



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PMN-PT [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$] ESASLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hurşit Sefa AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2016

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hurşit Sefa AYDIN

Tarih: 08/04/2016

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PMN-PT [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$] ESASLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hurşit Sefa AYDIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

2016, 56 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN
Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

Bu çalışmada, çok kristalli (1-y)[(1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-(x)($PbTiO_3$)] - (y)[$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$] (x=0,30-0,39 ve y=0-0,10) piezoelektrik seramikleri katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretim aşamasında istenilmeyen piroklor fazının oluşumunu engellemek için literatür çalışmalarından faydalanılarak %5 mol ekstra MgO tozu kullanılmıştır. Mikroyapı ve kompozisyon analizleri; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile, elektriksel karakterizasyon ise empendans analizörü ve Berlincourt d_{33}-piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, PMS içermeyen PMN-PT kompozisyonlarında optimum özelliklerin 0,67PMN-0,33PT kompozisyonunda elde edildiğini ortaya koymuştur. Ekstra MgO ve tek kalsinasyon adımı kullanılarak PMS katkısı olmayan (y=0) kompozisyonlarda piroklor faz oluşumunun tamamıyla engellenemediği, PMS katkılı kompozisyonlarda ise tamamen ortadan kalktığı ve saf perovskit yapının elde edildiği görülmüştür. XRD sonuçları, artan PMS katkısıyla birlikte tetragonal fazdan rombohedral faza bir dönüşüm gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca değişen PMN-PT-PMS kompozisyonunun, dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, $0,02<y<0,10$ kompozisyon aralığında y=0,06 kompozisyonunun optimum elektriksel özellikler (d_{33}=255 pC/N, K^T=4551,7, k_p=0,422, tan δ=%2,6, Q_m=210, T_c=146 °C) sergilediğini göstermiştir. Geliştirilen bu kompozisyon özellikle sahip olduğu yüksek Q_m değeriyle elektromekanik dönüştürücüler ve eyleyiciler gibi uygulama alanlarında kullanıma uygundur.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik özellikler, Piezoelektrik özellikler, Perovskit, PMN-PT, PMS

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PMN-PT [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$] BASED PIEZOELECTRIC CERAMICS

Hurşit Sefa AYDIN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM

2016, 56 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Aydın RÜŞEN
Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM

In this study, polycrystal (1-y)[(1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-(x)($PbTiO_3$)] - (y)[$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$] (x=0,30-0,39 ve y=0-0,10) piezoelectric ceramics were produced by solid state raction method. 5 mol% excess MgO was used, based on the previous literature, in order to eliminate the formation of undesired pyrochlore phase. Microstructural and compositional analysis were performed by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Electrical parameters were characterized by impedance analyzer and Berlincourt d_{33}-piezometer. Experimental results revealed that the 0,67PMN-0,33PT composition without PMS doping exhibited optimum properties. Pyrochlore formation could not be fully eliminated in compositions wihout PMS doping, whereas PMS doped compositions showed pure perovskite structure with excess MgO and single calcination step synthesis. XRD results showed a transition from tetragonal to rhombohedral phase with increasing PMS amount. Effect of varying PMN-PT-PMS composition on the dielectric and piezoelectric properties was also investigated. The composition with y=0,06 exhibited optimum electrical properties (d_{33}=255 pC/N, K^T=4551,7, k_p=0,422, tan δ=%2,6, Q_m=210, T_c=146 °C). This composition developed in the current study, is a good candidate for electromechanical transformer and actuator applications thanks to especially its high electromechanical quality factor.

Keywords: Dielectric properties, Piezoelectric properties, Perovskite, PMN-PT, PMS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmaktan onur duyduğum, bilgi ve birikimini bana aktaran, tecrübelerinden yararlanırken hoşgörü ve sabır gösteren, her konuda desteğini hissettiğim değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM'e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Bilgi ve birikimlerini paylaşmaktan kaçınmayan bölümümüz öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Mesut UYANER ile Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan kıymetli arkadaşım Çağla ÇETİN'e ve Araş. Gör. İsmail Cihan KAYA ile Araş. Gör. Gökhan ARICI'ya teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca Selçuk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü teknisyeni Ali ÖZDOĞAN'a yardım ve önerilerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Gönül AYDIN ve babam Orhan AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hurşit Sefa AYDIN
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

TEŞEKKÜR ..... **iii**

İÇİNDEKİLER ..... **iv**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vi**

1. GİRİŞ **1**

2. ELEKTROSERAMİKLER **3**

2.1. Dielektrik Özellikler 3
2.1.1 Bağıl dielektrik sabiti (K^T) 4
2.1.2. Dielektrik kayıp faktörü (tan δ) 4
2.2. Piezoelektrik Özellik 5
2.2.1. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k) 8
2.2.2. Mekanik kalite faktörü (Q_m) 9
2.2.3. Piezoelektrik yük katsayısı (d) 10
2.3. Ferroelektrik Özellik 10
2.4. Perovskit Yapı 12
2.5. PMN-PT Katı Çözelti Sistemleri 13
2.6. PMN-PT'nin Dielektrik ve Piezoelektrik Özellikleri 16
2.7. Piroklor Problemi 17
2.8. PMN-PT Sistemlerinde Dopant Etkisi 20
2.8.1. PMN-PT sistemlerine PMS katkıları 21

3. MATERYAL VE YÖNTEM **23**

3.1. Kullanılan Hammaddeler 23
3.2. Seramik Numunelerin Üretimi 23
3.3. Karakterizasyon 25
3.3.1 Yoğunluk ölçümleri 25
3.3.2. DLS ölçümleri 25
3.3.3. XRD analizleri 26
3.3.4. SEM analizleri 26
3.3.5. Elektriksel karakterizasyon 26

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **29**

4.1.(1-x)PMN-(x)PT Karakterizasyonu 29
4.1.1. Yoğunluk ölçümleri 29
4.1.2. DLS ölçümleri 29
4.1.3. XRD analizleri 30
4.1.4. SEM analizleri 31
4.1.5. Elektriksel karakterizasyon 32

4.2. (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] Karakterizasyonu 35
4.2.1. Yoğunluk ölçümleri 35
4.2.2. XRD analizleri 35
4.2.3. SEM analizleri 37
4.2.4. Elektriksel karakterizasyon 38

5. SONUÇLAR 42

6. ÖNERİLER 44

KAYNAKLAR 45

ÖZGEÇMİŞ.....50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Numunenin yüzey alanı (m^2)
C	:Kapasitans (F)
c^E	:Young modülü (N/m^2)
D	:Piezoelektrik yük katsayısı (pC/N)
E_c	:Zorlayıcı elektrik alan (V/m)
f_a	:Anti-rezonans frekansı (Hz)
f_r	:Rezonans frekansı (Hz)
K	:Elektromekanik bağlaşma faktörü
k_p	:Elektromekanik düzlemsel bağlaşma faktörü
K^T	:Bağıl dielektrik sabiti
m_a	:Askıdaki ağırlık (kg)
$m_ı$	:Islak ağırlık (kg)
m_k	:Kuru ağırlık (kg)
P_r	:Kalıcı polarizasyon
Q_m	:Mekanik kalite faktörü
tan δ	:Dielektrik kayıp faktörü
T_c	:Curie sıcaklığı (˚C)
Z	:Rezonanstaki empedans (Ω)
E	:Malzeme geçirgenliği (F/m)
ε_0	:Vakumun geçirgenliği ($8,85x10^{-12}$ F/m)
$\rho_{deneysel}$	:Deneysel yoğunluk (gr/cm^3)
$\rho_{göreli}$	:Göreli yoğunluk (%)
ρ_{ksilen}	:Ksilen yoğunluğu (0,88 gr/cm^3)

Kısaltmalar

ABO_3	:Perovskit kristal kafes yapısı
BT	:Baryum titanat
$CaTiO_3$	:Kalsiyum titanat
DLS	:Dinamik ışık saçılımı
MFS	:Morfotropik faz sınırı
MgO	:Magnezyum oksit
PMN	:Kurşun magnezyum niyobat
PMN-PT	:Kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat
PMS	:Kurşun manganat antimonat
PT	:Kurşun titanat
PVA	:Polivinil alkol (Ma=6000)
PZT	:Kurşun zirkonat titanat
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
SiC	:Silisyum karbür
XRD	:X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Elektronik seramiklerin alt gruplarından biri olan piezoelektrik seramikler, özellikle elektromekanik dönüştürücülerin üretiminde kullanılan modern malzemelerdir. Mekanik enerjinin elektrik enerjisine ya da elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümünü ifade eden piezoelektrik etkiye sahip bu tür malzemeler; su altı ses algılayıcı sonarlar, güvenlik alarmları, ultrasonik jeneratörler, konum algılayıcılar, tıbbi görüntüleyiciler, mikro ölçülerdeki motorlar ve titreştiricileri içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir (Barsoum, 2003).

Piezoseramiklerin kullanım alanları 4 ana grupta sıralanabilir:

1. Yüksek gerilim altında şarj oluşturma
2. Mekanik titreşimlerin tespiti ve kontrolü
3. Frekans kontrolü
4. Akustiğin oluşumu ve eyleyiciler için ultrasonik titreştiriciler

Bu kullanımlar, kompozisyondaki değişimlerle elde edilen farklı piezoelektrik özellikleri gerektirir. Piezoelektrik seramikler; baryum titanat (BT), kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun niyobat (PN), sodyum potasyum niyobat (KNN), kurşun magnezyum niyobat (PMN), kurşun titanat (PT), vb. içeren bir dizi kompozisyon ve katı çözeltilerle formüle edilmiştir.

Bunların en önemlisi 1940'ların başlarında keşfedilen ve günümüzde de kullanılan baryum titanattır ($BaTiO_3$). BT, piezoseramik olarak geliştirilen ilk malzeme olmuş ve yukarıdaki 2 ve 4 kullanım alanlarında geniş bir ölçekte kullanılmıştır. BT seramiklerinin piezoelektrik özelliklerini geliştirmek amacıyla kompozisyonunda birçok değişiklik yapılmıştır. Ancak bu değişiklikler kayda değer bir önem taşımamıştır. Sonuç olarak, daha yüksek piezoelektrik etki gösteren PZT ($PbO\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$) gibi diğer kompozisyonal sistemler birçok piezoelektrik uygulamalarda baryum titanatın yerine kullanılmıştır.

Piezoelektrik seramiklerin karakterize edilen belirli parametreleri bu tezin ilerleyen kısımlarında detaylı olarak açıklanacaktır. Bunlardan bazıları burada kısaca verilmiştir. Piezoelektrik yük katsayısı (d), elektrik alan altında üretilen mekanik gerilmeyi belirten önemli bir parametredir. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k), mekanik enerji-elektrik enerji dönüşümleri ile ilgilidir. Mekanik kalite faktörü (Q_m) titreşen bir piezoelektrik cismin iç sürtünmeleri olarak tanımlanır. Düşük bir Q_m değeri, zamanla piezoelektrik özelliklerin kaybolması ve yorulma belirtisidir. Bu nedenle sürekli hareket halinde olarak kullanılan

malzemeler için yüksek Q_m değeri arzu edilir. Bağıl dielektrik sabiti (K^T) ise, malzemenin elektrik yükü depolayabilme özelliğidir.

Son yıllarda, kurşun magnezyum niyobat ve kurşun titanatın katı çözeltisi olan PMN-PT sistemi [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$)] gelecek vadeden özellikleriyle ön plana çıkmıştır. PMN-PT seramiklerinin önemli özellikleri; küçük histerisiz döngülerine, yüksek piezoelektrik katsayısı ve dielektrik sabiti değerlerine sahip olmasıdır. PZT'den daha üstün özelliklere sahip PMN grubu seramikler; optik uygulamalar, hassas makineler, küçük motorlar ve titreştiriciler gibi birçok eyleyici uygulamaları için tercih edilen malzemeler haline gelmiştir. Fakat bazı sensör, kapasitör ve transformatör uygulamalarında katkısız PMN-PT kompozisyonlarının özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Literatürde PZT seramiklerine $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS) katkılanmasıyla elektriksel ve elektro-mekanik özelliklerin geliştirildiği belirlenmiştir (Lee ve ark. 2008). PZT sisteminde olduğu gibi, pek çok kimyasal değişikliklerle PMN-PT sisteminin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini de geliştirmek mümkündür (Çamurlu, 2001). Yumuşak karaktere sahip saf PMN-PT'lere yapılan katkılamalar ile uygulama alanlarında yüksek performans sergileyen sert karakter tipine sahip katkılı PMN-PT piezoseramikleri üretilmektedir (Chen ve ark., 2001).

Bu noktadan hareketle, bu tez çalışmasında PMS katkısının PMN-PT kompozisyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu kullanılarak [(1-x)(PMN)-(x)(PT)] kompozisyonlarında morfotropik faz sınırına (MFS) yakın x değerlerine sahip numuneler üretilerek optimum özellikler sergileyen kompozisyon belirlenmiş ve seçilen katkısız PMN-PT kompozisyonuna atomca %2-10 aralığında PMS katkısı yapılarak yoğunluk, mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik parametreler gibi yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Bu tez çalışması beş bölümde toplanmıştır. I. bölümde giriş başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde ise elektroseramikler başlığı altında dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler, perovskit yapı, PMN-PT katı çözelti sistemleri, PMN-PT'nin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri, piroklor problemi ve PMN-PT sistemlerinde dopant etkisinden bahsedilmiştir. III. bölümde materyal ve yöntem başlığı altında (1-y)[(1-x)PMN-(x)PT] – (y)[PMS] sentezi ve karakterizasyonu ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. IV. bölüm deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve bunların tartışılmasına ayrılmıştır. Çalışmanın sonuç kısmı V. bölümde ve öneriler kısmı ise VI. bölümde verilmiştir. Çalışma sürecinde yayınlanan makale tezin son bölümüne eklenmiştir.

2. ELEKTROSERAMİKLER

Seramik malzemeler; birinci dereceden iyonik ya da kovalent kimyasal bağlarla birbirlerine bağlı metal ve ametal elementlerden meydana gelen oksit, karbür, nitrür gibi inorganik malzemelerdir (Carter ve Norton, 2007). Atomlar arası bağ yapısına göre özellikleri değişen, genellikle düşük tokluk ve sünekliğe sahip olan, sert ve kırılgan özelliktedirler. Elektriksel ve termal açıdan iletim elektrolarına sahip olmadıkları için genelde yalıtkan özellik gösterirler. Kimyasal olarak oldukça iyi bir kararlılığa ve yüksek erime sıcaklığına sahip olmaları güçlü atom bağlarından kaynaklanmaktadır (Smith, 1996).

Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramikler genellikle geleneksel ve ileri seramik malzemeler olarak ikiye ayrılır. Kil, kuvars ve feldspat olarak üç temel bileşenden oluşan geleneksel seramiklere örnek olarak tuğla, fayans ve porselen gösterilebilir. Mühendislik ve teknik seramikler olarak da adlandırılan ileri seramikler ise temelde oksitli, karbürlü ve nitrürlü bileşiklerden meydana gelirler. Yüksek elektriksel, mekanik, optik ve manyetik özellikleriyle birlikte üstün korozyon direncine sahip olan ileri seramikler, teknolojik uygulamalarda elektroseramik malzeme olarak oldukça da yaygın bir şekilde kullanılırlar (Carter ve Norton, 2007).

İleri seramikler içerisinde bulunan elektroseramikler, 1950'li yıllardan itibaren üstün dielektrik sabitine sahip malzemelerin (BT, PZT) keşfedilmesiyle dikkat çekmeye başlamıştır. Dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleriyle önemli hale gelen elektronik seramikler ileri teknoloji uygulamalarında geniş yer tutmuştur. Bu uygulamalardan bazıları; su altı görüntüleme, haberleşme ve dinleme sistemlerinde kullanılan sonarlar, otomatik ateşleme sistemlerinde kullanılan transformatörler, medikal görüntülemede kullanılan ultrason cihazları ve gaz-basınç-nem ölçen sensörlerdir (Barsoum, 2003).

2.1. Dielektrik Özellikler

Seramik ve polimer malzemelerde görülüp metallerde görülmeyen dielektrik olgusu, hem elektriksel yalıtkanlığın hem de kutuplanma (polarizasyon) özelliğinin bir arada bulunması ile ortaya çıkar. Seramiklerin artı ve eksi yüklü iyonları malzeme içerisinde sınırlı hareket kabiliyetine sahiptir. Ancak belirli bir enerjiye sahip olduklarında kendi eylemsizliklerinin üstesinden gelip hareket kabiliyetlerini arttırabilirler. Bu şekilde bağıl hareketlere sahip olan, elektriği iletmeyen ve elektrostatik alanlardan etkilenen malzemeler dielektrik malzemeler olarak adlandırılırlar (Chen ve ark., 2001; Carter ve Norton, 2007). Zıt

işaretli ve eşit iki nokta yükünün birbirlerine belirli bir mesafede bulunmasıyla oluşan sisteme dipol adı verilir. Dipollerin elektrik alan altında bırakılarak, bu elektrik alana paralel olarak yönlenmelerine ise kutuplanma denir. Dielektrikler aynı zamanda bu şekilde kutuplanabilen malzemelerdir. Belirli bir hacme sahip dielektrik malzemenin elektrik alan altında, yüzeyinde biriken yükler ölçülebilir (Moulson ve Herbert, 2003).

Elektronik devrelerde kapasitif eleman olarak kullanılan bu malzemeler, dielektrik özellikleriyle ön plana çıkarlar. Bu tür uygulamalarda malzemenin uygun olup olmadığını belirlemek için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü gibi dielektrik özellikler oldukça önemlidir.

2.1.1 Bağıl dielektrik sabiti (K^T)

Kapasitans, bir malzemenin elektrik yükü depolayabilme yeteneğidir. Bağıl dielektrik sabiti (K^T) ise, belirli bir gerilim uygulanan elektrotlanmış levhalar arasındaki malzemenin depoladığı yükün, aynı levhalar arasındaki vakumun depoladığı yüke oranıdır (Jaffe ve ark., 1971). Bu kavram, eşitlik (2.1)'de verilmiştir.

$$K^T = {}^{\varepsilon}/_{\varepsilon_0} \qquad (2.1)$$

ε_0: Vakumun geçirgenliği ($8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m)

ε : Malzeme geçirgenliği (F/m)

Birçok seramik ve polimer malzemelerin dielektrik sabitleri genellikle 2 ile 10 arasında değişir. Düşük yoğunluk ve kovalent bağ yapısı bu malzemelerin K^T değerlerinin düşük olmasına neden olur. Ferroelektrik faz dönüşümleri sergileyen ve dipollerin yönelimini sağlayan özel polarizasyon mekanizmalarına sahip olan baryum titanat gibi malzemelerin ise dielektrik sabitleri daha yüksektir (~1000) (Newnham, 2005).

2.1.2. Dielektrik kayıp faktörü (tan δ)

Kayıp faktörü, alternatif akım altında bulunan bir malzemedeki mekanik enerji-elektrik enerjisi dönüşümündeki kayıpları tanımlar. Malzeme alternatif akım altında çalışıyorsa, hem güçlü bir elektriksel sızıntıya hem de dielektrik absorpsiyona bağlı olarak dielektrik malzemede depolanan yük; gerçek ve gerçek dışı bölge bileşenlerinden oluşur. Dielektrik kayıp (D ya da tan δ) bu gerçek bileşenlerin, sanal bileşenlere oranı olarak ifade

edilir (Jaffe ve ark., 1971). Kayıp faktörü genelde % olarak ifade edilir ve elektromekanik uygulamalarda değer olarak %1-2 civarından daha yüksek kayıpların olmaması istenir.

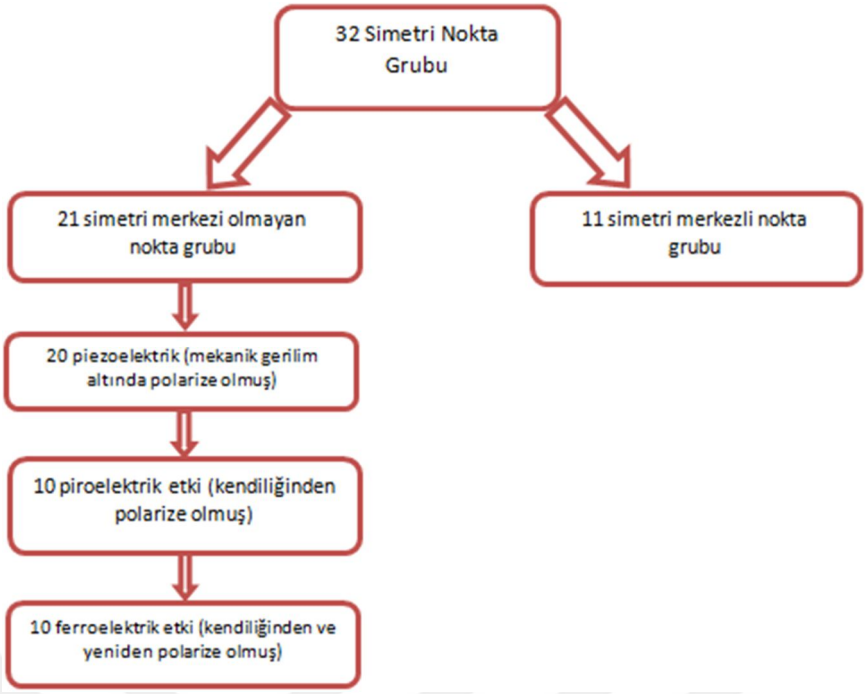
2.2. Piezoelektrik Özellik

"Piezo" kelimesi Yunanca kökenli olup sıkışma ya da mekanik kuvvete karşılık gelen bir sözcüktür. Piezoelektriklik, uygulanan bir mekanik kuvvete tepki olarak elektriksel potansiyel oluşturan kuvars, turmalin ve sfalerit gibi malzemelerin 1880 yılında Jacques-Pierre Curie kardeşler tarafından bulunmasıyla keşfedilmiştir (Haertling, 1999).

Bir malzemenin piezoelektrik özellik sergilemesi için, birim hücre yapısında bir merkezi simetri özelliği olmaması gerekir. Bu durumda tüm ferroelektrik malzemeler kristal kafeslerindeki kutuplu yapılarından dolayı piezoelektrik özellik gösterirler (Babooram ve Ye, 2004). Neumann prensibine göre bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek zorundadır (Newnham, 2005).

Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi 32 nokta grubuna ayrılan kristaller, yedi kristal sistemi oluşturmuştur ve bunlardan 21 tanesi nokta grubu simetri merkezine sahip değildir. 1 grup diğer simetri gruplarının karışımı olduğundan piezoelektrik özellik sergilemez. Kalan 20 nokta grubunun 10 tanesi mekanik kuvvet altında polarizasyona uğrarken, diğer yarısı da kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Kalıcı polarizasyona sahip bu 10 nokta grubunun altında, kendiliğinden ve yeniden yönlendirilebilir polarizasyon sergileyen malzemelerin meydana getirdiği bir alt grup vardır. Bu alt grup ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerinin tümünü sergiler.

Yukarıda bahsedilen simetri merkezi olmayan malzemelere, mekanik bir kuvvet uygulandığında, kuvvete ters yönde kutuplanmanın oluşmasıyla elektriksel gerilim meydana gelmesi; ya da elektrik alan uygulandığında mekanik bir gerinimin meydana gelmesiyle malzemede elektrik alanın yönüne bağlı olarak sıkışma veyahut uzama oluşumuna piezoelektrik etki denir (Haertling, 1999).

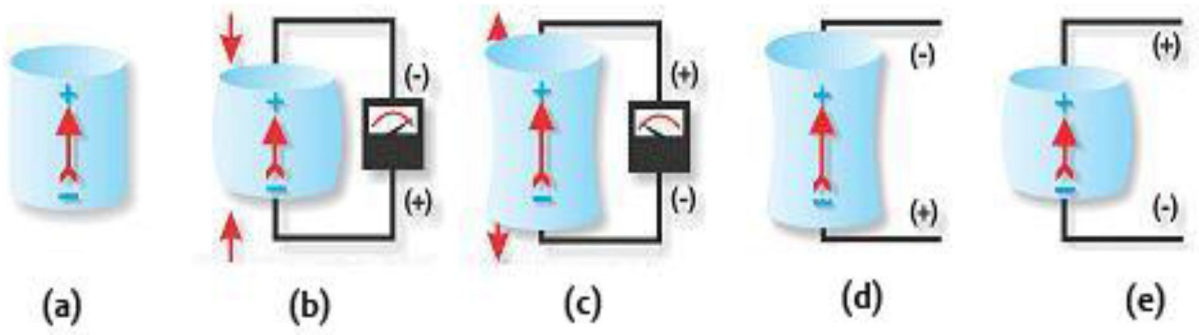


Şekil 2.1. Kristal simetri temelinde piezoelektriklerin alt gruplarıyla ilişkileri (Buchanan, 1991)

Yukarıda bahsedilen simetri merkezi olmayan malzemelere, mekanik bir kuvvet uygulandığında, kuvvete ters yönde kutuplanmanın oluşmasıyla elektriksel gerilim meydana gelmesi; ya da elektrik alan uygulandığında mekanik bir gerinimin meydana gelmesiyle malzemede elektrik alanın yönüne bağlı olarak sıkışma veyahut uzama oluşumuna piezoelektrik etki denir.

Şekil 2.2.'de kutuplanmış bir piezoelektrik silindiriğe uygulanan düz ve ters piezoelektrik etki şematik olarak gösterilmiştir. Silindir üzerinde yük yokken herhangi bir gerilim oluşmaz (Şekil 2.2.(a)). Malzemeye basma veya çekme gerilimi oluşturacak bir kuvvet uygulanırsa, dipol momentlerin değişmesiyle elektrotlar arasında bir gerilim oluşur. Silindir sıkıştırılırsa gerilim, kutuplanma gerilimiyle aynı polariteye sahip olurken (Şekil 2.2.(b)), uzatılırsa kutuplanmaya zıt yönde bir polariteye sahip olur (Şekil 2.2.(c)). Bu durum mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü jeneratör etkisinin (direk etki) örneğidir.

Silindir üzerindeki elektrotlara kutuplanma gerilimine zıt polaritede bir gerilim uygulandığında silindir uzayacaktır (Şekil 2.2.(d)). Tersine uygulanan gerilim kutuplanma gerilimiyle aynı polariteye sahipse silindir kısalacaktır (Şekil 2.2.(e)). Bunlar elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürüldüğü motor ve eyleyici hareketlerinin (ters etki) örnekleridir. Motor hareketleri ultrasonik temizlik ekipmanları, ultrasonik atomizörler, titreştiriciler, yakıt enjeksiyon sistemleri ve piezoelektrik motorlara yönelik dönüştürücülerde bulunmaktadır (Çamurlu, 2001).



Şekil 2.2. Bir silindir üzerindeki piezoelektrik etki davranışları (APC International, 2002)

Düz ve ters piezoelektrik etki aşağıdaki denklemlerle tarif edilebilir:

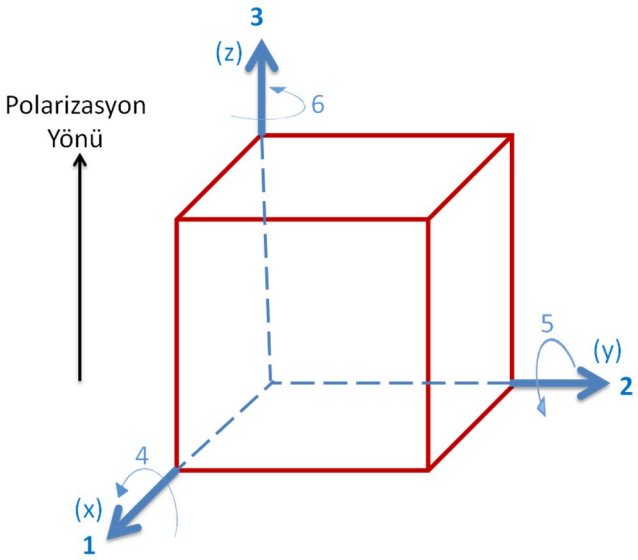
$$D_i = d_{ijk} X_{jk} \quad \text{(Direk etki)} \tag{2.2}$$

$$x_{ij} = d_{kij} E_k \quad \text{(Ters etki)} \tag{2.3}$$

Burada sırasıyla; piezoelektrik malzemeye uygulanan gerilim X_{ij}, malzemenin yüzeyinde oluşan yük yoğunluğu D_i, k yönünde uygulanan elektrik alan E_k, malzemede biriken gerilme x_{ij} ve birimleri pC/N ve pm/V olan piezoelektrik yük katsayıları ise d_{ijk} ve d_{kij}' dir. Üçüncü derece tensörleri olan d_{ijk} ve d_{kij} katsayıları ters ve direk piezoelektrik etki için termodinamik açıdan aynıdır (Eitel ve ark., 2001; Bokov ve Ye, 2002).

Piezoelektrikler anizotropik davranış sergilediğinden, maruz kaldıkları mekanik kuvvet ya da elektrostatik alanla ilişkili olarak fiziksel sabitlere sahiptirler. İki alt indisle gösterilen bu sabitler, aynı zamanda malzemenin fiziksel özelliklerinin kanıtıdır. Şekil 2.3.'de bir piezoelektrik malzemeye etki eden kuvvet yönleri ve polarizasyon gösterilmiştir. 1, 2 ve 3 numaraları sırasıyla x, y ve z eksenlerini temsil etmektedir. 3 yönü genellikle kutuplama ekseni olarak alınır. 4, 5 ve 6 numaraları da kayma düzlemlerini gösterir (APC International, 2002).

Bir piezoelektrik seramiğin elektromekanik özelliklerini gösteren sabitler; piezoelektrik yük katsayısı (d_{31} ve d_{33}), piezoelektrik gerilim katsayısı (g_{31} ve g_{33}) ve piezoelektrik bağlaşma faktörü (k_{31}, k_{33}, k_p ve k_t)'dür. Örneğin d_{33}, 3 yönünde uygulanan birim elektrik alanın, 3 doğrultusunda meydana getirdiği gerilmeyi; ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim kuvvete karşılık, yine 3 yönünde oluşan kutuplanmayı ifade eder (Jordan ve Ouanies, 2001).



Şekil 2.3. Kutuplanmış bir piezoelektriğin eksen yönlerinin gösterimi

2.2.1. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k)

Bir piezoelektrik malzemeye mekanik ya da elektriksel olarak bir güç uygulanabilir. Elektromekanik bağlaşma faktörü, uygulanan mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşen miktarını veya tam tersi bir dönüşümü gösteren bir ifadedir. Kalan enerji ise elastik ya da dielektrik olarak depolanmış ya da harcanmış enerjidir. Kısaca k, piezoelektriğin elektromekanik açıdan verimliliğini ifade eder ve aşağıda belirtilen bağıntılarla gösterilir (Jaffe ve ark., 1971).

$$k = \sqrt{\frac{\text{üretilen mekanik enerji}}{\text{sağlanan elektrik enerjisi}}} \tag{2.4}$$

$$k = \sqrt{\frac{\text{üretilen elektrik enerjisi}}{\text{sağlanan mekanik enerji}}} \tag{2.5}$$

Şekil 2.3.'teki gibi bir piezoelektrik seramiğin polarizasyon yönüne paralel doğrultuda uygulanan elektrik alanın, 1 ve 2 yönünde radyal titreşimlere sebep olan mekanik etkisi düzlemsel bağlaşma faktörü (k_p) olarak ifade edilir ve aşağıdaki bağıntı ile formüle edilir (Jordan ve Ouanies, 2001). Elektromekanik bağlaşma faktörü değerinin ulaşabileceği en yüksek değer 1'dir. Ancak çoğu çok-kristalli seramik malzemede bu değer en fazla 0,7 mertebesine ulaşabilmektedir.

$$k_p = \sqrt{2.51 \times \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)^2} \quad (2.6)$$

f_r: Rezonans frekansı (Hz)

f_a: Anti-rezonans frekansı (Hz)

2.2.2. Mekanik kalite faktörü (Q_m)

Mekanik kalite faktörü (Q_m), titreşime uğrayan bir piezoelektriğin iç sürtünmelerinin tersi olarak ifade edilir. Aşağıda belirtilen eşitliklerle gösterilir (Jaffe ve ark., 1971; Jordan ve Ouanies, 2001).

$$Q_m = \frac{1}{\text{iç sürtünme (ısı olarak kayıp)}} \quad (2.7)$$

$$Q_m = \frac{{f_a}^2}{2 \times \pi \times C \times Z_m \times f_r \times ({f_a}^2 - {f_r}^2)} \quad (2.8)$$

f_r: Rezonans frekansı (Hz)

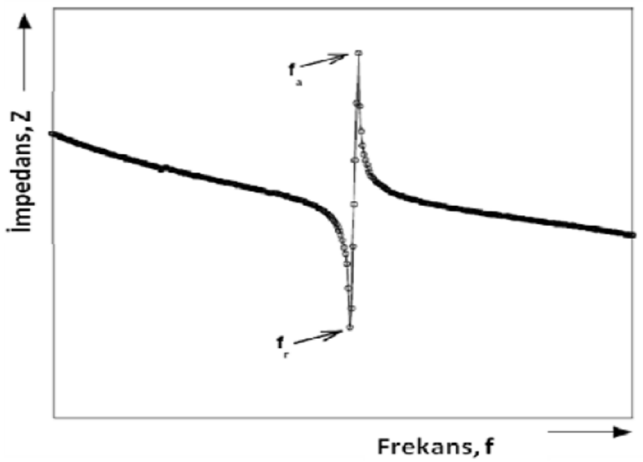
f_a: Anti-rezonans frekansı (Hz)

Z_m: Rezonanstaki empedans (Ω)

C: 1kHz'deki kapasitans (F)

Ferroelektrik kristallerde aynı yönde yönlenmiş dipollerin oluşturduğu bölgeler domain olarak isimlendirilirler. Bir ferroelektrik seramik, domain duvarları olarak adlandırılan ara yüzeyler ile birbirinden ayrılmış birçok domainden meydan gelir. Domain duvarlarının hareketi ne kadar zorsa iç sürtünmeler o kadar fazladır. Hareket halindeki domain duvarlarından kaynaklanan iç sürtünmeler, titreşen bir piezoelektrik malzemede enerji kayıplarına sebep olur. Bu nedenle, domain duvarlarının hareketleri bu kayıpların düzeyini belirler. Q_m iç sürtünmelerle ters orantılı olduğundan, titreşim hareketleri içeren uygulamalarda kullanılan piezoseramikler için yüksek bir Q_m değeri (>100) istenilen bir özelliktir (Jaffe ve ark., 1971).

Ayrıca, piezoelektrik seramiklerin rezonans özelliklerini ortaya koymak için, frekansa bağlı olarak empedansın ölçülmesi gerekir. Empedans değeri, alternatif akım altındaki elektriksel direnç olarak ifade edilebilir. Şekil 2.4.'te empedansın geçtiği maksimum ve minimum noktalar gösterilmiştir. Bu noktalar rezonans ve anti-rezonans frekanslarını belirtmekle birlikte, bu frekans piklerinin keskinliği ne kadar fazlaysa Q_m değeri de o kadar yüksek olmaktadır (Jordan ve Ouanies, 2001).



Şekil 2.4. Bir piezoelektriğin rezonans haline karşılık gelen empedans değerleri (Jordan ve Ouanies, 2000)

2.2.3. Piezoelektrik yük katsayısı (d)

Piezoelektrik yük katsayısı (d), elektrik alan altındaki malzemenin ürettiği mekanik gerilmeyi ya da mekanik bir kuvvete karşılık oluşan kutuplanmayı belirten önemli bir parametredir. Direk piezoelektrik etki için kullanılan birim Coulomb/Newton (C/N) iken, ters piezoelektrik etki birimi metre/volt (m/V)'tur. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak malzemenin piezoelektrik yük sabiti formülü gösterilmiştir.

$$d_{ij} = k_{ij} \times \sqrt{\varepsilon_0 \times K_i^T \times s_{ij}^E} \tag{2.9}$$

ε_0 : Vakumun geçirgenliği (8,85x10^{-12} F/m)

k_{ij}: Elektromekanik bağlaşma katsayısı

s_{ij}^E: Malzemedeki elastik uygunluk, (m^2/N)

K_i^T:Bağıl dielektrik sabiti

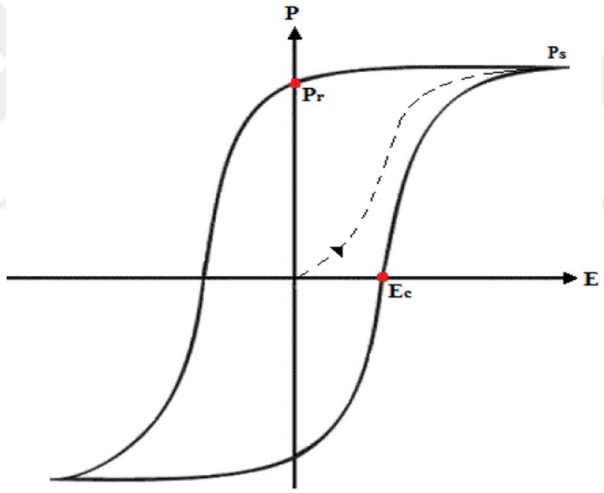
Sürekli hareket ve titreşim gerektiren cihazlarda yüksek piezoelektrik yük katsayısı (>300 pC/N) istenilen özelliklerden biridir (Jaffe ve ark., 1971; Jordan ve Ouanies, 2001).

2.3. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektriklik, bir elektrik alan altında polar bir kristaldeki dipollerin yönünün tersinirliği ve kendiliğinden polarizasyon olarak tanımlanır. Ferroelektrik malzemeler dışarıdan uygulanan elektrik alanla yönlendirilebilen polar eksenlere sahiptir.

Ferroelektrik seramiklerin en önemli özelliği, elektrik alana karşı çizilen polarizasyon grafiğinde oluşan histerisiz döngüsüdür ve elektrik alanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olmayan polarizasyon değişimi davranışı şeklinde tanımlanır. Şekil 2.5.'te tipik bir histerisiz döngüsü gösterilmektedir. Kutuplanmamış bir diske başlangıçta uygulanan elektrik alan, kristallerdeki dipolleri yönlendirmeye yetecek kadar bir etki gösterir ve polarizasyon, uygulanan elektrik alanla birlikte lineer olarak artar. Elektrik alan belirli bir değere ulaştıktan sonra dipollerin yönelimi de sabitlenmeye başlayacağından, polarizasyonda azalan bir artış görülür. Daha yüksek bir elektrik alanda da polarizasyon doyma noktasına (P_s) ulaşır.

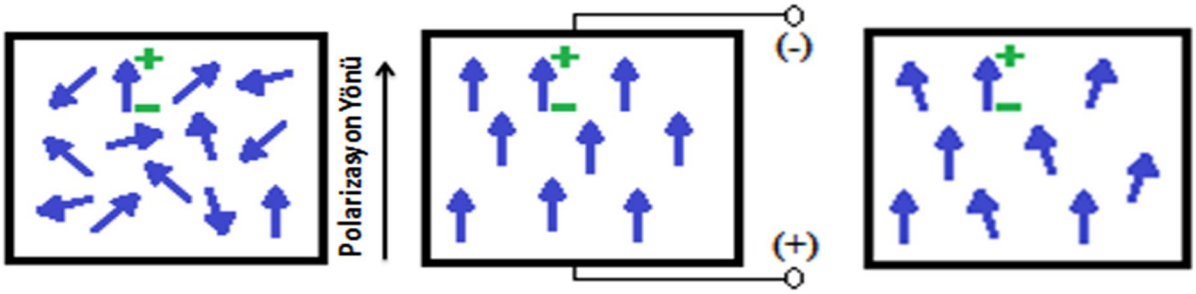
Elektrik alan sıfıra indirgendiğinde, malzeme net bir kalıcı polarizasyona (P_r) sahip olur. Daha sonra elektrik alan ters yönde uygulanmaya devam edilirse, oluşan elektrik alandan dolayı polarizasyon da ters yönde doyum noktasına ulaşır, böylece histerisiz döngü tamamlanmış olur. Polarizasyonun sıfıra eşit olduğu elektrik alana zorlayıcı elektrik alan (E_c) denir (Buchanan, 1991).



Şekil 2.5. Ferroelektrik kristale ait histeresiz döngü (Kalem, 2011)

Bir piezoelektrik seramik, rastgele yönlenmiş piezoelektrik kristallerden meydana gelmiş olarak kabul edilebilir. Bu rastgele yönlenme nedeniyle net piezoelektrik aktivite sıfırdır. Seramiğin her yerinde aynı doğrultuda yönlenme sağlanana kadar piezoelektriklikten bahsedilemez. Bu durumu aşmak ekstrüzyon ve sıcak dövme gibi özel üretim yöntemleriyle mümkündür. Ayrıca çok daha kolay bir yöntem olan "kutuplama" işlemi yaygın olarak uygulanır. Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi birbirine paralel yüzeyleri elektrotlanmış seramik, yüksek bir elektrik alana maruz kaldığı bir kutuplandırma işlemiyle seçilen bir kutup yönünde piezoelektrik hale getirilebilir. Kutuplama, Curie sıcaklığının altında gerçekleştirilip, histerisiz

döngüsünün yaklaşık dörtte biri kadar bir elektrik alan uygulanmasını içerir. Malzemenin kalıcı polarizasyona ulaşması durumunda kutuplama işlemi sona erdirilir. Ayrıca, kutuplama işleminin ve ferroelektrikliğin bulunması sentetik piezoelektriklerin üretimini de mümkün hale getirmiştir (Buchanan, 1991).



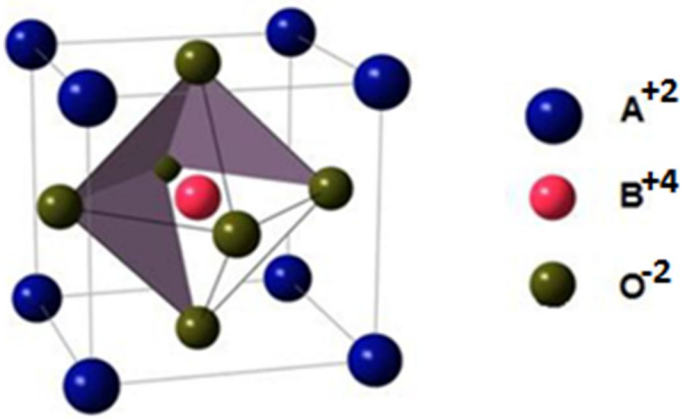
Şekil 2.6. Piezoelektrik seramiğe uygulanan kutuplama işlemi (Kalem, 2011)

Dielektrik özellik sergileyen malzemeler için ferroelektriklik oldukça önemlidir. Elektrik alan altında kutuplandığında normal dielektrikler ≈100 dielektrik sabitine sahipken, ferroelektrik özellik gösteren dielektriklerde bu değer $\approx 10^4$ civarındadır. Curie sıcaklığının (T_c) üzerine çıkıldığında malzeme ferroelektrik özelliğini kaybedip normal dielektrik davranış sergiler. Bu nedenle T_c'nin altında ve T_c'ye yakın sıcaklıklarda en yüksek dielektrik sabiti değerlerine ulaşılır (Kao, 2004).

Ferroelektrik malzeme içerisinde dört farklı seramik grubu bulunmaktadır. Kristal birim hücrelerine göre ayrılan ferroelektrik yapılar; tungsten bronz, perovskit (ABO_3), piroklor ve bizmut tabakalı yapılardır. Aralarında en yaygın olarak kullanılan ise perovskit yapılı ferroelektriklerdir (Haertling, 1999).

2.4. Perovskit Yapı

Perovskit yapısı, ABO_3 birim formülüne sahiptir. Yapı içerisinde O^{-2} iyonlarıyla kuşatılmış ve 12 tane koordinasyon sayısına sahip olan A-konumlu katyonlar, basit kübik yapının köşelerinde yer alır. O^{-2} iyonlarının oktahedral merkezinde ve aynı zamanda basit kübik yapının merkezinde de B- konumlu katyon konumlanır. Şekil 2.7. basit kübik perovskit yapıyı temsil etmektedir. Bu yapı ismini kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) olan perovskit mineralinden almaktadır (Ye, 1998).



Şekil 2.7. Kübik perovskit birim hücresi. Kübik yapının köşelerindeki A katyonları, yüzey merkezindeki oksijen iyonları ve oktahedral konumun merkezindeki B katyonu (Tailor, 2004)

Sitokiyometri ve yük dengesini korumak için, birim formülde 3 adet O^{-2} anyonunun negatif yük toplamını dengelemek amacıyla, A ve B katyonlarının valans yüklerinin +6' ya eşit olduğu katyon kombinasyonu koşulu yerine getirilmelidir. Bu durum, iki yada daha fazla iyonun kristolografik olarak eşdeğer yerleştiği konumlarda kompleks perovskit yapının oluşmasına izin verir.

Bu ve buna benzer çok sayıda malzeme yapısının teknolojik uygulamalar için ilgi çekici işlevsel özelliklerinin bulunması, perovskit yapının fizik ve malzeme bilimi alanında dikkat çekmesini sağlamıştır. Katyon kombinasyonlarının geniş bir yelpazede sahip olduğu uyum ve perovskit yapının esnekliği; hem yeni malzeme sistemlerinin geliştirilmesi hem de kristal kimyası ve fiziksel özelliklerin arasındaki ilişkinin geliştirilmesi için mükemmel bir çerçeve sağlar (Ye, 1998; Bokov ve Ye, 2002; Ye ve Bokov, 2004; Bokov ve Ye, 2006; Samara ve Venturini, 2006; Zhao ve ark., 2009)

Perovskit yapıda önemli bir yere sahip olan ferroelektrik malzemeler, uygulamalarda en çok tercih edilen ve en yüksek pazar payına sahip gruptur. Baryum titanat, kurşun zirkonyum-titanat ve kurşun magnezyum titanat-kurşun titanat kompozisyonları ticari amaçlı olarak yaygın şekilde üretilen ferroelektrik seramiklerdir (Goodman, 1953).

2.5. PMN-PT Katı Çözelti Sistemleri

Perovskit kurşun magnezyum niyobat, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, (PMN) ilk olarak 1950'lerin sonlarında Sovyet bilim insanları (Bokov ve Myl'nikova, 1960) tarafından sentezlenmiş ve dielektrik özellikleri geniş çapta incelenmeye başlanmıştır. Bu seramiklerin dikkat çeken özelliği oda sıcaklığının hemen altında en yüksek dielektrik sabiti değerlerini göstermesidir.

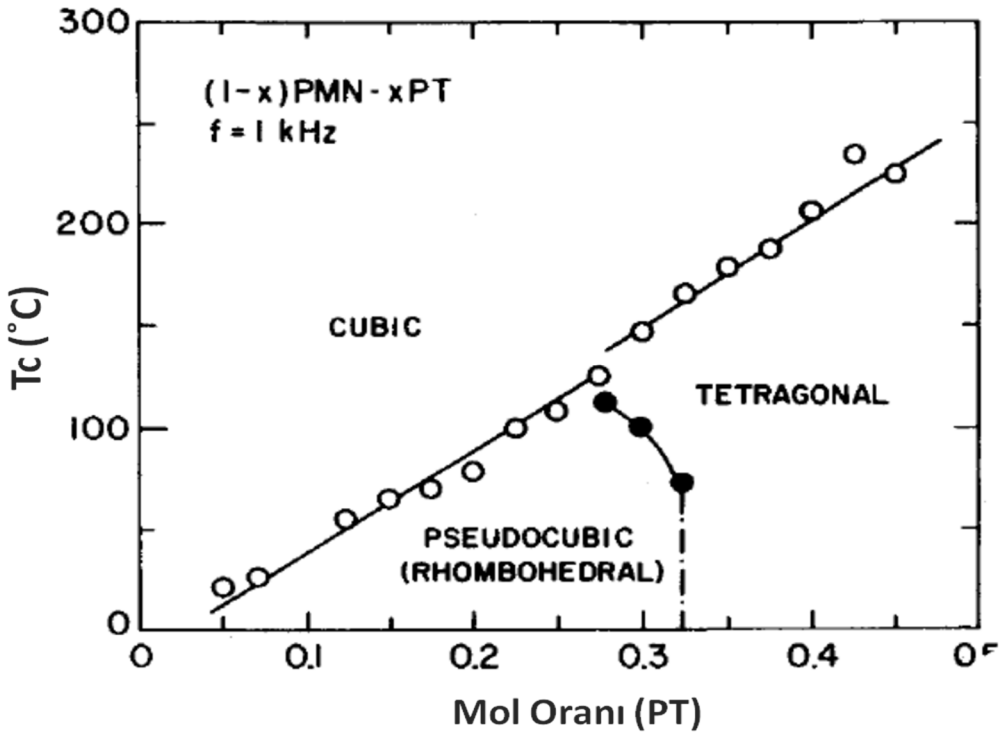
Frekansın arttırılmasıyla maksimum değer azalmakta, aynı zamanda maksimum dielektrik sabitini gösteren sıcaklık değeri de artmaktadır. Bu davranış relaksör ferroelektriklerin tipik bir davranışı olarak ifade edilmiştir (Swartz ve Shrout, 1982; Swartz ve ark., 1984).

Son dönemlerde, PMN ve PMN esaslı malzemelerde elektrosınırlayıcı gerinim uygulamaları çok fazla dikkat çekmektedir. PMN esaslı seramiklerden üretilen elektrosınırlayıcı gerinimlerin, $BaTiO_3$ esaslı seramiklerin gerinimlerinden daha geniş bir büyüklüğe sahip olduğu, hatta PZT seramiklerinin piezoelektrik gerinimlerinden de birkaç kat büyük olduğu bildirilmiştir. PMN sadece elektrosınırlayıcı cihazlar için önemli bir malzeme olmayıp, aynı zamanda yüksek dielektrik sabiti gerektiren uygulamalar için de umut verici olmuştur (Swartz ve ark., 1984).

Dielektrik sabiti ve elektrosınırlayıcı katsayı gibi elektromekanik özellikler bazı katkı maddeleriyle daha iyi hale getirilebilmektedir. PMN'ye $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ ya da $SrTiO_3$ eklenmesiyle çok tabakalı kapasitörler ve elektrosınırlayıcı eyleyici uygulamaları için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. PMN-PT ve PMN-PZ tipi seramikler, $PbTiO_3$ veya $PbZrO_3$ ile birlikte $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$'ün katı çözeltileri halinde üretilmektedir (Pilgrim ve ark., 1992).

PMN'nin yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu bilinmektedir. Paraelektrik-ferroelektrik geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında olsa bile, 490 ˚C faz geçiş sıcaklığına sahip normal bir ferroelektrik bileşik olan $PbTiO_3$ (PT)'nin eklenmesiyle PMN'nin geçiş sıcaklığı arttırılabilir. PMN'ye PT ilavesiyle sadece çalışma sıcaklığı aralığı artmaz, aynı zamanda dielektrik özellikleri de artış gösterir (Shrout ve Fielding, 1990). Morfotropik faz sınırında PMN-PT'nin Curie sıcaklığı 160 ˚C olarak belirtilmiştir (Jaffe ve ark., 1971; Taşpınar, 1997)

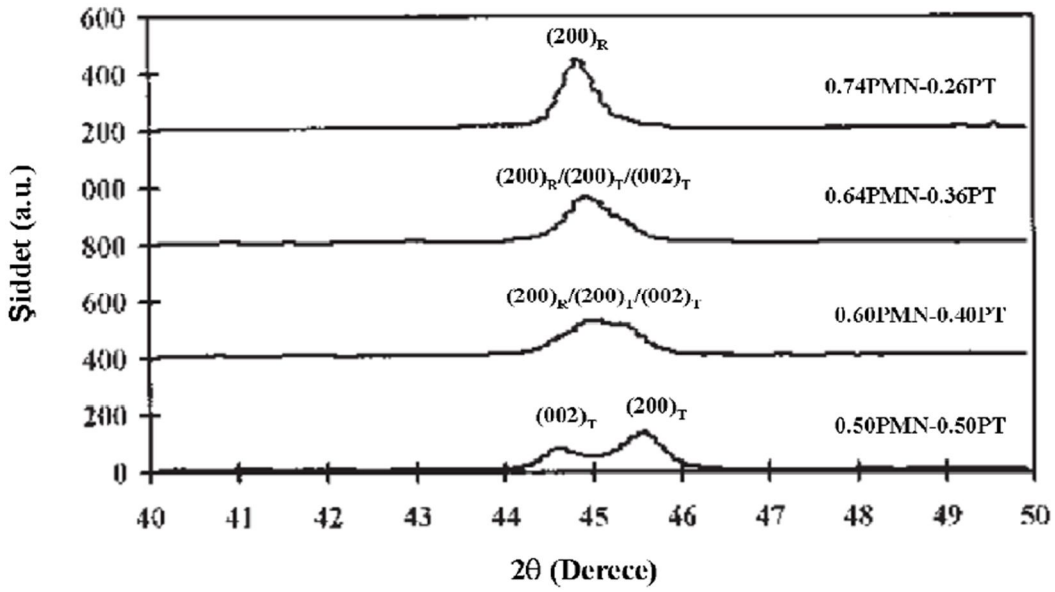
Şekil 2.8.'deki faz diyagramında, kurşun titanat içeriği yaklaşık molce yüzde ≈32,5 değerinde olan, ayrı psedokübik (rombohedral) ve tetragonal fazların bulunduğu, PMN-PT katı çözelti sisteminde bulunan bir morfotropik faz sınırı (MFS) gösterilmektedir. MFS civarındaki kompozisyonlarda da PMN'ye benzer olarak yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler gözlemlenmiştir. Örneğin, (1-x)PMN-xPT (x=0,32-0,33) kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki serbest dielektrik sabiti (K^T) ≈ 3700, dielektrik kaybı (tan δ) ≈ %2, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) = 590-640 pC/N ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısının (k_p) = %61-%62 olduğu ortaya koyulmuştur (Kelly ve ark., 1997). Özellikle d_{33} ve K^T değerleri, piezoelektrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan PZT seramiğinden çok daha yüksektir (Colla ve ark., 1998; Haertling, 1999).



Şekil 2.8. PMN-PT sistemine ait faz diyagramı (Choi ve ark., 1989)

MFS bölgesindeki (1-x)PMN-xPT'ye ait ve x miktarları değişen 4 farklı kompozisyonunun, (200) pikine ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. X-ışınları analizleri de bu faz sınırı bölgesinin varlığını ortaya koymaktadır. Rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunduğu MFS bölgesinde, rombohedralden tetragonal faza geçiş PT miktarındaki artışla gözlenmiştir. Bu faz geçişi boyunca bir arada bulunan fazlar, x=0,26 değerinde sadece rombohedral faza ait tek pik olarak bölgede bulunur. PT miktarı, x=0,50 civarına gelene kadar her iki faz birlikte bulunurken, x=0,50 değerinde (002) ve (200) pikleri yalnızca tetragonal fazın varlığını gösterir. MFS kompozisyonu yakınlarında bulunan kompozisyonlar için dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin anormal bir şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir (Kelly ve ark., 1997).

Bununla birlikte, MFS kompozisyonu ve iki fazın bulunduğu kompozisyonlar için kesin değerler yoktur. Kelly ve ark.'na göre MFS; 0,655PMN-0,345PT kompozisyonuna sahiptir ve MFS'yi çevreleyen yaklaşık %12 mol PT aralığında iki fazlı bir bölge vardır. Bu bölge rombohedral fazdaki 0,72PMN-0,28PT kompozisyonu ile tetragonal fazdaki 0,60PMN-0,40PT kompozisyon sınırları arasındadır (Kelly ve ark., 1997).



Şekil 2.9. MFS bölgesindeki (1-x)PMN-xPT' ye ait 4 farklı kompozisyonun X-ışınları kırınım desenleri (Kelly ve ark., 1997)

MFS kompozisyonlarındaki üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle PMN-PT seramikleri; çok katmanlı kapasitörler, eyleyiciler, sensörler, enerji dönüştürücüler ve elektro-optik cihaz uygulamalarında kullanıma uygundur (Park ve Shrout, 1997).

2.6. PMN-PT'nin Dielektrik ve Piezoelektrik Özellikleri

Gelecek vadeden PMN-PT sistemi [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$)], Çizelge 2.1.'de verilen özellikleriyle, PZT seramiklerine göre daha üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergilemektedir. PMN-PT seramiklerinin önemli özellikleri; düşük Q_m değerinden kaynaklanan küçük histerisiz döngülerine, yüksek piezoelektrik katsayısı ve dielektrik sabitine sahip olmasıdır (Jaffe ve ark., 1971; Taşpınar, 1997; Çağatay ve Timuçin, 2000).

Çizelge 2.1: Çeşitli piezoelektrik seramiklerin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri (Çamurlu, 2001)

Seramik Kompozisyon	d_{33}*	k_p	K^T	Q_m
$BaTiO_3$	120	0,28	1500	500
PZT4*	292	0,55	1300	500
PZT5*	384	0,58	1700	75
PMN-PT	400-815	0,55-0,62	3000-12000	30-100

*d_{33} (pC/N)
*PZT4 ($Pb_{0,94}Sr_{0,06}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$)
*PZT5 ($Pb_{0,988}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,976}Nb_{0,024}O_3$)

Dielektrik ve piezoelektrik özellikleri geliştirmek amacıyla PMN-PT sisteminde kapsamlı bir şekilde çalışmalar yapılmıştır. Wu ve ark.'nın çalışmasında, $Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$-$PbTiO_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$, (PMN-PT-LMN) üçlü sisteminde rombohedral ve tetragonal fazları ayıran morfotropik faz sınırı etrafındaki kompozisyonlara sahip seramiklerin yapısal gelişimi ve ferroelektrik karakteristikleri molce %0-5 aralığındaki LMN içeriğiyle incelenmiştir. Lantanyum magnezyum niyobat, (LMN) rombohedral yapıda kompleks bir perovskittir. PMN ve PT ile katı çözelti oluşturur. LMN katkıları, perovsit yapının B konumlarındaki Mg^{+2} ve Nb^{+5} iyonlarının dizilişini iyileştirmek ve A konumlarındaki La^{+3} iyonu tarafından oluşturulan yüksek elektrostatik alan oluşturmak için yapıya ilave edilmiştir (Wu ve ark., 1995).

Geçiş sıcaklığında, artan PT içeriğiyle T_c'nin yükseldiği, La^{+3} iyonlarının katkısıyla da T_c'nin düştüğü belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Wu ve ark., MFS bölgesinde bulunan %32,5 PT içeren PMN-PT sistemine molce %5 La^{+3} katkısının d_{33}'ü 815 pC/N' ye arttırdığını bildirmiştir. Fakat bu yüksek d_{33} değeri, Q_m'nin yaklaşık 30 gibi düşük bir değerde olmasına neden olmuştur (Wu ve ark., 1995).

Kelly ve ark., piezoelektrik davranışlara odaklanarak yaptıkları çalışmalarında, molce %28 ile 40 aralığında kurşun titanat içeren PMN-PT kompozisyonlarını, kolumbit metoduyla hazırlamışlar ve 0,655PMN-0,345PT kompozisyonunda K^T=5400, d_{33}=720 pC/N ve k_p=0.62 gibi yüksek değerlere ulaşmışlardır. Oldukça yüksek piezoelektrik katsayısının herhangi bir katkı kullanılmadan elde edilmesi dikkate alınmaya değerdir (Kelly ve ark., 1997). Ancak malzeme üretim süreci sırasında ortaya çıkabilen ikinci fazlar nedeniyle saf perovskit yapıda PMN-PT üretimi, PZT ve BT kompozisyonlarının üretimine kıyasla kolay değildir (Cross, 1994). Bu nedenle, PMN-PT seramiklerinden elektronik seramik endüstrisinde PZT ve BT kadar yararlanılamamaktadır (Choi ve ark., 1989)

2.7. Piroklor Problemi

Diğer birçok ferroelektrik seramiğin aksine, PMN-PT'nin perovskit yapıda üretimi, başlangıç oksit hammadde karışımının kalsinasyonu ile basitçe yapılamaz (Inada, 1977). PMN üretiminde kullanılan oksit karışımının kalsinasyonu sırasında aşağıdaki reaksiyon adımlarının oluştuğu literatürde ortaya koyulmuştur (Bouquin ve ark., 1991):

$$PbO + Nb_2O_5 + MgO \text{ (az miktarda)} \xrightarrow{500\text{-}700\ ^\circ C} \text{Piroklor} \qquad (2.10)$$

$$\text{Piroklor} + MgO + PbO \xrightarrow{700\text{-}900\ ^\circ C} Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \text{ (Perovskit)} \qquad (2.11)$$

Bu iki reaksiyondan, 2.10 reaksiyonu tam anlamıyla denk olmadığı için istenmeyen piroklor fazının tamamıyla perovskite dönüşmediğini gösterir (Taşpınar, 1997). Son ürün, perovskit ve piroklor fazlarının bir karışımıdır. Piroklor fazı hem çok düşük Curie sıcaklığına (Tc ≈ -70 °C) hem de düşük dielektrik sabitine sahip olduğundan, yapısında bulunduğu tüm ferroelektrik malzemelerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır (Bouquin ve ark., 1991).

$Pb_xNb_yMg_zO_t$ genel ifadesiyle gösterilen piroklor fazı birçok farklı kimyasal kompozisyonda ortaya çıkabilir. Bugüne kadar rapor edilen kompozisyonlardan bazıları; $Pb_5Nb_4O_5$, $Pb_3Nb_2O_8$ (Bouquin ve ark., 1991), $Pb_3Nb_4O_{13}$, $Pb_2Nb_2O_7$ (Inada, 1977), $Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}$ (Shrout ve Swartz, 1983), $Pb_{1.86}Nb_{1.76}Mg_{0.24}O_6$ (Wakiya ve ark., 1993), $Pb_{(3+3x/2)/2}(Mg_xNb_{2-x})O_{0.65}$ ($0<x<0,5$) (Wakiya ve ark., 1994) ve $Pb_{2-x}(Mg_{0.286}Nb_{1.714})O_{6.571-x}$ ($0<x<0,286$)'dır (Guha, 1999). Bu kimyasal formüllerin ortak yanı, piroklor fazının temelde PbO ve Nb_2O_5 oksitlerinden oluşması ve ayrıca az bir miktar MgO da ihtiva edebilmesidir. Perovskit fazda Pb/Nb oranı 1,5 iken, piroklor fazda bu oran 1,5'tan daha az ya da tam bu değerdedir. Bu nedenle, piroklordan perovskit dönüşüm reaksiyonu (reaksiyon 2.11); MgO'nun ve bir miktar da PbO'nun piroklor latisine difüzyon prosesi olarak tanımlanabilir. Bu üç oksit içinde en düşük ergime sıcaklığına (~888 °C) sahip olan PbO'nun piroklor latisindeki difüzyon hızının da en yüksek olması beklenir (Weast ve Astle, 1979-1980). Bu nedenle, bu reaksiyonun hızını belirleyen asıl etken düşük difüzyon hızına sahip olan MgO'dur. PMN-PT sisteminde, reaksiyona giren bileşenlerin homojenliğinin arttırılması, bu bileşenler arasındaki difüzyonu ve reaksiyonu hızlandırır. Bu durum göz önüne alınarak, MgO'nun oksit karışımındaki homojen dağılımı ve parçacık boyutunun küçültülmesinin perovskit faz oluşumuna olumlu etki ettiği belirlenmiştir (Taşpınar, 1997).

Yukardaki tartışma esas alındığında, piroklor içermeyen PMN-PT tozunun elde edilebilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin, özellikle MgO'nun, homojenliğinin arttırılmasının asıl önemli faktör olduğu söylenebilir. Ayrıca perovskite oranla düşük yoğunluğa sahip olan piroklor, içerdiği kurşun bakımından zengin olmayıp sinterlenen numunenin yüzeyinde birikir. Bu sebeple sinterleme işleminden sonra numunelerin yüzeylerinde bir miktar zımparalama işlemi uygulanıp piroklor fazı mümkün olduğunca düşük seviyelere indirilebilir (Gupta ve Kulkarni, 1995; Costa ve ark., 2001).

Şu ana kadar geliştirilen birçok yöntem, bu prensibe dayanarak piroklor fazının oluşumunu engellemeyi sağlamıştır. Bu yöntemler temelde: (1) iki adımlı kalsinasyon yöntemi ve (2) tek adımlı kalsinasyon yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Swartz ve Shrout, iki

kalsinasyon adımından oluşan kolumbit yöntemini geliştirerek piroklor fazının oluşumunu engellemeyi başaran ilk bilim insanları olmuşlardır (Swartz ve Shrout, 1982):

$$MgO + Nb_2O_5 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} MgNb_2O_6 \text{ (Kolumbit)} \quad (2.12)$$

$$MgNb_2O_6 + 3PbO \xrightarrow{700\text{-}900\ ^\circ C} 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \text{ (Perovskit)} \quad (2.13)$$

İlk kalsinasyon adımında (reaksiyon 2.12), Nb_2O_5 ve MgO karışımı 1000 °C civarında ısıl işleme tabi tutularak kolumbit fazının oluşması sağlanır. İkinci kalsinasyon adımında $MgNb_2O_6$, PbO ile karıştırılır ve ısıl işlem yoluyla reaksiyona sokulur. Böylece, Nb_2O_5 ve MgO önceden reaksiyona sokularak atomik seviyede üniform olarak karışmış olmaları sağlanır. PbO nispeten daha kolay difüze olduğundan, reaksiyon 2.13 daha düşük sıcaklıkta tamamlanır. Ayrıca PbO ve Nb_2O_5 taneciklerinin direk teması engellenmiş ve bu sayede piroklor oluşumunun önüne geçilmiş olur. Bugüne kadar geliştirilmiş diğer birçok yöntem ise tek adımlı kalsinasyon başlığı altına girmektedir. Bunlar; sol-jel, solüsyon esaslı prosesler, $Mg(NO_3)_2$ karıştırma, birlikte çöktürme yöntemleri, mekanokimyasal pulverizasyon ve termal sprey yöntemleridir. Bu yöntemler; ya yüksek enerjili öğütme metodu kullanarak ya da toz karakteristiklerini optimize ederek reaksiyona giren bileşenlerin reaktivitelerinin arttırılması prensibine dayanır. Söz konusu toz karakteristikleri; parçacık boyutu, spesifik yüzey alanı, başlangıç hammaddelerinin reaktivitesi gibi özellikleri kapsamaktadır.

Yukarıda verilen iki yaklaşım uygulanarak PMN-PT sisteminde piroklor faz oluşumu kısmen ya da tamamıyla engellenebilmiştir. Ancak bu proses yöntemleri birden çok adım içermektedir. Örneğin, geleneksel iki adımlı kalsinasyon yönteminde, perovskit fazda PMN elde edebilmek için iki öğütme ve iki kalsinasyon adımı gerekmektedir. Tek adımlı kalsinasyon yönteminde ise ya özel hammaddeler ya da özel ekipmanlar kullanılır. Sol-jel yöntemi, solüsyon esaslı prosesler, birlikte çöktürme ve termal sprey gibi bazı yöntemlerde ise geleneksel kolumbit yönteminden daha fazla proses adımları uygulanmaktadır.

Bu yöntemlerin dışında, sitokiyometrik miktardan daha fazla MgO kullanımının da piroklor oluşumunun engellemesinde pozitif etkisi olduğu bildirilmiştir (Swartz ve ark., 1984; Bouquin ve ark., 1991; Cao ve ark., 2010). PMN-PT seramiklerinde değişen PMN-PT kompozisyonunun özellikler üzerine etkisinin incelendiği daha önceki çalışmalarda genelde kolumbit yöntemi kullanılmıştır (Choi ve ark., 1989; Kelly ve ark., 1997).

Bu tez çalışmasında ise PMN-PT esaslı seramikler, kompleks ve çok aşamalı yöntemler yerine sadece ekstra MgO ve tek kalsinasyon adımı kullanılarak katı hal sentezleme yöntemiyle üretilmiştir.

2.8. PMN-PT Sistemlerinde Dopant Etkisi

Bir malzeme içerisine atomca %0.05-5 gibi az miktarlarda katkılanan elementlerin etkisine dopant etkisi adı verilmektedir. Özellikle piezoseramikler, Çizelge 2.2.'de verilen alıcı ve verici dopant iyonlarla katkılandırılarak kullanım alanlarına göre uygun özelliklere sahip hale getirilebilirler (Moulson ve Herbert, 1990).

Çizelge 2.2: Perovskit yapıda dopant etkisi yaratan iyonlar (Moulson ve Herbert, 1990)

A-konumu vericileri	La^{+3}, Bi^{+3}, Nd^{+3}
B- konumu vericileri	Nb^{+5}, Ta^{+5}, Sb^{+5}
A-konumu alıcıları	K^{+}, Rb^{+}
B-konumu alıcıları	Co^{+3}, Fe^{+3}, Sc^{+3}, Ga^{+3}, Cr^{+3}, Mn^{+3}, Mn^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}

Çizelge 2.2.'den anlaşılacağı gibi, perovskit yapıdaki A^{+2} ve B^{+4} konumları düşük valans elektronuna sahip iyonlarla (+1, +2, +3) katkılandırılırsa alıcı; yüksek valans elektronuna sahip iyonlarla (+3, +5) katkılandırılır ise verici iyonlar olarak adlandırılırlar. Birçok piezoelektrik seramiğin yumuşak ve sert karakterli olmasında en büyük etkenlerden birisi dopant etkisidir.

PZT seramiklerine alıcı iyonlar katkılandığında, perovskit yapıda elektron dengesini sağlamak amacıyla oksijen boşluğu kusurları oluşur. Bu kusurlar domain duvarlarında birikirler ve domain duvarlarının hareketlerinin kısıtlanmasına sebep olurlar. Böylece zorlayıcı elektrik alan (E_c) yükselir ve yapıda pinning denilen etki görülür. Bu durum piezoelektriğin sert karakterde olmasına neden olur. Eğer verici iyonlar katkılanırsa, perovskit yapıda bu defa kurşun boşluğu kusurları oluşur. Kurşun boşluklarının yapı içerisinde hareketi çok zor olduğu için domain bölgelerine birikip herhangi bir hareket kısıtlaması sağlayamazlar. Bu durum; yüksek K^T, düşük E_c ve yüksek d_{33} değerlerine sahip yumuşak karakterli PZT seramiklerinde gözlemlenir (Uchino, 2000).

Alıcı ve verici iyonlar, farklı piezoseramik kompozisyonlarında bazen aynı etkiyi gösterebileceği gibi, bazen de farklı etkiler yaratabilir. Örneğin $Fe^{+2,+3}$ katyonu PZT ve PMN-PT seramiklerinde farklı etki gösterir. Perovskit yapılarında farklı valans yüklerine sahip bu seramiklere $Fe^{+2,+3}$ katkılanması yapıldığında PZT'nin Q_m değeri yükselip sert karakter kazanırken; PMN-PT'nin elektromekanik özelliklerinde büyük bir değişim olmadığından yumuşak karakter sergilemeye devam eder. Fakat PZT ve PMN-PT sistemlerinin B

konumlarına, $Mn^{+2,+3,+4,+7}$ katyonlarının katkılanması sonucu her iki sistemin de elektromekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Dielektrik ve piezoelektrik özelliklerde bir azalma meydana gelse de, her iki sistem de sert karakterli yapıya sahip olurlar. E_c değerinin artmasıyla düşük elektrik alandan etkilenmeyen eyleyiciler ve dönüştürücüler gibi yüksek güç gerektiren uygulamalarda bu sert karakterli piezoseremikler tercih edilir (Chen ve ark., 2001).

2.8.1. PMN-PT sistemlerine PMS katkıları

Literatürde birçok araştırmacı, ölçülebilir seviyede titreşim oluşturabilen piezoelektrik seramikleri geliştirmek amacıyla PZT gruplarındaki yüksek güç özelliklerini incelemişlerdir. PZT'ye $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$, (PMS) eklenmesiyle bir katı çözelti sistemi oluşturulduğunda bu özelliklerin belirgin bir şekilde geliştirildiği ortaya koyulmuştur (Lee ve ark., 2008). PMS tek fazlı değildir, piroklor ve perovskit karışımı bir fazdır. Ancak PMS-PZT fazı, PMS'nin düşük konsantrasyon değerlerinde olduğu zaman tek perovskit fazını göstermektedir.

Takahashi ve ark.'nın çalışması, tipik bir relaksör ferroelektrik olan PMN-PT katı çözelti grubuna az miktarda PMS eklenmesiyle oluşan yüksek güç piezoelektrik özelliklerini içermektedir. Seramik numuneler; x(PMS)-y(PMN)-z(PT) ($x+y+z=1$, $0\leq x\leq 0.05$, $0.32\leq z\leq 0.38$) şeklinde geleneksel seramik üretim yöntemiyle hazırlanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin tozlarının X-ışını saçılımı kullanılarak elde edilen XRD desenlerinde, bir miktar piroklor fazının (222) piki ve perovskite ait (110) ve (101) pikleri saptanmıştır. PMS; alıcı bir katkı maddesi gibi davranarak katkısız PMN-PT kompozisyonlarının Q_m değerlerini arttırmıştır (Takahashi ve ark., 1996).

Takahashi ve ark., 1998 yılında yaptıkları bir başka çalışmada, ferroelektrik seramik olan PMS-PMN-PT'nin yoğunluk ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Çizelge 2.3.'te her bir farklı kompozisyonun yoğunluğu (ρ), dielektrik sabiti (K^T), piezoelektrik sabiti (d_{31}) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) verilmiştir. 0,62PMN-0,38PT numunesi (x=0, y=0,62, z=0,38) nispeten yüksek d_{31} ve düşük Q_m sergilemesiyle 'yumuşak' malzeme; 0,57PMN-0,38PT-0,05PMS numunesi (x=0,05, y=0,57, z=0,38) düşük d_{31} ve yüksek Q_m ile 'sert' malzeme olarak kabul edilmiştir. 0,6625PMN-0,325PT-0,0125PMS numunesinin (x=0,0125, y=0,6625, z=0,325) ise 'yumuşak' ve 'sert' malzeme arasında bir özellikte olduğu belirlenmiştir (Takahashi ve ark., 1998).

Çizelge 2.3: xPMS-yPMN-zPT kompozisyonlarının özellikleri (Takahashi ve ark., 1998)

Kompozisyon/elektriksel özellik	$\rho(gr/cm^3)$	K^T	$d_{31}(pC/N)$	Q_m
0,62PMN-0,38 PT	7,95	2930	-150	90
0,6625PMN-0,325PT-0,0125PMS	7,91	2780	-146	440
0,57PMN-0,38PT-0,05PMS	7,98	2260	-109	725

PMN-PT seramiklerine yapılan PMS katkıları sonucunda üretilen piezoseramiklerin hepsinde istenilmeyen piroklor fazı mevcuttur. Ayrıca PMN-PT-PMS üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda faz yapısına ait yeterli bilgi bulunmayıp, mikroyapı ve faz yapısıyla ilgili elektriksel özelliklerin ilişkisi irdelenmemiştir. Bu noktadan hareketle, bu tez çalışmasında PMS katkısının PMN-PT kompozisyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden tek kalsinasyon adımıyla katı-hal sentezleme metodu ve ekstra MgO kullanılarak [(1-x)(PMN)-(x)(PT)] kompozisyonlarında MFS'ye yakın x değerlerine sahip numuneler üretilerek optimum özellikler sergileyen kompozisyon belirlenmiş ve seçilen katkısız PMN-PT kompozisyonuna atomca %2-10 aralığında PMS katkısı yapılarak yoğunluk, mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik parametreler gibi yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında çok kristalli PMN-PT ve PMN-PT-PMS piezoelektrik seramik tozlarının sentezlenmesi için, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu tercih edilmiştir. Üründe istenilmeyen fazların oluşumunu engellemek için kompozisyonda fazladan MgO kullanılmıştır. Çalışmanın deneysel kısmında çok kristalli (1-y)[(1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]- (x)($PbTiO_3$)] - (y)[$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$] seramik tozları x = 0.30-0.39 ve y = 0-0.10 olacak şekilde farklı kompozisyonlarda üretilmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Kullanılan başlangıç hammaddeleri PbO (%99.9 saflıkta, Alfa Aesar), MgO (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich), Nb_2O_5 (%99.5 saflıkta, Alfa Aesar), TiO_2 (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich), MnO (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich) ve Sb_2O_3 (%99 saflıkta, Alfa Aesar) oksit tozlarıdır.

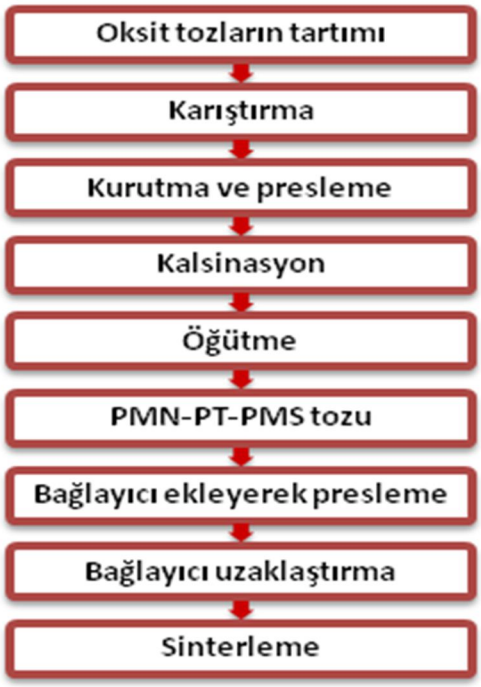
3.2. Seramik Numunelerin Üretimi

Farklı kompozisyonlardaki seramik tozları, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı hal sentezleme metoduyla üretilmiştir. İstenilen tek fazlı kompozisyonu üretip elektriksel özellikleri kötü yönde etkileyen piroklor fazının oluşumunu engellemek için kompozisyona ekstra %5 mol MgO tozu eklenmiştir. Bu sebeple üretilen kompozisyon (1-y)[(1-x)[$Pb(Mg_{0.35}Nb_{2/3})O_3$]- (x)($PbTiO_3$)] - (y)[$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$] olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.1.'de çok kristalli (1-y)[(1-x)PMN-(x)PT] – (y)[PMS] numunelerinin katı hal sentezleme yöntemi ile üretimine ait akış şeması verilmiştir.

(1-y)[(1-x)PMN-(x)PT] – (y)[PMS] kompozisyonuna göre oksit tozları SHIMADZU marka AUX320 model hassas terazide tartıldıktan sonra, tozların birbiri içerisinde homojen bir şekilde dağılması için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem; polietilen bir kap içerisine tartılan oksit tozlar, etanol (%99 saflıkta) ile 5 mm çapında ZrO_2 bilyelerin eklenmesiyle, JEOTEST marka kavanoz tipi bilyeli değirmende 8 saat boyunca 200 d/dk. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Karışan tozlar JEIO TECH marka ON-12G model etüvde 90 ˚C'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen homojen toz karışımı 16 mm. çapa sahip disk şeklindeki çelik kalıp içerisine yerleştirilerek, HİDROLİKSAN marka tek eksenli kuru preste disk şeklinde kalıplanarak pelet haline getirilmiştir. Pelet içerisinde

bulunan öğütmeden kaynaklı istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılması için PROTERM marka PLF 130/9 model kül fırını içerisinde 850 ˚C'de 4 ˚C/dk. ısıtma hızıyla kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Daha sonra agat havanda öğütülen pelet, toz haline getirilmiş ve tane boyutunu küçültmek için polietilen kap içerisinde değirmene yüklenerek öğütmeye tabi tutulmuştur. Bu işlem karıştırma işleminde kullanılan aynı bilye, sıvı ve karıştırma hızında 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İstenilen nihai PMN-PT-PMS tozları bu şekilde üretilmiştir.

Etüvde uygulanan kurutma işleminden sonra tozların içerisine ağırlıkça %2 PVA (polivinil alkol – $[CH_2CH(OH)]_n$, Ma=6000) bağlayıcısı eklenerek plastisite özelliği kazandırılmıştır. Tozlar, paketlenme yoğunluklarını arttırmak için ASTM 125 μm olan elekten geçirilip presleme işlemine tabi tutulmuştur. 150 MPa basınç altında tek eksenli presleme ile her biri 1,20 gr olacak şekilde tartılan tozlar, 16 mm çapa sahip disk şeklindeki kalıpta kalınlığı yaklaşık 1 mm olan peletler haline getirilmiştir. Daha sonra eklenen bağlayıcıyı uzaklaştırmak için peletler, 1 saat boyunca 2 ˚C/dk. ısıtma hızıyla 600 ˚C'de kül fırınında bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Çok kristalli PMN-PT-PMS tozlarının üretimine ait akış şeması

Sinterleme işlemi; kül fırınında 850 ˚C'de 4 ˚C/dk. ısıtma hızı ile 4 saat bekleme ardından, 1200˚ C'de 4˚ C/dk. ısıtma hızı ile 2 saat bekleme ve fırında soğutma olarak PMN-PT-PMS peletlerine uygulanmıştır. Sinterleme sırasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kurşun kaybını önlemek amacıyla, kapalı kroze konfigürasyonu kullanılmıştır. Bu sistemde;

alümina altlık üstünde bulunan numunelerin çevresine aynı kompozisyona sahip bir miktar PMN-PT tozu yerleştirilmiş ve üstleri bir alümina kroze ile kapatılmıştır. Sinterleme sırasında meydana gelecek olan PMN-PT tozu atmosferi ile peletler içerisinden kurşun kaybı engellenmiştir.

Farklı PMN-PT-PMS kompozisyonlarının her birinden 3'er tane numune sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında tüm numunelerin ölçüm ve karakterizasyonlarını doğru yapabilmek için yüzey pürüzlülüğü ve yüzey paralellikleri sağlanması gerekmektedir. Bunun için pelet numuneler sırasıyla 800 ve 1000 numaralı SiC zımparalardan geçirilmiştir.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1 Yoğunluk ölçümleri

Sinterlenen numunelerin yoğunluk hesaplamalarını yapabilmek için Arşimet tekniği kullanılmıştır. Ölçümler SHIMADZU marka AUX320 tipi hassas terazinin SMK-401 modelli yoğunluk ölçüm kitinde yapılmıştır. Öncelikle pelet numunelerin kuru ağırlıkları (m_k) ölçülmüştür. Daha sonra ksilen (ρ=0.88 g/cm^3, >% 98, Merck) içerisinde 24 saat bekletilen peletlerin açık gözeneklerinin ksilen ile dolması sağlanmıştır. Numunelerin askıdaki ağırlıkları (m_a) ölçüldükten sonra yüzeylerindeki ksilenden dolayı oluşan ıslaklık kuru bir peçete ile silinerek ıslak ağırlıkları ($m_ı$) ölçülmüştür. Bu ölçümler üçer kez tekrarlanarak aritmetik ortalaması alınmış ve doğruluk dereceleri arttırılmıştır. Eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak PMN-PT-PMS numunelerinin deneysel ve göreli yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\rho_{deneysel} = \frac{m_k}{m_ı - m_a} x\ \rho_{ksilen} \quad (3.1)$$

$$\%\rho_{göreli} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \quad (3.2)$$

3.3.2. DLS ölçümleri

Sinterlenmeden önce bilyeli değirmende öğütülüp sentezlenen PMN-PT-PMS tozlarının parçacık boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) metoduyla Zetasizer Nano ZS modeli lazer parçacık boyut analizi cihazı kullanılarak Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde tespit edilmiştir.

3.3.3. XRD analizleri

Sinterlenen numunelerin faz oluşumlarını incelemek için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki BRUKER D8 ADVANCE model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. X-ışını kırınımı; adım aralığı 0.017˚, tarama hızı 2˚/dk. ve 2θ= 20˚-80˚ arasında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz analizlerinde istenmeyen piroklor fazın oluşup oluşmadığına dikkat edilmiştir.

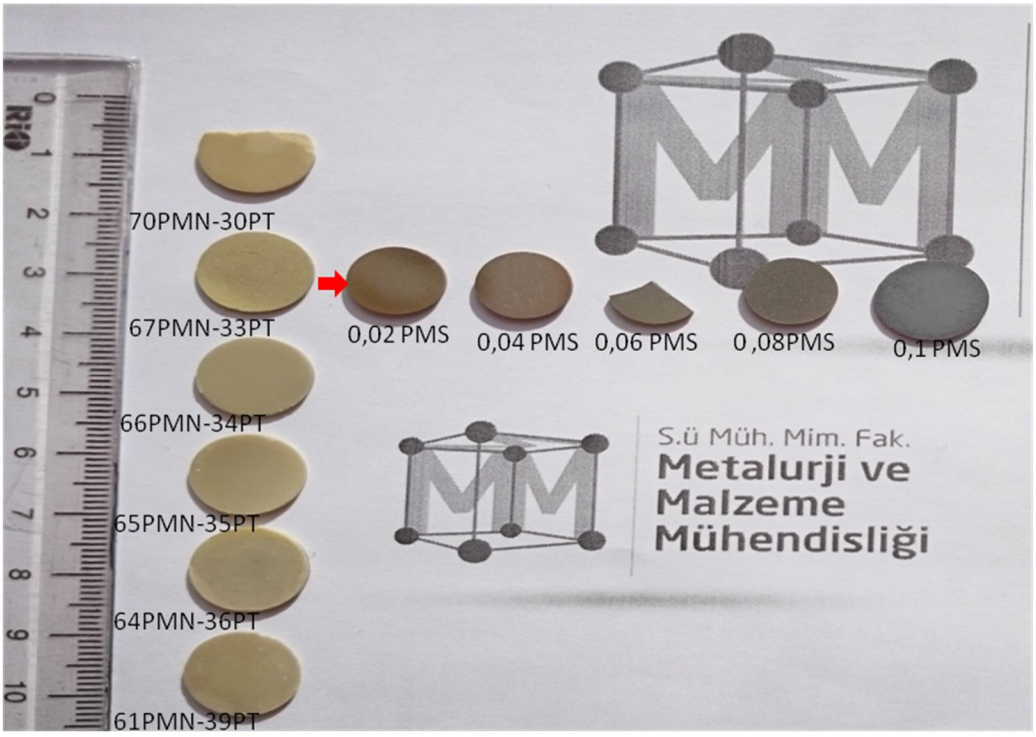
3.3.4. SEM analizleri

Üretilen numunelerin mikroyapı analizleri ve morfolojik incelemeleri, hem kırık yüzeyler hem de parlatılmış/ısıl dağlanmış yüzeyler üzerinden yapılmıştır. Ölçümlerde, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki SM Zeiss LS-10 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Bunun için numunelerin yüzeyleri parlatılarak 900 ˚C' de termal dağlama yapılmıştır.

3.3.5. Elektriksel karakterizasyon

Üretilen numunelerin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri IRE (Institue of Radio Engineers) standartlarına göre değerlendirilerek ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin güvenirliği en az 3 defa yinelenen ölçümlerle kontrol edilmiştir. Seramik peletlerin özellikle elektromekanik ölçümlerinin en güvenilir şekilde sonuç vermesi için, çap ile kalınlık arasında (çap>10xkalınlık) ilişkisinin bulunması gerekmektedir (Jordan ve Ouanies, 2001).

Bu geometriye göre hazırlanan peletler Şekil 3.2.'de görülmektedir. PMS katkılı numunelerde renk değişimi gözlemlenmektedir. Katkı miktarı arttıkça numunelerde meydana gelen koyulaşmanın, daha önce PZT ve $Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})_{0,9975}O_3$ (PSLZT) piezoseramiklerine yapılan katkılamalarda Mn^{+3} iyonu varlığında gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu kompozisyonların yapısına MnO formunda eklenen mangan, Mn^{+4} iyonu olarak kristal kafeste yerini alır. Ancak sinterleme sonrası Mn^{+4} iyonları, ortamdaki oksijenin kısmi basıncına bağlı olarak Mn^{+2} ve Mn^{+3} iyonlarına dönüşür. Kompozisyonlardaki Mn^{+2} varlığında piezoseramiklerin soluk renklerinin değişmediği; Mn^{+3} iyonlarının varlığında ise katkılı piezoseramiklerin renginde koyulaşma meydana geldiği bildirilmiştir (He ve Li, 2000; Kalem, 2011). Bu durum PMS katkısında yapıda Mn^{+3} iyonlarının varlığını kanıtlar niteliktedir.



Şekil 3.2. Sinterleme sonrası üretilen PMN-PT ve PMN-PT-PMS pelet numuneleri

Pelet numunelerin elektriksel özelliklerini ölçmek için yüzeylerinin elektrotlanması gerekmektedir. Öncelikle numuneler, ultrasonik banyoda etil alkol ortamında 15 dk. bekletilerek temizlenmiştir. Kurutulan peletler, her iki yüzeyinin paralelliğini sağlamak için 800 ve 1000 gritlik SiC zımpara ile işlenmiş ve gümüş pasta ile elektrotlama işlemi uygulanmıştır. Gümüş pastanın iletkenlik kazanabilmesi ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması için 700 ˚C'de 1 saat pişirme işlemi yapılmış ve numuneler elektriksel ölçümlere uygun hale getirilmiştir. Elektrotlanmış numuneler silikon yağı içerisinde 120˚C'de 15 dk. boyunca 2 kV/mm elektrik alan altında kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden sonra yapılan tüm ölçümler, kutuplamadan 24 saat sonra gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.1. K^T-tan δ ölçümleri

Numunelerin kutuplamadan önce ve kutuplama yapıldıktan 24 saat sonra, HP 4149A marka empedans analizörüyle 1kHz frekans değerinde ve oda sıcaklığında kapasitans (C) ve kayıp faktörleri belirlenmiş ve bu değerlerden serbest dielektrik sabiti (K^T) ve kayıp tanjantı (tan δ) değerlerine geçiş yapılmıştır. Dielektrik sabiti, 1kHz'de ölçülen kapasitans değeri kullanılarak eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K^T = \frac{\mathrm{C}\times\mathrm{d}}{\varepsilon_0\times\mathrm{A}} \quad (3.3)$$

C: Kapasitans (F)

d: numunenin kalınlığı (m)

ε_0: Vakumun geçirgenliği ($8.85x10^{-12}$ F/m)

A: numunenin yüzey alanı (m^2)

Ayrıca kutuplama öncesi Curie sıcaklıkları (T_c) ise 1 kHz frekansta 25˚C-195˚C' de dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimiyle ölçülmüştür.

3.3.5.2. k_p- Q_m- d_{33} ölçümleri

Kutuplanan peletlerin empedans-frekans ölçümleri, yine HP 4190A marka empedans analiz ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm alınan rezonans (f_r) ve anti rezonans (f_a) değerleri kullanılarak elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) hesaplanmıştır. Elektromekanik özellikler olan k_p ve Q_m sırasıyla eşitlik 3.4 ve 3.5 bağıntıları kullanılarak elde edilmiştir.

$$k_p = \sqrt{\frac{(fr-fa)}{(0.395\times fr+0.574\times(fr-fa))}} \quad (3.4)$$

$$Q_m = \frac{fa^2}{2\times\pi\times C\times Z\times fr\times(fa^2-fr^2)} \quad (3.5)$$

f_r: Rezonans frekansı (Hz)

f_a: Anti-rezonans frekansı (Hz)

C: 1 kHz'deki kapasitans (F)

Z: Rezonanstaki empedans (Ω)

Numunelerin piezoelektrik sabiti (d_{33}) ölçümleri ise Berlincourt d_{33}-piezometre ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Hassas bir şekilde ölçüm yapılabilmesi için numunelerin farklı noktalarından ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.(1-x)PMN-(x)PT Karakterizasyonu

Materyal ve yöntem bölümünde verilen toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu kullanılarak, çok kristalli (1-x)PMN-(x)PT seramik tozları x=0,30-0,39 olacak şekilde üretilen kompozisyonların yapısal, morfolojik, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

4.1.1. Yoğunluk ölçümleri

Farklı kompozisyonlarda üretilen (1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-x[$PbTiO_3$] numunelerinin sinterleme işlemi sonrası yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibine göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir. PMN-PT numunelerindeki gözenek miktarı oldukça düşüktür. Sinterleme sürecindeki yoğunlaşmanın bir göstergesi olan $\%\rho_{göreli}$ değerleri, teorik yoğunluğun yaklaşık %97-98'i civarındadır. Bu yoğunluk değerleri, elektriksel ölçümlerin yapılmasına olanak verecek seviyededir.

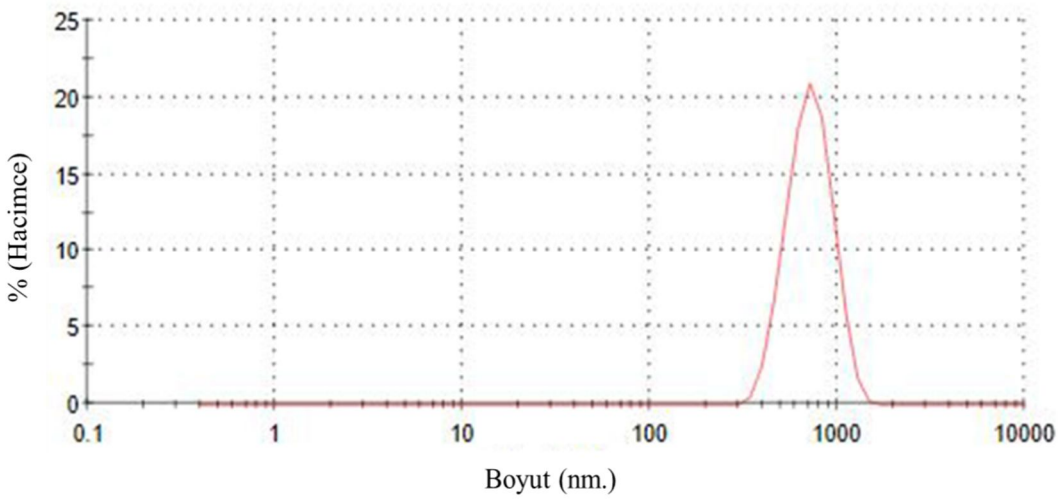
Çizelge 4.1. (1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-x[$PbTiO_3$] numunelerine ait yoğunluk değerleri

(1-x)PMN -(x)PT	x=0,30	x=0,33	x=0,34	x=0,35	x=0,36	x=0,39
$\rho_{deneysel}$ (g/cm^3)	7,9736	7,9186	7,9027	7,9321	7,9651	8,0507
% $\rho_{göreli}$	97,47	96,80	96,61	96,97	97,37	97,75

4.1.2. DLS ölçümleri

Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sırasında reaksiyona girecek oksitlerin toz karakteristikleri (parçacık boyutu ve reaktivitesi gibi) bu süreçlerin kinetiğini ve sonuç olarak oluşacak fazları etkilemektedir. Küçük parçacık boyutuna (mikron altı) ve yüksek yüzey alanına/reaktiviteye sahip başlangıç tozlarının, saf perovskit yapıdaki kompozisyonların eldesinde etkili oldukları bilinmektedir (Swartz ve Shrout, 1982). Deneysel prosedürde ikinci öğütme aşamasından sonra elde edilen PMN-PT tozlarının parçacık boyut dağılımı Şekil

4.1.'de verilmektedir. 0,67PMN-0,33PT kompozisyonundaki tozun hazırlanması için kullanılan başlangıç hammaddelerinin ~75 μm olan parçacık boyutu, öğütme işleminden 24 saat sonra ortalama ~750 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. 0,67PMN-0,33PT tozlarının 24 saat öğütülmesiyle elde edilen parçacık boyut dağılımı

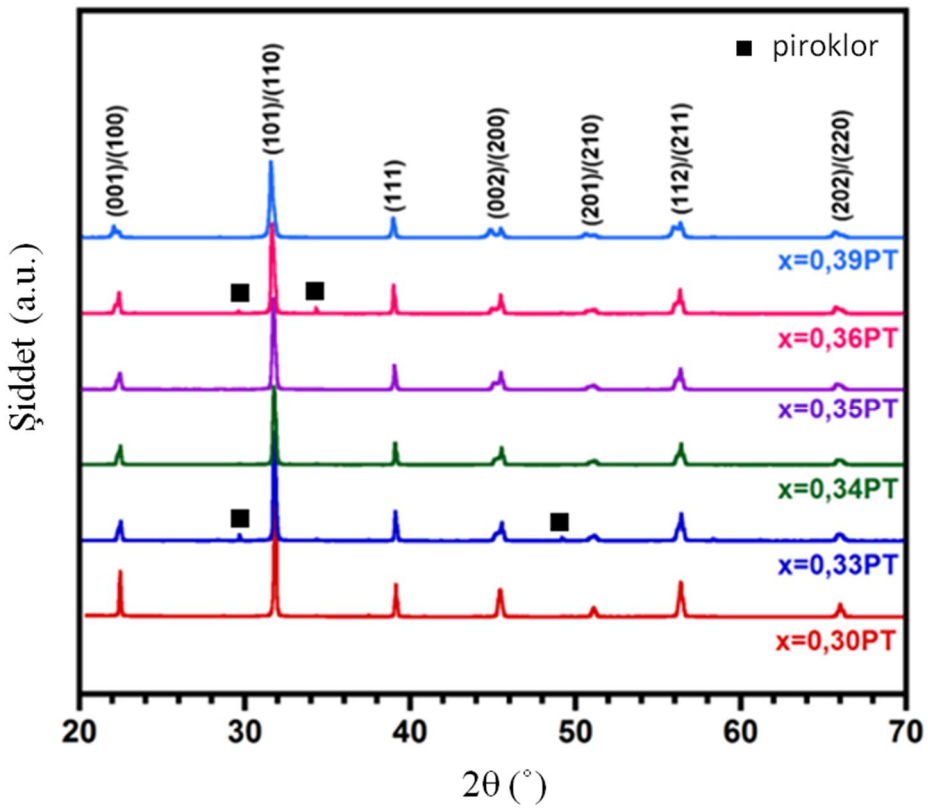
4.1.3. XRD analizleri

Şekil 4.2., 1200 ˚C'de sinterlenmiş PMN-PT numunelerinin farklı kompozisyonlarına ait X-ışınları kırınımlarını vermektedir. Kompozisyonların büyük kısmında saf perovskit yapısının elde edildiği görülmekle birlikte bazı kompozisyonlarda "■" ile belirtilen piroklor fazına ait pikler mevcuttur. Sinterleme sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kompozisyonda meydana gelen PbO kaybı sonucu sitokiyometrinin değişimi bu fazın ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir (Duran ve ark., 2003).

Perovskit ve piroklor fazlara ait en şiddetli pikler karşılaştırılarak, bu kompozisyonlardaki piroklor fazın hacimce ~%1-2 civarında olduğu hesaplanmıştır. X-ışınları kırınımları göz önüne alındığında, tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO kullanımının piroklor fazın oluşumunu büyük oranda engellediği söylenebilir.

MFS kompozisyonuna sahip bir PMN-PT seramiğine ait deneysel kırınım çizgileri 44° ve 46° (2θ) arasındaki üç ayrı pikten oluşur. Bu piklerden –birinin şiddeti diğerinin yaklaşık yarısı kadar olan– ikisi tetragonal faza, bu iki pikin arasında kalan merkez pik ise rombohedral faza aittir. Bu çalışmada elde edilen X-ışını kırınımlarında da 2θ=44-46° civarında PT'nin düşük miktarları için (x=0,30) sadece rombohedral faza ait tek bir pik bulunmaktadır. Bu (200) düzlemine ait pik, PT miktarı arttıkça (002) ve (200) şeklinde

ayrışmaya başlar. Bu iki pik tetragonal fazın varlığını kanıtlamaktadır. Tam anlamıyla ayrışma x=0,39 kompozisyonunda belirgindir. PT miktarının artışıyla birlikte rombohedral simetriden tetragonale doğru bir geçiş gözlenmiştir. Geçiş boyunca iki faz bölgesi bir arada bulunmaktadır (MFS). 0,33≤x≤0,36 aralığındaki kompozisyonlarda tetragonal ve rombohedral fazların bir arada olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, morfotropik faz sınırının bir kompozisyon aralığı olduğu destekler niteliktedir (Kelly ve ark., 1997; Song ve ark., 2004).



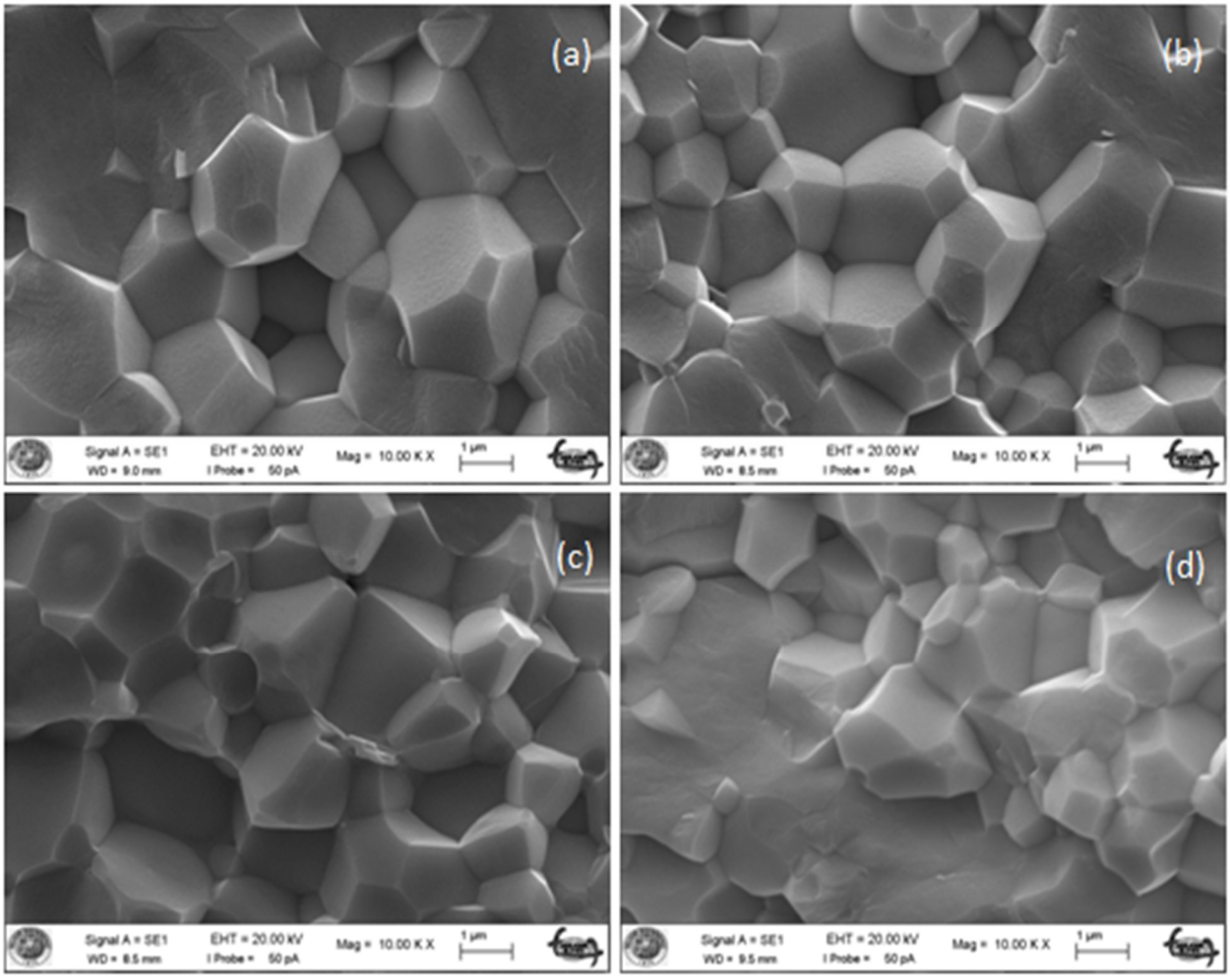
Şekil 4.2. Sinterlenmiş (1-x)PMN-(x)PT seramiklerine ait X-ışını kırınım desenleri

4.1.4. SEM analizleri

1200 ˚C'de sinterlenerek hazırlanan (1-x)PMN-(x)PT seramik numunelerinin farklı kompozisyonları için parlatma ve ısıl dağlama işlemlerinden sonra mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.

Şekil 4.3.'de verilen SEM fotoğrafları, tüm kompozisyonlar için sinterleme ile yoğun bir yapı elde edildiğini ortaya koymakta ve $\%\rho_{göreli}$ değerleriyle örtüşmektedir. Her ne kadar kırılma tam anlamıyla tane sınırları üzerinden gerçekleşmemiş olsa da, kırık yüzey SEM fotoğrafları tane yapısını ve boyutlarını belirlemeyi sağlayacak kalitededir. Değişen PMN-PT

kompozisyonunun, kristallerin boyutları üzerinde çok az etkisi olmuştur. Bu fotoğraflardan elde edilen ortalama tane boyutu değeri tüm numuneler için yaklaşık 1,5-1,6 µm civarındadır. Bu değerler, hem farklı büyütmelerdeki kırık yüzey fotoğraflarından hem de parlatılmış ve ısıl dağlanmış yüzeylerden elde edilen fotoğraflarla da doğrulanmıştır. Benzer tane boyutu değerleri, 0,60PMN-0,40PT seramikleri için de rapor edilmiştir (Kelly ve ark., 1997).

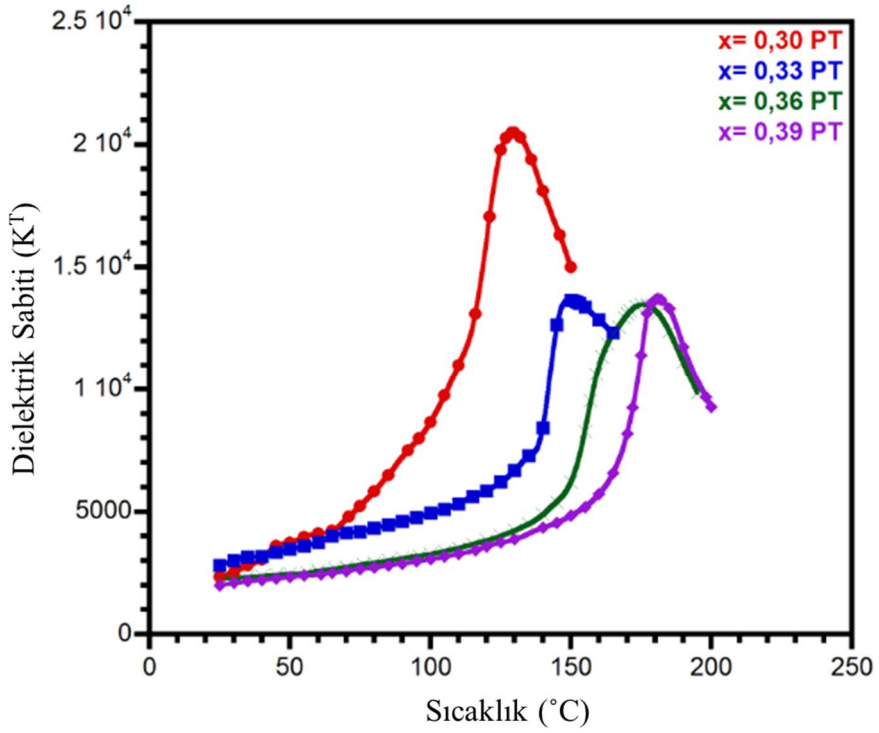


Şekil 4.3. (1-x)PMN-(x)PT seramik numunelerinin SEM görüntüleri: (a)x=0,30, (b)x=0,33, (c)x=0,35, (d)x=0,39

4.1.5. Elektriksel karakterizasyon

Bu çalışmada elde edilen kutuplanmış PMN-PT numuneleri için, 25-200 °C arasında 1 kHz frekansta ölçülen serbest dielektrik sabitinin (K^T) sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.4.' te gösterilmiştir. Rombohedral faz, tetragonal faza kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti değerleri sergiler. Çünkü rombohedral fazın kristal yapısında bulunan polarizasyon yönlerinin fazlalığı domainlerin daha rahat hareket etmesini sağlar ve kolaylaşan domain duvar hareketi

sayesinde de yüksek K^T değerlerine ulaşılır (Kao, 2004; Cao ve ark., 2010). Bu nedenle maksimum dielektrik sabiti değeri en düşük PT (x=0,30) oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.4. (1-x)PMN-(x)PT kompozisyonları için dielektrik sabitin sıcaklığa bağlı değişimi

Ayrıca farklı kompozisyonların Curie sıcaklıkları (T_c) ve bu sıcaklıktaki maksimum dielektrik sabiti değerleri (K^T) de belirlenmiş ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Artan PT oranıyla birlikte maksimum dielektrik sabitinin elde edildiği sıcaklık değeri de artmaktadır. Bu durum Şekil 2.8.'de verilen faz diyagramındaki Curie sıcaklığı değişimi ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.2. (1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] – (x)[$PbTiO_3$] numunelerine ait Curie sıcaklığı ve dielektrik sabiti değerleri

(1-x)PMN-(x)PT	x=0,30	x=0,33	x=0,36	x=0,39
T_c (°C)	129	150	176	181
K^T	20493,86	13665,05	13482,61	13718,21

(1-x)PMN-(x)PT kompozisyonlarının tipik özelliklerinden biri K^T değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimidir. Ayrıca PT miktarının artışı ile birlikte Curie sıcaklığının yükselmesi normal ferroelektrik ve relaksör özelliğin bir arada bulunduğu dielektrik davranışa neden olmaktadır (Wongmaneerung ve ark., 2009).

Çizelge 4.3.'de farklı PMN-PT kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki dielektrik ve piezoelektrik özellikleri gösterilmiştir. Tane boyutunda gözlenen durumun tersine, piezoelektrik ve dielektrik özellikler değişen kompozisyona karşı oldukça duyarlıdır. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) ve dielektrik sabiti (K^T) değerleri MFS bölgesine denk gelen x=0,33 kompozisyonunda en yüksek değerlerine ulaşmıştır. MFS bölgesindeki yüksek piezoelektrik aktivite; tetragonal ve rombohedral fazların bir araya gelmesiyle ferroelektrik dipollerin yönlenebileceği ve seramiğin polarize olabileceği enerji olarak eşdeğer daha fazla kristal yön ailesinin ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır (Gerber ve ark., 2006).

MFS bölgesinde yüksek PT miktarına gidildikçe tetragonallik ve sonuç olarak tetragonal distorsiyon artmaktadır. Bu durum, birim hacimdeki ferroelektrik bölge (domain) sayısının artmasına neden olacak iç gerilimlerin de arttığı anlamına gelir. Bu nedenle tetragonal fazın baskın olduğu kompozisyonlara sahip seramikler, daha zor domain yönlenmesi ve engellenmiş domain sınırı hareketi nedeniyle sert kutuplanma karakteristiklerine sahip olurlar. Bu durum mekanik kalite faktörü (Q_m) ve kayıp tanjantı (tan δ) değerlerinin değişiminde ortaya çıkmaktadır. Yüksek Q_m ve düşük kayıp değerleri, bir piezoseramikte domain hareketinin zor olduğunun göstergesidir. PT miktarının fazla olduğu veya tetragonal fazın baskın olduğu kompozisyonlarda Q_m değeri yüksek ve elektriksel enerji mekanik enerji dönüşümü sırasındaki kayıplar azdır. Bu özellikler tipik sert piezoseramik özellikleridir. PT miktarı azaldıkça, domain hareketi kolaylaştığı için Q_m değeri azalır ve tan δ değeri artar. Çalışılan tüm kompozisyonlar içinde 0,67PMN-0,33PT kompozisyonu optimum elektriksel (d_{33}=480 pC/N, K^T=4555,5, k_p=0,505, tan δ=%2,9, Q_m=59,6) ve yapısal (%$\rho_{göreli}$ ≈ 97) özellikleri sergilemiştir.

Çizelge 4.3. (1-x)[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] – (x)[$PbTiO_3$] numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

(1-x)PMN-(x)PT	x=0,30	x=0,33	x=0,34	x=0,35	x=0,36	x=0,39
K^T	3017,1	4555,5	4047,2	3642,1	3221,2	2574,2
tan δ (%)	3,6	2,9	2,6	2,4	2,3	1,8
d_{33} (pC/N)	320	480	455	375	305	300
Q_m	59,1	59,6	66,0	73,1	77,9	86,4
k_p	0,403	0,505	0,467	0,389	0,355	0,427

4.2. (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] Karakterizasyonu

Materyal ve yöntem bölümünde verilen toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu kullanılarak üretilen çok kristalli (1-y)[67PMN-33PT]–(y)[PMS] (y=0-0.10) seramik numunelerinin yapısal, morfolojik, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

4.2.1. Yoğunluk ölçümleri

Farklı kompozisyonlarda üretilen (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] numunelerinin sinterleme sonrası yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibine göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir. PMN-PT-PMS numunelerinin gözenek miktarları oldukça düşük olup yüksek $\%\rho_{göreli}$ değerleri elde edilmiştir. En yüksek yoğunluk değerleri 0,06PMS ve 0,08PMS katkılı kompozisyonlarda görülmüştür. Bu kompozisyonlardaki yoğunluk değerleri, teorik yoğunluğun %98-%99'u civarındadır.

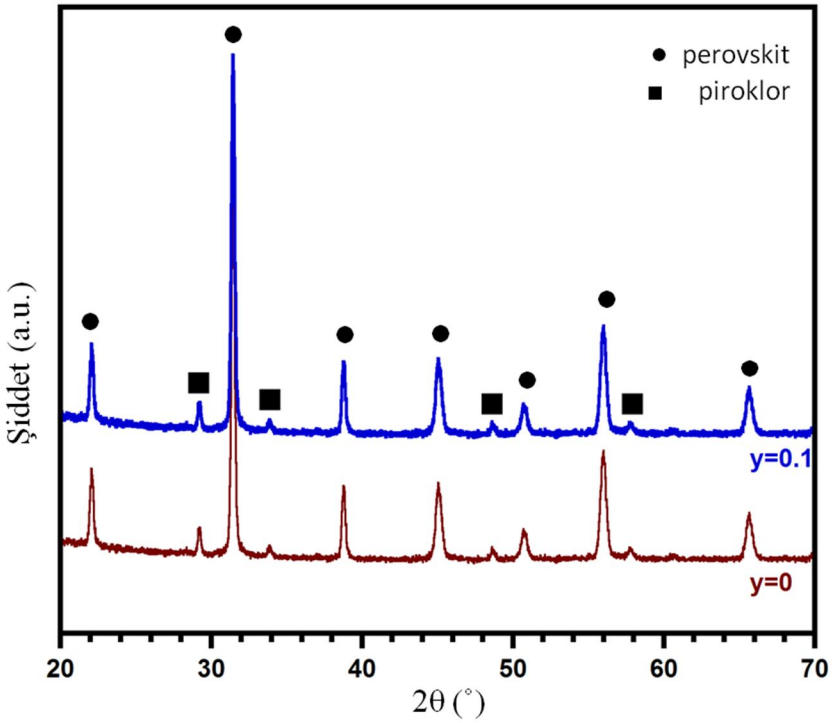
Çizelge 4.4. (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] numunelerine ait yoğunluk değerleri

(1-y)[67PMN-33PT]-(y)[PMS]	y=0	y=0,02	y=0,04	y=0,06	y=0,08	y=0,1
$\rho_{deneysel}$ (g/cm^3)	7,9186	7,9741	7,9867	8,0059	8,1109	7,9452
% $\rho_{göreli}$	96,80	97,48	97,63	97,87	99,15	97,125

4.2.2. XRD analizleri

Şekil 4.5., 67PMN-33-PT ve 0.9[67PMN-33PT]-0.1[PMS] kompozisyonlarındaki tozlara 850 ˚C'de kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir. Her iki kompozisyonda da saf perovskit yapı (●) ile birlikte "■" ile belirtilen piroklor fazına ait pikler görülmektedir. Bu durum, sinterleme öncesi tek kalsinasyon işlemi adımında, faz dönüşüm reaksiyonlarının tam anlamıyla tamamlanmadığını ve yapıda çoğunlukla perovskit fazı olmakla birlikte bir miktar piroklor fazının da bulunduğunu göstermektedir. Deneysel basamaklardaki sinterleme aşamasında, üretilen kompozisyonlarda istenilmeyen piroklor fazının büyük bir kısmının elimine edileceği beklenmektedir. Sinterleme sırasındaki bu faz dönüşüm reaksiyonlarının sinterleme kinetiğini de olumlu yönde etkilemesi söz konusu olabilir. Bu durumun etkisi, Çizelge 4.4.'de verilen

yüksek yoğunluk değerlerinde kendisini göstermektedir. Birçok kaynakta PMN-PT esaslı kompozisyonlarda piroklor oluşumu ortaya konulmuştur. Fakat PMS katkılı kompozisyon sistemlerinde bu oluşumun nasıl meydana geldiğine dair net bir kanıt yoktur (Costa ve ark., 2001; Bruno ve ark., 2006; Rittidech ve ark., 2007).

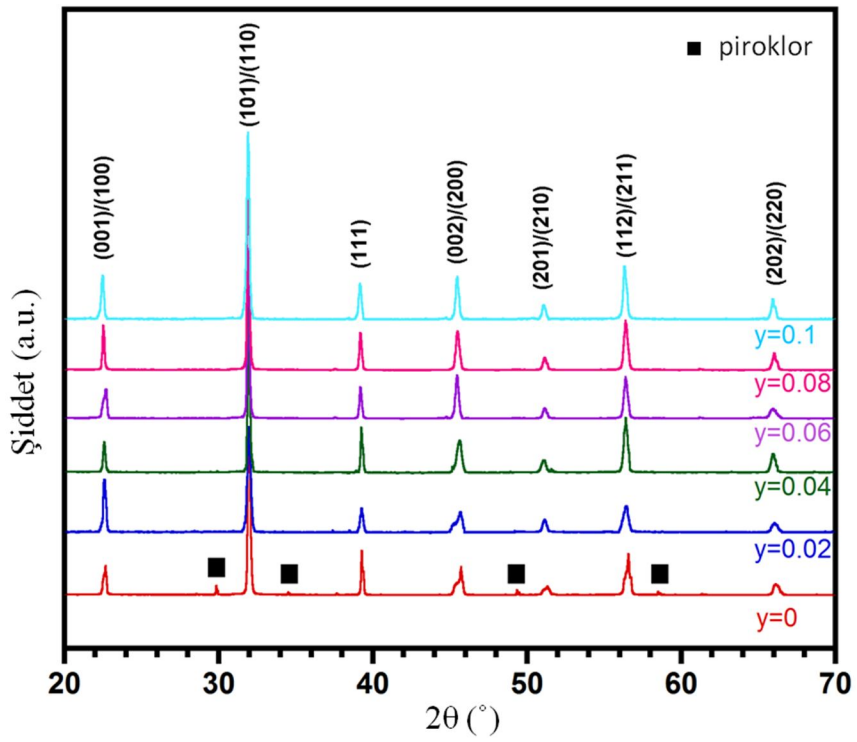


Şekil 4.5. Kalsine edilmiş (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] seramiklerine ait X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.6.'da sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerinin farklı kompozisyonlarına ait X-ışını desenleri verilmektedir. PMS katkılı kompozisyonlar saf perovskit yapısının elde edildiğini kanıtlayan pikleri sergilemektedir. Farklı PMN-PT-PMS kompozisyonlarının hiç birinde ikincil bir faza rastlanmamıştır. Fakat katkısız 67PMN-33PT kompozisyonunda perovskit yapı ile birlikte "■" ile belirtilen piroklor fazına ait pikler görülmektedir. X-ışınları kırınımları göz önüne alındığında, tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO kullanımı içeren üretim yöntemi piroklor fazın oluşumunu PMS katkılı numunelerde tamamen ortadan kaldırmıştır.

Katkısız 67PMN-33PT kompozisyonu için yaklaşık 45º civarındaki pikler incelendiğinde rombohedral ve tetragonal fazların bir arada olduğu görülmektedir. PMS katkısıyla birlikte, tetragonal fazdan rombohedral faza dönüşüm gerçekleşmektedir. Perovskit kristal yapısındaki bu değişimin, perovskit yapıda yer alan mangan (Mn) iyonlarından kaynaklandığı söylenebilir.

İyon yarıçapı 66 pm olan Mn^{+3} iyonları perovskit yapının oktahedral kafesinde B konumlarına yerleşirler. Kristal kafes içerisinde 8 koordinasyon sayısına sahip Mn^{+2} iyonlarının iyon yarıçapı 110 pm olup, perovskit yapıda A konumlarında bulunan Pb yerine geçerken; 6 koordinasyon sayısına sahip Mn^{+2} iyonlarının iyon yarıçapı 81 pm olup, kısmen de olsa B konumlarında bulunurlar (He ve Li, 2000; Kalem, 2011). Dolayısıyla katyon yarıçapları birbirine çok yakın olan Ti^{+4} (68 pm) iyonları ve $Mn^{+2,+3}$ (81 pm, 66 pm) iyonları perovskit kristal kafesinde B konumunda yer alırlar. $Mn^{+2,+3}$ iyonları oksijen boşluklarının oluşmasıyla latis küçülmelerine ve kafes çarpılmalarına sebep olurlar. Bu latis küçülmeleri kristal kafes parametrelerindeki c/a oranını düşürerek tetragonalitenin de azalmasına neden olmuştur (Nagata ve Takenaka, 2001; Lee ve ark., 2007; Lee ve ark., 2008). Dolayısıyla PMN-PT sistemine katkılanan PMS katkısı, tetragonal fazların rombohedrale dönüşmesine katkı sağlamaktadır.

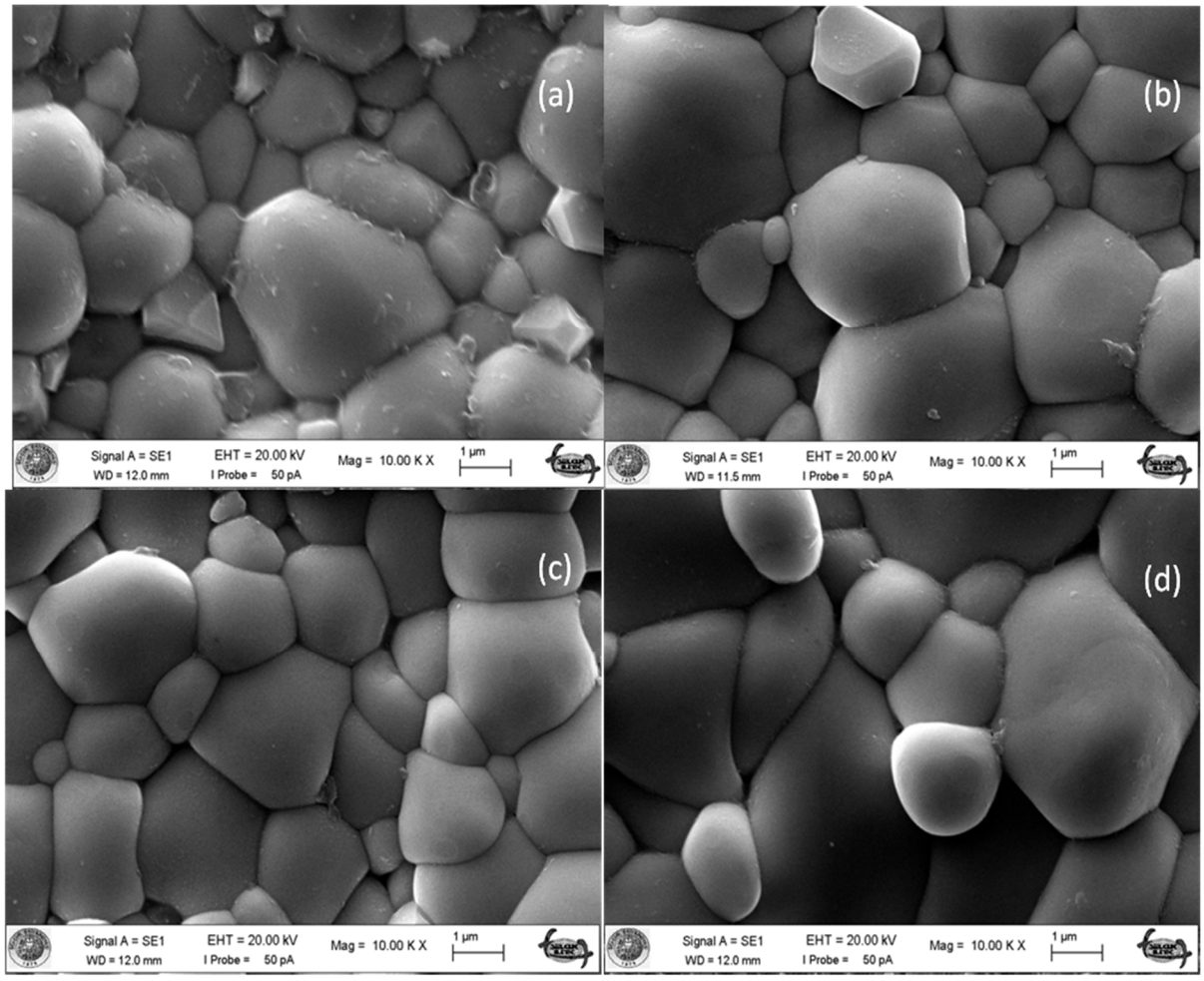


Şekil 4.6. Sinterlenmiş (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] seramiklerine ait X-ışını kırınım desenleri

4.2.3. SEM analizleri

PMS katkılı kompozisyonlar için SEM analizleri sinterlenmiş yüzeyler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.'de verilen SEM fotoğrafları, tüm kompozisyonlar için sinterleme ile yoğun bir yapı elde edildiğini ortaya koymakta ve Çizelge 4.4.'de verilen

$\%\rho_{göreli}$ değerleriyle örtüşmektedir. PMS katkısıyla birlikte kompozisyonların tane boyutlarında artış görülmüştür. PMS katkısı tane büyümesinde oldukça etkilidir. Katkısız kompozisyon için belirlenen yaklaşık 1,5 µm civarındaki tane boyutu, 0,10PMS katkısı ile yaklaşık 2,0 µm değerine kadar artmıştır. Daha önce PMS katkılı piezoseramikler üzerinde yapılan benzer çalışmalarda da tane boyutlarında büyüme görülmüştür. Kesin bir yargıya varılamasa da, bunun sebebinin Mn^{+3} iyon hareketliliğinin tane sınırlarında artarak tane boyutunun büyümesini sağladığı düşünülmektedir (Lee ve ark., 2007; Li ve ark., 2008). Ayrıca atomca %1,5'ten fazla Mn^{+3} iyonu katkılarının da tane sınırlarında birikerek piezoelektrik özellikleri kötü etkileyeceği iddia edilmiştir (He ve Li, 2000).

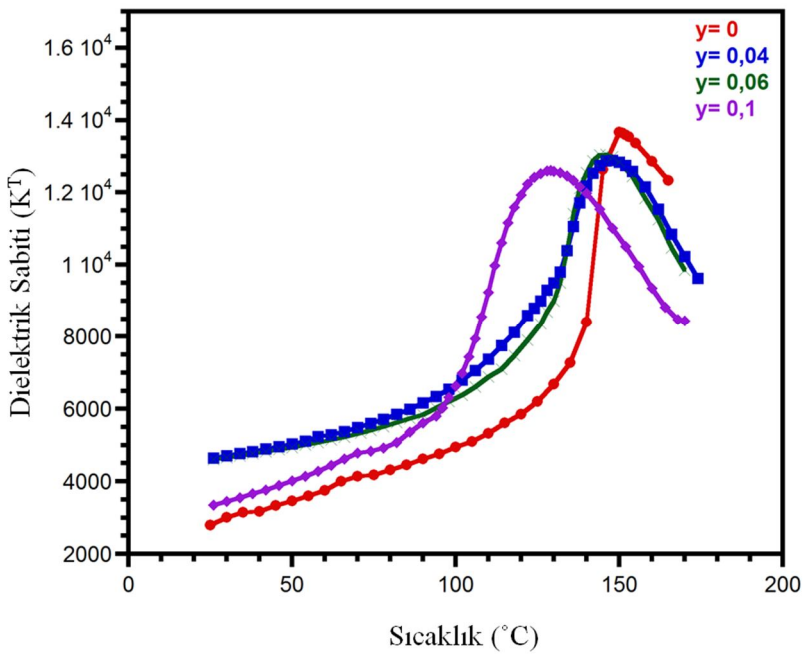


Şekil 4.7. (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] seramik numunelerinin SEM görüntüleri: (a)y=0, (b)y=0,04, (c)y=0,06 ve (d)y=0,10

4.2.4. Elektriksel karakterizasyon

PMS katkılı PMN-PT seramiklerinde dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.8.'de verilmiştir. Curie sıcaklığı artan PMS miktarı ile sürekli bir düşüş göstermektedir.

Başlık 4.1.'de katkısız PMN-PT kompozisyonu için Curie sıcaklığı değeri 150 °C olarak belirlenmiştir. En yüksek PMS katkısı olan y=0,10 değerinde Curie sıcaklığı değeri 130 °C'ye kadar düşmektedir. PZT esaslı seramiklerde PMS ilavesi ile daha düşük Curie sıcaklığı değerlerinin elde edilmesinin nedeni olarak; katkı elementlerinin, kompozisyonda yerine geçtikleri elementlere kıyasla olan düşük iyonik boyutlarından kaynaklanan tetragonal-rombohedral faz dönüşümü gösterilmiştir. $Mn^{+2,+3}$ iyonlarının kafes yapısında meydana getirdiği oksijen boşlukları ile latis küçülmeleri (çekmeleri) meydana gelir ve tetragonalden romboheral faza doğru dönüşüm gerçekleşir (Nagata ve Takenaka, 2001; Lee ve ark., 2007; Lee ve ark., 2008).Benzer şekilde Mn ve Sb'nin perovskit latis üzerinde oluşturduğu gerinim etkileri nedeniyle Curie sıcaklığında gözlenen düşüş, literatürdeki benzer çalışmalarla uyumludur (Takahashi ve ark., 1996). Curie sıcaklığında meydana gelen bu düşüş Aynı zamanda keskin bir faz geçişine sahip katkısız 67PMN–33PT'ye göre PMS katkılı seramikler, Curie sıcaklığı civarında daha geniş bir faz geçişi sergilemişlerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda bu geniş faz geçişinin, perovskit yapının içerdiği düzensizliklerle ilgili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Perovskit yapının B konumunda meydana gelen atom düzensizlikleri ve kompozisyona bağlı değişimlerin kristal yapıda geniş faz geçişlerine sebep olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak, B konumu katkısı olan Mn ve Sb katyonlarının perovskit yapıda düzensizlikler meydana getirdiği ve bu nedenle PMS katkısının artmasıyla birlikte daha geniş bir faz geçişinin görüldüğünü söylemek mümkündür (Villegas ve ark., 1999; Uchino, 2000).



Şekil 4.8. (1-y)(67PMN-33PT)-yPMS kompozisyonları için dielektrik sabitin sıcaklığa bağlı değişimi

Çizelge 4.5.'de farklı (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki dielektrik ve piezoelektrik özellikleri gösterilmiştir. Piezoelektrik ve dielektrik özellikler değişen kompozisyona karşı oldukça duyarlıdır. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) ve kayıp tanjantı (tan δ) PMN-PT sistemine PMS katkılanması ile düşerken; mekanik kalite faktörü (Q_m) değeri katkılama miktarının artmasıyla birlikte yükselmiştir. Dielektrik sabiti (K^T) ise 0.94[67PMN-0,33PT]–0,06[PMS] kompozisyonunda en yüksek değerine ulaşmıştır.

PMN-PT-PMS sisteminin d_{33}, k_p, Q_m gibi piezoelektrik değerleri ile tan δ gibi dielektrik özelliklerinde meydana gelen değişimler; $Mn^{+2,+3}$ iyonlarının kafes yapısında meydana getirdiği oksijen boşlukları ile açıklanabilir. Kristal kafeste oluşan oksijen boşluklarıyla meydana gelen iç gerilmeler, domain hareketlerinin zor olduğunun göstergesidir (Nagata ve Takenaka, 2001; Lee ve ark., 2007; Lee ve ark., 2008). Dolayısıyla artan PMS katkısıyla, Q_m değeri yüksek ve elektriksel enerji mekanik enerji dönüşümü sırasındaki kayıplar azdır. Zorlaşan domain duvarı hareketliliği nedeniyle, d_{33} ve k_p gibi elektromekanik parametrelerde ise düşüş gözlenmiştir.

Diğer taraftan K^T değerinin değişiminde sadece yapıda oluşan oksijen boşluklarının değil, tane boyutu ve faz yapısının da etkin olduğu düşünülmektedir. Yaklaşık olarak y=0,06 kompozisyonuna kadar artan PMS ilavelerinde dielektrik sabitinin değerinde; tane boyutunda ve faz yapısındaki değişim, oksijen boşluklarının miktarına kıyasla daha baskındır. Büyük tane boyutu; daha büyük domain boyutu ve sonuç olarak daha rahat domain duvarı hareketliliğini ifade eder. Ayrıca rombohedral fazın, tetragonal faza kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti sergilediği bilinmektedir (Kao, 2004; Lee ve ark., 2007; Cao ve ark., 2010). 0,06PMS katkısına kadar artan tane boyutu ve artan rombohedral faz miktarı sonucunda K^T değeri de artış göstermektedir. Ancak bu değerin üstündeki PMS ilavelerinde, artan oksijen boşluklarının miktarı daha baskın hale gelmiş ve dielektrik sabiti değerinin düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 4.5. incelendiğinde her ne kadar 0,10PMS katkılı kompozisyon en yüksek Q_m ve en düşük kayıp değerlerini verse de düşük piezoelektrik özellikleri ve dielektrik sabiti nedeniyle, 0,06PMS katkılı kompozisyon optimum özellikleri sağlayan (K^T = 4652, tan δ = %2,6, d_{33} = 255 pC/N, Q_m = 210 ve k_p = 0,422) kompozisyon olarak seçilmiştir. Tipik sert piezoseramik özelliği gösteren y=0,06 ve daha yüksek miktarlarda PMS katkılı kompozisyonlar, özellikle yüksek Q_m değerleriyle dönüştürücüler ve eyleyiciler gibi uygulama alanlarında kullanıma uygundurlar (Zhou ve ark., 2005; Lee ve ark., 2007).

Çizelge 4.5. (1-y)[67PMN-33PT] – (y)[PMS] numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

(1-y)[67PMN-33PT]-(y)[PMS]	y=0	y=0,02	y=0,04	y=0,06	y=0,08	y=0,1
K^T	4555,5	4562,1	4605,4	4651,7	4012	3388,9
tan δ (%)	2,9	2,72	2,7	2,6	2,45	2,2
d_{33} (pC/N)	480	310	235	255	210	195
Q_m	59,6	152	205	210	301	400
k_p	0,505	0,456	0,432	0,422	0,39	0,367

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ilk olarak, yüksek dielektrik sabiti ve yumuşak piezoelektrik karakteristiği ile bilinen PMN-PT seramikleri, istenmeyen piroklor fazın oluşumunu engellemek amacıyla tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO ilavesi kullanılarak klasik katı-hal sinterleme yöntemiyle üretilmiş ve değişen PMN-PT kompozisyonunun; mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

Söz konusu yöntemle, yüksek yoğunlukta ve perovskit faz açısından zengin numuneler elde edilmiştir. Farklı kompozisyonlarda üretilen PMN-PT seramiklerinin bazılarında hacimce %1-2 civarındaki piroklor fazı, X-ışını kırınım analizleriyle tespit edilmiştir. İstenilmeyen piroklor fazın, deneysel basamaklardaki üretim sürecinde bir takım olumsuzluklardan (MgO) başlangıç toz boyutu, sinterleme adımında PbO kaybı, vb.) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Değişen PMN-PT kompozisyonunun tane boyutu üzerinde çok fazla etkisi olmadığı ve ortalama tane boyutunun 1,5-1,6 μm civarında olduğu yapılan SEM analizlerinden belirlenmiştir. Tane boyutunda görülen durumun aksine, hem faz yapısı hem de elektriksel özellikler değişen kompozisyondan oldukça etkilenmiştir. XRD analizleri artan PT miktarı ile birlikte rombohedral fazdan tetragonal faza doğru bir geçiş olduğunu ortaya koymuştur. $0,33 \leq x \leq 0,36$ kompozisyon aralığının bu çalışma için MFS bölgesi olduğu belirlenmiştir.

Yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler, sadece rombohedral ya da sadece tetragonal fazların baskın olduğu kompozisyonlarda değil, bu iki fazın bir arada olduğu MFS bölgesinde elde edilmiştir. Çalışılan tüm kompozisyonlar içinde 0,67PMN-0,33PT kompozisyonu optimum elektriksel (d_{33}=480 pC/N, K^T=4555,5, k_p=0,505, tan δ=%2,9, Q_m=59,6) ve yapısal ($\%\rho_{göreli} \approx 97$) özellikleri sergilemiştir. Bu spesifik kompozisyonun Curie sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Literatürde farklı yöntemlerle üretilmiş benzer PMN-PT kompozisyonları için verilen piezoelektrik parametrelerle (d_{33}=600-640 pC/N, k_p=0,60-0,61) bu çalışmada elde edilen değerler arasındaki farkın, bu kompozisyonun yapısında bulunan kısmi piroklor fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tez çalışmasının devamında üretilen PMN-PT seramiklerine katkı olarak PMS sistemi ilave edilmiş ve istenmeyen piroklor fazın oluşumunu engellemek için yine tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO ilavesi kullanılarak klasik katı-hal sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Farklı oranlarda PMS katkılarının PMN-PT seramiklerinin mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

PMN-PT seramiklerine yapılan PMS katkılarıyla üretilen numunelerde, perovskit yapıdaki Mn^{+3} iyonlarından kaynaklanan renk değişimi gözlemlenmiştir. Yüksek yoğunlukta

ve perovskit faz açısından zengin numuneler elde edilmiş olup PMS katkılı hiçbir kompozisyonda piroklor fazına rastlanmamıştır. Ayrıca katkısız PMN-PT numunelerine göre tane boyutundaki artış SEM görüntüleri ile ortaya koyulmuştur. XRD analizleri ile artan PMS katkılarının perovskit yapıdaki tetragonal fazların rombohedral fazlara dönüşümü ortaya konulmuştur. Katkısız PMN-PT'ye göre, PMS katkılı kompozisyonlar, özellikle 2θ=45˚ civarındaki keskin tek pikler sergileyerek rombohedral faz oranının artışını kanıtlar nitelikte görülmüştür.

Optimum dielektrik ve piezoelektrik özellikler çalışılan katkılı kompozisyonlar içerisindeki 0,94[67PMN-33PT] – 0,06[PMS] sisteminde elde edilmiştir (d_{33}=255 pC/N, K^T=4652, k_p=0,422, tan δ=%2,6, Q_m=210 ve T_C = 146 °C). Bu kompozisyon ve daha yüksek miktarlarda PMS içeren kompozisyonlar, sahip oldukları yüksek Q_m değerleriyle dönüştürücüler ve eyleyiciler gibi uygulama alanlarında kullanıma uygundurlar.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, deneysel olarak üretim aşamasında bazı PMN-PT kompozisyonlarında oluşan piroklor fazının tamamıyla elimine edilebilmesi için kullanılan MgO tozunun, diğer oksit tozlarla karıştırılmadan önce öğütülerek daha küçük başlangıç boyutuna, böylece daha yüksek reaktiviteye sahip hale getirilmesi; ve kompozisyon içerisindeki PbO kaybını engelleyecek kontrollü atmosfer koşullarının sağlanması izlenebilecek yollardan birisidir.

Üretilen PMN-PT ve PMN-PT-PMS kompozisyonların kutuplama işleminden 24 saat sonra alınan elektriksel ölçümleri, kutuplama işlemi üzerinden daha uzun süreler (1 hafta, 1 ay, 1 yıl, vb.) geçtikten sonra alınarak bu yaşlanma (aging) etkisi araştırılabilir.

Ayrıca PMS katkılı numunelerden optimum dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin elde edildiği 0,94[67PMN-33PT] – 0,06[PMS] sisteminde, sinterleme sıcaklığı ve süresinin (sinterleme rejiminin) değiştirilerek elektriksel özellikler üzerindeki etkisi araştırılabilir. Buna ek olarak, bu çalışmada geliştirilen PMN-PT-PMS kompozisyonlarının dönüştürücüler ve eyleyiciler gibi farklı uygulama alanlarındaki performans ve karakterizasyonu ileride yapılacak bir çalışma olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

APC International, L., (2002). Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications**:** ISBN-10: 0971874409.

Babooram, K., Ye, Z.G., 2004, Polyethylene glycol-based new solution route to relaxor ferroelectric $0.65Pb(Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)})O_3$-$0.35PbTiO_{(3)}$, *Chemistry of Materials*, 16 (25), 5365-71.

Barsoum, M.W., 2003, Fundamentals of Ceramics, *IOP Publishing Ltd.*, Bristol and Philadelphia.

Bokov, A.A., Ye, Z.G., 2002, Universal relaxor polarization in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and related materials, *Physical Review B*, 66 (6), 11-13.

Bokov, A.A., Ye, Z.G., 2006, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *Journal of Materials Science*, 41 (1), 31-52.

Bokov, V.A., Myl'nikova, I.E., 1960, Piezoelectric properties of new compound single crystals with perovskit structure, *Fizika Tverdogo Tela*, 2, 2728-32.

Bouquin, O., Lejeune, M., Boilot, J.P., 1991, Formation of the perovskite phase in the $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ system, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (5), 1152-56.

Bruno, J.C., Cavalheiro, A.A., Zaghete, M.A., Cilense, M., Varela, J.A., 2006, Characterization of the columbite precursor and (1-x)PMN-xPT powders prepared by Ti-modified columbite route, *Ferroelectrics*, 33 (9), 1913-20.

Buchanan, R.C., 1991, Ceramic Material For Electronics, *Marcel Dekker, Inc.* , New York.

Çağatay, S., Timuçin, M., 2000, Compositional modification of PZT based piezoelectric ceramics, Yüksek Lisans Tezi *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara.

Çamurlu, H.E., 2001, Production and characterization of lead magnesium niobate-lead titanate ceramics, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara.

Cao, Z., Li, G., Zeng, J., Zheng, L., Yin, Q., 2010, Phase transition behaviour and enhanced electromechanical properties in Sr modified $0.65PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$0.35PbTiO_3$ ceramics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (1), 015405(1-7).

Carter, C.B., Norton, M.G., 2007, Ceramic Materials: Science and Engineering, *Springer Publisher*, New York.

Chen, Y.H., Uchino, K., Shen, M., Viehland, D., 2001, Substituent effects on the mechanical quality factor of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 90 (3), 1455-58.

Choi, S.W., Shrout, T.R., Jang, S.J., Bhalla, A.S., 1989, Dielectric and pyroelectric properties in the $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ system, *Ferroelectrics*, 100, 29-38.

Colla, E.V., Yushin, N.K., Viehland, D., 1998, Dielectric properties of (PMN)[sub (1−x)](PT)[sub x] single crystals for various electrical and thermal histories, *Journal of Applied Physics*, 83 (6), 3298-3304.

Costa, A.L., Galassi, C., Fabbri, G., Roncari, E., Capiani, C., 2001, Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (9), 1165-70.

Cross, L.E., 1994, Relaxor Ferroelectrics, *Ferroelectrics Letters Section*, 151, 305-20.

Duran, C., Trolier-McKinstry, S., Messing, G.L., 2003, Processing and electrical properties of $0.5Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})\ O_3$-$0.5PbTiO_{(3)}$ ceramics, *Journal of Electroceramics*, 10 (1), 47-55.

Eitel, R.E., Randall, C.A., Shrout, T.R., Rehrig, P.W., Hackenberger, W., Park, S.E., 2001, New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $Bi(Me)O_3$-$PbTiO_3$ ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 40 (10), 5999-6002.

Gerber, P., Bottger, U., Waser, R., 2006, Composition influences on the electrical and electromechanical properties of lead zirconate titanate thin films, *Journal of Applied Physics*, 100 (12), 1-8.

Goodman, G., 1953, Ferroelectric properties of lead metaniobate, *Journal of the American Ceramic Society*, 36 (11), 368- 72.

Guha, J.P., 1999, Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: Part I - Formation and stability of the perovskite and pyrochlore compounds in the system PbO-MgO-Nb_2O_5, *Journal of Materials Science*, 34 (20), 4985-94.

Gupta, S.M., Kulkarni, A.R., 1995, Role of excess PbO on the microstructure and dielectric-properties of lead magnesium niobate, *Journal of Materials Research*, 10 (4), 953-61.

Haertling, G.H., 1999, Ferroelectric ceramics: History and technology, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818.

He, L.X., Li, C.E., 2000, Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate, *Journal of Materials Science*, 35 (10), 2477-80.

Inada, M., 1977, Analysis of the formation process of the piezoelectric PCM ceramics, *National Technical Report (Matsushita Elect. Ind. Co.)*, 27 (1), 95-102.

Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H., 1971, Piezoelectric Ceramics, *Academic Press*, New York.

Jordan, T.L., Ouanies, Z., 2001, Piezoelectric Ceramics Characterization, *NASA/CR-2001-211225*, ICASE Report No. 2001-28.

Kalem, V., 2011, Development of piezoelectric ceramics for ultrasonic motor applications, Yüksek Lisans Tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi*, Ankara.

Kao, K.C., 2004, Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes, *Elsevier, Inc.* , Academic Press: Boston, MA.

Kelly, J., Leonard, M., Tantigate, C., Safari, A., 1997, Effect of composition on the electromechanical properties of (1-x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$PbTiO_{(3)}$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (4), 957-64.

Lee, S., Yoo, J., Kim, I., Song, J., 2008, Piezoelectric characteristics of low temperature sintering $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics as a function of $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ substitution, *Journal of Electroceramics*, 23 (2-4), 426-31.

Lee, S.M., Lee, S.H., Yoon, C.B., Kim, H.E., Lee, K.W., 2007, Low-temperature sintering of MnO_2-doped PZT-PZN piezoelectric ceramics, *Journal of Electroceramics*, 18 (3-4), 311-5.

Li, X.J., Wang, Q., Li, Q.L., 2008, Effects of $MnO_{(2)}$ addition on microstructure and electrical properties of $(Bi_{(0.5)}Na_{(0.5)})$ (0.94)$Ba_{(0.06)}TiO_{(3)}$ ceramics, *Journal of Electroceramics*, 20 (2), 89-94.

Moulson, A.J., Herbert, J.M., 1990, Electroceramics: Materials Properties Applications, *Chapman and Hall,* , London.

Moulson, A.J., Herbert, J.M., 2003, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, *John Wiley and Sons Inc.*, New York.

Nagata, H., Takenaka, T., 2001, Additive effects on electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ ferroelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (10-11), 1299-302.

Newnham, R.E., 2005, Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure, *Oxford Science Publications*, Oxford University Press.

Park, S.E., Shrout, T.R., 1997, Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators, *Materials Research Innovations*, 1 (1), 20-5.

Pilgrim, S.M., Massuda, M., Prodey, J.D., Ritter, A.P., 1992, Electromechanical properties of some $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$(Ba,Sr)TiO_3$ ceramics .1., *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (7), 1964-9.

Rittidech, A., Chaisangka, L., Tipakorntitikul, R., Bongkarn, T., 2007, Investigation of phase formation and transition of (1-x)PMN-xPT in morphotropic phase boundary, *Ferroelectrics*, 355, 77-83.

Samara, G.A., Venturini, E.L., 2006, Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites, *Phase Transitions*, 79 (1-2), 21-40.

Shrout, T.R., Fielding, J., 1990, Relaxor Ferroelectric Materials, *Ieee 1990 Ultrasonics Symposium : Proceedings*, 37 (1), 11-20.

Shrout, T.R., Swartz, S.L., 1983, Dielectric-properties of pyrochlore lead magnesium niobate, *Materials Research Bulletin*, 18 (6), 663-7.

Smith, W.F., 1996, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, *Literatür yayınları, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoğlu*, İstanbul.

Song, F.B., Li, Q., Zhong, H.S., Li, C.H., Zhao, S.X., Shen, D.Z., 2004, Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate-lead titanate system, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (1), 135-9.

Swartz, S.L., Shrout, T.R., 1982, Fabrication of perovskite lead magnesium niobate, *Materials Research Bulletin*, 17 (10), 1245-50.

Swartz, S.L., Shrout, T.R., Schulze, W.A., Cross, L.E., 1984, Dielectric-properties of lead-magnesium niobate ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (5), 311-5.

Tailor, H., 2004, Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions, Doktora Tezi, *Simon Fraser University*, Burnaby, BC, Canada.

Takahashi, S., Sasaki, Y., Kawai, H., Hirose, S., 1996, High-power piezoelectric characteristics in $Pb(Mo_{1/3}Sb_{2/3})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ solid solution system, *Isaf '96 - Proceedings of the Tenth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectric*,1, 2309-12.

Takahashi, S., Yamamoto, M., Sasaki, Y., 1998, Nonlinear piezoelectric effect in ferroelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 37 (9B), 5292-6.

Taşpınar, E., 1997, Production and characterization of lead zirconate titanate and lead magnesium niobate-lead titanate piezoceramics, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara.

Uchino, K., 2000, Ferroelectric Devices, *Marcel Dekker, Inc.*, New York.

Villegas, M., Caballero, A.C., Kosec, M., Moure, C., Duran, P., Fernandez, J.F., 1999, Effects of PbO excess in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics: Part I. Sintering and dielectric properties, *Journal of Materials Research*, 14 (3), 891-7.

Wakiya, N., Kim, B.H., Shinozaki, K., Mizutani, N., 1994, Composition range of cubic pyrochlore type compound in lead magnesium niobium oxygen system, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 (6), 612-5.

Wakiya, N., Saiki, A., Ishizawa, N., Shinozaki, K., Mizutani, N., 1993, Crystal-growth, crystal-structure and chemical-composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium-oxygen system, *Materials Research Bulletin*, 28 (2), 137-43.

Weast, R.C., Astle, M.J., 1979-1980, Handbook of Chemistry and Physics, *CRC Press*, Boca Raton, FL, A.B.D.

Wongmaneerung, R., Yimnirun, R., Ananta, S., 2009, Synthesis and electrical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics, *Current Applied Physics*, 9 (1), 268-73.

Wu, T.B., Shyu, M.J., Chung, C.C., Lee, H.Y., 1995, Phase-transition and ferroelectric Characteristics of $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})(1-X)Ti_x]O_3$ ceramics modified with $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (8), 2168-74.

Ye, Z.-G., Bokov, A.A., 2004, Dielectric and structural properties of relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 302 (1), 227-31.

Ye, Z.G., 1998, Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase transitions, *Oxides*, 155 (1), 81-122.

Zhao, X., Qu, W., Tan, X., Bokov, A.A., Ye, Z.G., 2009, Influence of long-range cation order on relaxor properties of doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, *Physical Review B*, 79 (14), 1-12.

Zhou, X.Y., Gu, H.S., Wang, Y., Li, W., Zhou, T.S., 2005, Piezoelectric properties of Mn-doped $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(0.92)Ba_{0.08}TiO_3$ ceramics, *Materials Letters*, 59 (13), 1649-52.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

AdıSoyadı : Hurşit Sefa AYDIN
Uyruğu : T.C.
DoğumYeriveTarihi : Dörtyol/26.05.1990
Telefon : 0537 673 4791
e-mail : hsafaaydin@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	BitirmeYılı
Lise	:	Dörtyol Atatürk Lisesi (Y.D.A.L), Dörtyol/HATAY	2008
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	2013
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-	-	-

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1.Aydın H.S., Kalem V., 2016, PMN-PT [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$] Esaslı Seramiklerde Kompozisyonun Yapısal ve Elektriksel Özelliklere Etkisi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi. (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.)

2.Kaya İ.C., Çetin Ç., Aydın H.S., Katırcıoğlu Z., Büyükbekar B.Z., Yavuz M.S., Uyaner M., Kalem V., Akyıldız H., Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms, Journal of Ceramic Processing Research, 2015, 16 (5), 648-655(SCI).