verilmiştir. Kristal simetrisi, kristalografik eksenler, kristalografik nokta grupları, tensörlerin fiziksel simetrisi ve piezoelektrik yer değiştirmeye ait bünye bağıntılarına değinilmiştir. Piezoelektrik malzemelere ait diferansiyel denklemler ve gerekli görülen matris formları yazılmıştır. Bu çalışmalarımız kristallerin yapısal ve dinamiksel özelliklerin araştırılmasında büyük bir katkı sağlayacağı ümidindeyiz. Aşağıda da bu simetrisi temsilen bir tablo verilmiş ve SbSI için de ayrı bir tablo ele alınmıştır.

Çizelge 4.1. D_{2h}^{16} ve C_{2v}^9 uzay grupların indirgenmez gösterimlerinin grup karakterleri

D_{2h}^{16}				S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
				E	C_2^y	C_2^z	C_2^x	I	σ_y	σ_z	σ_x
				C_{2v}^9		S_1	S_3		S_6		S_8
Γ_1	A_{1g}	Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_{1u}	Γ_2	A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	B_{2g}	Γ_3	B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_4	B_{2u}	Γ_4	B_2	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_5	B_{1g}	Γ_2	A_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_6	B_{1u}	Γ_1	A_1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_7	B_{3g}	Γ_4	B_2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_8	B_{3u}	Γ_3	B_1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

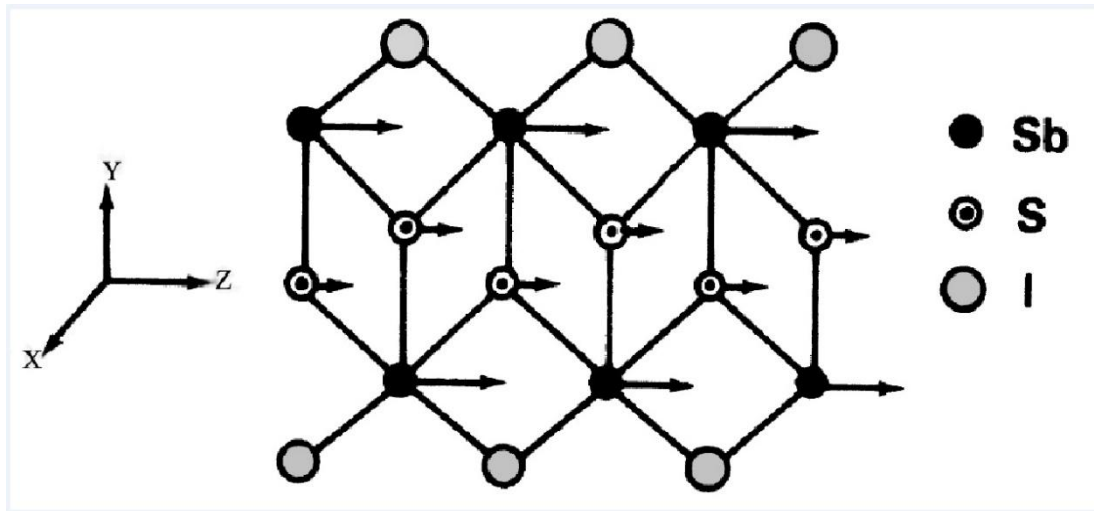
Bu kristallerin en önemlilerinden biri olan SbSI kristalinin bir çok çalışma alanı olup biz de bunun üzerinde kısmen de olsa verileri toplamaya çalıştık. Bu kristalin ferroelektrik ve paraelektrik fazları için band yapısı ve örgü türü hakkında bilgiler verildi. Her iki fazda da gerçek valans bandının iyot atomu ile antimonun 5s ve 5p, sülfür atomun 3s ve 3p orbitalleri tarafından oluşturulduğuna değinildi. Çalışmamızda incelenen kristallerin özellikleri literatür derlemesinden elde edilen bilgilere dayanılarak ele alınıp yorumlanmıştır. SbSI' ın paraelektrik fazdaki kristal yapısı 1950' de Dönges tarafından bulunduğunu ifade etmiştik. Ve üzerinde en fazla araştırma yapılan SbSI yarıiletkeni için simetri operasyonları ve uzay grubu çizelgesi de aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.2. SbSI kristalinde D_{2h}^{16} ve C_{2v}^9 uzay gruplarının simetri operasyonları

Atom Nr.			D_{2h}^{16}							
Rao			Balkanski							
			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Sb ₂ S ₃	SbSI	SbSI	S ₁	S ₃			S ₆			S ₈
C_{2v}^9										
2	1	Sb ₂	Sb ₂	Sb ₄	Sb ₁	Sb ₃	Sb ₁	Sb ₃	Sb ₂	Sb ₄
3	2	S ₂	S ₂	S ₄	S ₁	S ₃	S ₁	S ₃	S ₂	S ₄ ,
5	3	I ₄	I ₄	I ₂	I ₃	I ₁	I ₃	I ₁	I ₄	I ₂
7	4	Sb ₄	Sb ₄	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₁	Sb ₃	Sb ₁	Sb ₄	Sb ₂
8	5	S ₄	S ₄	S ₂	S ₃	S ₁	S ₃	S ₁	S ₄	S ₂
10	6	I ₂	I ₂	I ₄	I ₁	I ₃	I ₂	I ₃	I ₂	I ₄
12	7	Sb ₁	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₂	Sb ₄	Sb ₂	Sb ₄	Sb ₁	Sb ₃
13	8	S ₁	S ₁	S ₃	S ₂	S ₄	S ₂	S ₄	S ₁	S ₃
15	9	I ₃	I ₃	I ₂	I ₄	I ₂	I ₄	I ₂	I ₃	I ₁
17	10	Sb ₃	Sb ₃	Sb ₁	Sb ₄	Sb ₂	Sb ₄	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₁
18	11	S ₃	S ₃	S ₁	S ₄	S ₂	S ₄	S ₂	S ₃	S ₁
20	12	I ₁	I ₁	I ₃	I ₂	I ₄	I ₂	I ₄	I ₁	I ₃

Litvanyalı bilim adamı olan A. Audzijonis SbSI için faz geçiş sınırlarını şu şekilde değerlendirmiştir; T değeri 298K den küçük ise ferroelektrik bir yapıya, eğer 298K ile 410K değerleri arasında ise antiferroelektrik fazda; yok eğer 410K'nin de üzerinde ise paraelektrik fazda olduğunu ifade etmiştir. Böylece SbSI'nın üç fazlı olduğu ispatlanmıştır. SbSI kristali ferroelektrik fazda iken SbSBr ve BiSBr kristalleri paraelektrik fazda bulunur. SbSBr -180°C de BiSBr -170°C de faz değişimine yani ferroelektrik faza geçtikleri kritik sıcaklık değerine sahip iken SbSI 22°C deki bir kritik değere sahiptir. Yukarıda da değinildiği gibi iki tür faz geçişi mevcuttur. Bunlar birinci tür faz geçişi ve ikinci tür faz geçişleridir. Ortorombik kristal yapısına sahip olan SbSI DFT'ye göre yapılan hesaplamalarda kesme enerjisi 12Ha şeklinde alınır. Ayrıca yapılan bir band yapısı hesabında 64 tane dalga vektörü (**k**) bulunmuştur. SbSI kristalinin kimyasal bağlanması hakkında şu bilgilere ulaştık; karışık kovalent - iyonik karakterli olup; (SbS)⁺ atomları arasındaki bağın kovalent

bağlı ve bunlara bağlı olan iyon (I) atomunun iyonik bağlı olduğunu belirledik. Ayrıca bu kimyasal bağlanmanın yanında da aralarında zayıf bağ olarak ifade ettiğimiz Van Der Waals tipi bir bağ da vardır. Bu karmaşık kimyasal bağlanmadan olsa gerek SbSI kristali anizotropik bir özellik sergiler ve bu yüzden de SbSI ve buna benzer olan kristallerin bazı özelliklerinin hesaplanması oldukça zordur. Zaten ferroelektrik malzemelerin sınıflandırılmasında yaklaşık dört tür sınıflandırma mevcuttur. Bizim üzerinde çalıştığımız yani piezoelektrik özellik sergileyen malzemeleri polar olmayan fazın nokta grubunda simetri merkezi olmayan sınıfına dahil olduğunu bir tablo halinde vermiştik. Zaten polar olduğu takdirde bu özelliklerin sergilenemeyeceğini de vurgulamıştık. SbSI kristalinin faz geçişi esnasında göstermiş olduğu hareketi ve hareket yönünü temsil eden şekli aşağıdaki gibi verebiliriz.



Şekil 4.2. SbSI kristalinin paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişte atomların hareket yönü.

SbSBr'un ve SbSI kristallerinin paraelektrik ve ferroelektrik fazlarda bulunduğu anki atomların pozisyonları aşağıdaki gibi tablo halinde verilmiştir. SbSBr kristali **mmm** nokta grubuna ve D_{2h}^{16} (**Pnam**) uzay grubunda iken paraelektrik fazda bulunurken C_{2v}^9 uzay grubunda da ferroelektrik fazda bulunmaktadır. Sıcaklık ile dielektrik sabiti doğru orantılı olduğu için kritik sıcaklığın değeri arttıkça dielektrik sabiti de bu orana bağlı olarak artış göstereceğini söyleyebiliriz. SbSBr yüksek bir anizotropik yapıda olup düşük bir faz geçişi sıcaklığına sahiptir. Buradan

da anlaşılacağı gibi bu malzemenin kritik sıcaklığı küçük bir değere sahiptir. Bu değer $T_c = 22.8\text{K}$ sıcaklık değerine sahiptir. Ayrıca DFT hesaplamalarında (pseudopotansiyeli) kesme enerjisinin değeri 20Ha (Hartree) olarak alınır. Hesaplamalar yapılırken indirgenmiş koordinatların değeri Wyckoff pozisyonlarından çok kolay hesaplanabilir. Bu hesaplamaları <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list> sitesinden elde edilecek olan formül ve formlarla yapabiliriz. Bizim çalışmalarımız 62. Grup olan **Pnam** Wyckoff pozisyonları göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Wyckoff gösterimleri çok yaygındır. Aşağıdaki çizelgede SbSBr ve SbSI birim hücrelerde yer alan atomik pozisyonlar wyckoff pozisyonlarından elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. SbSBr kristalinin her iki faza göre birim hücresindeki örgü sabiti ve atomik pozisyonu

Atom	Para (294K)			Ferro (11K)		
	a = 8.212°A	b=9.720°A	c=3.963°A	a=8.168°A	b=9.700°A	c =3.942°A
	x_j	y_j	z_j	x_j	y_j	z_j
Sb	0.1211	0.1323	0.2500	0.1235	0.1321	0.2777
S	0.8389	0.0473	0.2500	0.8370	0.0486	0.2585
Br	0.5134	0.8239	0.2500	0.5135	0.8231	0.2500

Çizelge 4.4. SbSI kristalinin birim hücresindeki herbir atomun her iki faza göre atomik pozisyonu

Atom	Para (35 °C)			Ferro (5 °C)		
	x_a	y_a	z_a	x_a	y_a	z_a
	α	α	α	α	α	α
Sb	0.119	0.124	0.250	0.119	0.124	0.298
S	0.840	0.050	0.250	0.843	0.049	0.261
I	0.508	0.828	0.250	0.508	0.828	0.250

Bu çizelgelerde dikkat edilmesi gereken bir nokta da Wyckoff pozisyonlarındaki hesaplamalarda elde edilecek olan verilerde y ile z koordinatlarının yeri değiştirilerek bu verilerin elde edildiği tespit edilmiştir. Bu yüzden yapılacak olan hesaplamalarda buna dikkat edilmelidir. Yani burada y ile z

koordinatları yer değiştirmiştir. Bunu SbSI için aşağıdaki tabloda düzeltilmiş bir şekilde verebiliriz.

Çizelge 4.5. SbSI kristalinin birim hücresinin her iki faza göre atomik pozisyonu

Atom α	Para (35 ° C)			Ferro (5 ° C)		
	x_{α}	y_{α}	z_{α}	x_{α}	y_{α}	z_{α}
Sb	0.119	0.250	0.124	0.119	0.124	0.298
S	0.840	0.250	0.050	0.843	0.049	0.261
I	0.508	0.250	0.828	0.508	0.828	0.250

Aşağıda da ferroelektrik fazda yer alan ve singoni türüne göre sınıflandırılıp atomik pozisyonlarına göre verilen bir tablomuz var. Bu tablo da yer alan bir ferroelektrik malzemenin uzay grubu, örgü parametresi ve örgü sabitleri hakkında yorum yapılabildiği gibi ferroelektrik malzemelerin oksijenli ve oksijensiz türleri hakkında da yorum yapılabilir.

Çizelge 4.6. ABO₃ tür bileşiklerde örgü parametreleri ve atomik pozisyonları

Faz	Uzay Grubu	Örgü Parametreleri (°Å)	Atom	Pozisyonları
LiNbO ₃ Ferroelektrik (Rombohedral)	R3c	a=b=c=5.4944	Li Nb O	(0.2829, 0.2829, 0.2829) (0.0000, 0.0000, 0.0000) (0.1139, 0.3601, -0.2799)
LiTaO ₃ Ferroelektrik (Rombohedral)	R3c	a=b=c=5.4740	Li Ta O	(0.2790, 0.2790, 0.2790) (0.0000, 0.0000, 0.0000) (0.1188, 0.3622, -0.2749)
KNbO ₃ Ferroelektrik (Tetragonal)	P4mm	a=b=3.997, c=4.0630	K Nb O(1) O(2)	(0.000, 0.000, 0.023) (0.500, 0.500, 0.500) (0.500, 0.500, 0.040) (0.500, 0.000, 0.542)
BaTiO ₃ Ferroelektrik (Tetragonal)	P4mm	a=b=3.9909, c=4.0352	Ba Ti O(1) O(2)	(0.0000, 0.0000, 0.0000) (0.5000, 0.5000, 0.5224) (0.5000, 0.5000, -0.0244) (0.5000, 0.0000, 0.4895)
SbSBr Ferroelektrik (Ortorombik)	Pnma	a=8.168, b=9.700, c=3.942	Sb S Br	(0.1235, 0.1321, 0.2777) (0.8370, 0.0486, 0.2585) (0.5135, 0.8231, 0.2500)
SbSBr Ferroelektrik (Ortorombik)	Pnma	a=8.52, b=10.13, c=4.10	Sb S I	(0.119, 0.124, 0.298) (0.843, 0.049, 0.261) (0.508, 0.828, 0.250)

KAYNAKLAR

- Aba, A., 2007. *Hızlandırılmış Kemik İyileşmesi Uygulamaları için Hidroksilapatit Piezo-Biyoseramiklerin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 98.
- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi, basılmamış). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 113.
- Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., 1976. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, ABD. 826.
- Audzijonis, A., 2010. Density functional calculation of the photoelectron emission spectra of BiSb crystal and molecular clusters. Vilnius, Lithuania. *Journal of Cluster Science SCI*, 21(2): 577-589.
- Efe, C., 2007. *Ferroelektrik Seramiklerin Elektrik ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze. 61.
- Ergun, C., Yılmaz, Ş., Özdemir, E., 2006. Piezoelektrik Malzemeler ve Uygulamaları. **11. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi**, 11 Nisan 2006 Denizli. 21.
- Fatuzzo, E., Harbeke, G., Merz, W. I., Nitsche, R., Roetschi, H., Ruppel, W., 1962. Ferroelectricity in SbSI. *Phys. Rev.*, **127**: 2037.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, **61**: 148.
- Fridkin, V.M., 1980. *Ferroelectrics Semiconductors*. Consultant Bureau, New York. 306.
- Gallego, J. A., 1989. *Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers*. İngiltere. 815.
- Günaydın, U., 2007. *Sensörlerde Kullanılabilecek Polimer/Pzt Kompozitlerin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 75.

- Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I. Theory and method. *Cambridge Philos. Soc.*, **24**: 426.
- Haug, A., 1972. *Theoretical Solid State Physics*. Pergamon Press., New York. 309.
- Ikeda, J., 1990. *Fundamental of Piezoelectricity*. Oxford University Press., Bristol. 257.
- Inushima, T., Uchinokura, K., 1985. Raman spectra and lattice dynamics in ferroelectric SbSBr. *Jpn. Journal Appl. Phys. Suppl.*, **24**: 600.
- Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H., 1971. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press., London. 132.
- Kikuchi, A., Oka, Y., Sawaguchi, E., 1967. Crystal structure determination of SbSI. *Journ. Phys. Soc. Jap.*, **23**: 354.
- Lazauskas, V., Nelkinas, V., 2006. Electronic Structure Of Valance Band Of Ferroelectric SbSI Crystals. *Lithuanian Journal Of Physics*, **30**: 210.
- Mason, W. P., 1981. Piezoelectricity it's History and Application. *Journal American Soc.*, **34**: 1561-1566.
- Moheimani, S. O. R., Fleming, A. J., 2006. Piezoelectric transducers for vibration control and damping. *Springer*, **84**: 143-178.
- Moulson, A. J., Herbert J.M., 1990. Electroceramics Materials Properties Application. *Phys. Rev.*, **102**: 265-317.
- Nakao, K., Balkanski, M., 1973. Electronic Band Structures of SbSI in the Para- and Ferroelectric Phases. *Phys. Rev. B.*, **8**: 5759–5780.
- Nitsche, R., Roetschi, H., Wild, P., 1964. New Ferroelectric V-VI-VII Compounds of The SbSI Type. *Appl. Phys. Lett.*, **4**: 211.
- Nye, J. F., 1957-1985. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Press., Oxford University, Bristol. 315.
- Oppenheimer, J. R., Born M., 1927. Quantum theory of the molecules. *Ann Phys.*, **84**: 457.
- Palaz, S., 2005. *BO₄ (B=Mo, Ti, vs) Yapılı Ferroelektrik Materyallerin Enerji Spektrumuna Faz Dönüşlerinin Etkisi* (doktora tezi, basılmamış). Ç.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 95.
- Slater, J. C., 1930. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.*, **35**: 215.

- Smolenskii, G.A., Isupov V. A., Agronovskaya A.I., 1961. New Ferroelectric of Complex Composition IV. **Sov. Physics Solid State**, 2: 2654.
- Uchino, K., 2001. **Ferroelectric Devices**. New York. 63.
- Ünlü, Y., 2008. **TiX (X = C, N, O) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik Ve Elastik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi** (yüksek lisans tezi, basılmamış). G.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 121.
- Zabihollah, A., 2007. **Analysis Design Optimization and Vibration Suppression of Smart Laminated Beams**. Concordia University, Canada. 222.

ÖZ GEÇMİŞ

Şubat 1985 yılında Bitlis'in Tatvan ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Bitlis'in Tatvan ilçesinde tamamladı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden 2009 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yılın Eylül ayında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. 2011 yılında da pedagojik formasyonu aldı. Halen herhangi bir kurumda çalışmamaktadır.