

**ÇEVRE DOSTU KURŞUNSUZ
PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN
ÜRETİMİ ve KULLANIM GÜVENİLİRLİĞİNİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat TIKIZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

**SERAMİK MÜHENDİSİLİĞİ ANABİLİM DALI
Ağustos-2010**

Bu tez çalışması **08.MUH.05**.numaralı proje ile **AKÜ-BAPK** tarafından desteklenmiştir

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE DOSTU KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN
ÜRETİMİ ve KULLANIM GÜVENİLİRLİĞİNİN
KARAKTERİZASYONU

Serhat TIKIZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ağustos-2010

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL danışmanlığında,
Serhat TIKIZ tarafından hazırlanan
‘Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Kullanım
Güvenilirliğinin Karakterizasyonu’
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

...../...../2010

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU

Üye Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Üye Doç. Dr. Hüseyin Ali YALIM

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç.Dr.Rıdvan ÜNAL
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	6
3.1 Tarihçe	6
3.2 Teorik Bilgi	9
2.2.1 Ferroelektrik Özellik ve Polarizasyon	9
2.2.2 Piezoelektrik Özellik	9
2.2.3 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon	10
2.2.3.1 Polarizasyon (Kutuplama)	10
2.2.3.2 Piezoelektrik Sabiti	17
2.2.3.3 Dielektrik Katsayıları	19
2.2.3.4 Eşleşme Faktörü	19
2.2.4 Piezoelektriklerde Sınırlamalar	21
2.2.4.1 Elektrodaraltma (elektrostriksiyon)	21
2.2.4.2 Depolarizasyon	22
a) Elektriksel Depolarizasyon	22
b) Mekanik Depolarizasyon	22
c) Termal Depolarizasyon	22
2.2.4.3 Frekans Sınırlamaları	22
3.3 Piezoelektrik Seramik Malzemeler	23
2.3.1 BaTiO ₃ (BT)	25
2.3.2 PbZrTiO ₃ (PZT)	27
2.4. Piezoelektrik Malzemelerin Kullanıldığı Yerler/Uygulama Alanları	31

2.4.1 Sensörler	31
2.4.2 Üreteçler	32
2.4.3 Aktuatörler	33
2.4.4 Transdüserler	34
2.5 Kurşunsuz Piezoelektrik Sistemler	34
2.5.1 Sodyum Bizmut Titanat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)	35
2.5.2 Sodyum Potasyum Niyobat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$)	38
3. MATERYAL ve METOT	41
3.1 Deney Programı	41
3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	44
3.2.1 Kimyasal Tozlar	45
3.2.1.1 Antimuan (III) Oksit (Sb_2O_3)	45
3.2.1.2 Baryum Karbonat (BaCO_3)	45
3.2.1.3 Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3)	45
3.2.1.4 Lityum Karbonat (Li_2O_3)	45
3.2.1.5 Niyobyum (V) Oksit (Nb_2O_5)	46
3.2.1.6 Potasyum Karbonat (K_2CO_3)	46
3.2.1.7 Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	46
3.2.1.8 Titanyum (IV) Oksit (TiO_2)	46
3.2.1.9 Polivinilalkol (PVA)	46
3.2.1.10 Aseton (CH_3COCH_3)	47
3.2.1.11 Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	47
3.3 Numune Hazırlama	47
3.3.1 Toz Hazırlama	47
3.3.1.1 Ateş Zaiyatının Hesaplanması	47
3.3.1.2 Öğütme	47
3.3.1.3 Kalsinasyon	48
3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi	51
3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma	52

3.3.4	Sintreleme	53
3.3.5	Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması	54
3.4	Numunelere Uygulanan Testler	54
3.4.1	Mineralojik (Faz) analiz (X-Işını Kırınımı, XRD)	54
3.4.2	Mikro Yapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Analizi	55
3.4.3	Su Emme Testi	56
3.4.3.1	Bulk Yoğunluğu	57
3.4.3.2	Görünür Yoğunluk	57
3.4.3.3	Görünür Porozite	57
3.4.3.4	Su Emme Değerleri	57
3.4.4	Piezoelektrik Özelliklerin Ölçümü	58
3.4.4.1	Polarizasyon ölçümleri	58
3.4.4.2	Dielektrik Özellikler	58
3.4.4.3	Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Ölçümleri	58
4	BULGULAR	59
4.1	Mineralojik analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları	59
4.1.1	$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Kompozisyonun XRD Sonuçları	59
4.1.2	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ Kompozisyonun XRD Sonuçları	60
4.1.3	$0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Kompozisyonunun XRD Sonuçları	61
4.2	Mikro Yapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları	62
4.2.1	$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları	62
4.2.2	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları	64
4.2.3	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları	66
4.3	Numunelerde Ağırlık Kaybı ve Fiziksel Özellikler	68
4.3.1	Ağırlık Kaybı Bulguları %	68
4.3.2	Su Emme Testi Bulguları	69
4.4	Piezoelektrik Özellik Analizi Bulguları	69
4.4.1	Polarizasyon Ölçümleri Bulguları	69

4.4.1.1	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT)	69
4.4.1.2	$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)	76
4.4.1.3	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiSbO_3 (KNN-LS)	77
4.4.2	Dielektrik Özellik ve Piezoelektriklik Sabiti (d_{33}) Bulguları	77
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA		80
KAYNAKLAR		82
ÖZGEÇMİŞ		87

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Kullanım Güvenilirliğinin Karakterizasyonu

Afyon Kocatepe Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü

Piezoelektrik etki 19. yüzyılın sonlarında belirli kristallerde keşfedilmiştir. Ancak, bu etkinin yaygın kullanımı 20. yüzyılın 2. yarısında PZT seramiklerinin veya $\text{Pb}(\text{Zi,Ti})\text{O}_3$ 'ün keşfedilmesi ile başladı. Özellikle 20. yüzyılın son çeyreğinde PZT seramikler yüksek performans ve özellikler için çeşitli gelişmiş teknolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Ancak çevresel kaygıların artışı ve insan sağlığı üzerindeki bilinçlenme ile, çeşitli ülkelerde kurşunun kullanımıyla ilgili yeni sınırlamalar ve düzenlemeler getirilmeye başlanmıştır. Kurşun, çevre ve sağlık problemlerine yol açan zehirli bir elementtir. Bu yüzden hem PZT'nin üstün özelliklerini gösterebilen hem de kurşun içermeyen yeni piezoelektrik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Son yıllarda yapılan ileri düzeydeki malzeme araştırmaları hem kurşun miktarının bileşimde azaltılması hem de uzun vadede tamamen elimine edilmesine odaklanılmıştır.

Bu amaçla pek çok yeni sistem geliştirilmiştir. Ancak bu sistemlerde önemli bir problem malzemelerin piezo/ferro elektrik özellik ve performanslarının PZT'ye kıyasla düşük olmasıdır. Bunun temel nedenleri sinterleme sürecinde istenen gözeneksiz yapının elde edilmesindeki zorluk ve PZT'de özellikleri artıran morfotropik faz bileşiminin sağlanmayışıdır. En son çalışmalarda, hedeflenen piezoelektrik özelliklerin elde edilemeyişi sorunlarının morfotropik faz alanına sahip sistemlerin seçimiyle PZT'ye benzerlik sağlanarak ve sinterlenme davranışını geliştirmek amacıyla bazı alkali element oksitlerinin katkısıyla çözümü hedeflemiş ve önemli başarılar sağlanmıştır. Bu çalışmada temel olarak literatürde verilen kurşunsuz piezoelektrik kompozisyonlardan

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ve $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) tabanlı sistemler baz alınarak çeşitli katkılarla modifiye edilmek suretiyle yüksek saflıktaki oksit tozlardan üretimi gerçekleştirilmiş ve üstün fiziksel ve elektriksel özelliklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar PZT'ye alternatif olabilecek kompozisyonların mümkün olduğunu ve ayrıca mevcut özelliklerin daha da geliştirilme potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuştur.

2010,77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz, Piezoelektrik, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

ABSTRACT

Master Thesis

Synthesis and Reliability Characterization Environment Friendly Lead-free Piezoelectrics

Afyon Kocatepe University,
Institute for the Natural and Applied Sciences

Piezoelectric effect was discovered in certain crystals in late 19th century. However, common use of this effect in industrial applications started with the discovery of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ or PZT ceramic in the second half of the 20th century. Especially in the last quarter of the 20th century PZT ceramics were used in many advanced technological applications for their high properties and performance. However with increasing environmental concerns and consciousness on human health new limitations and regulations on the use of lead were started to be introduced in many countries. Lead is a toxic element causing many environmental and health problems.

For this reason new systems needed to be developed both possessing compatible properties to PZT and being lead-free. Intensive studies have been focused on developing new piezo/ferro electrics either with reduced lead content or completely lead free. A major problem is however low properties and performance. In recent studies, this issue is dealt with systems possessing morphotropic phase boundary (MPB) very similar to PZT that was a phase boundary separating rhombohedral and tetragonal phases. Also to improve physical properties such as increasing bulk density, sintering behavior of compositions were improved via alkaline element oxide additions. This study basically review the literature on lead-free piezoelectric compositions of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) systems and possibilities of increasing their electrical properties with several strategies such as sintering additives and microstructure control. Electrical characterization study results indicate better

piezo/ferro electric properties providing new potentials in synthesized systems to be used in applications as an alternative to toxic Pb-containing PZT.

2010,77 pages

Key Words: Lead-Free, Piezoelektric, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

TEŐEKKÖR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, fikir ve önerileriyle desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, çalışma boyunca varlığını sürekli yanımda hissettiğim tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÖL'e, göstermiş oldukları büyük sabır ve maddi manevi katkılarıyla beni asla yalnız bırakmayan aileme, bir çok deneysel aşamada desteğini aldığım ve beni hiç bir zaman geri çevirmeyen değerli hocalarım Prof.Dr. Aydın DOğAN'a ve Doç.Dr. Ender SUVACI'ya, elektriksel karakterizasyon aşamasının gerçekleşmesini sağlayan değerli hocam Doç.Dr. Hüseyin YILMAZ'a ve çalışmayı proje bazlı destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna sonsuz teőekkürler.

Serhat TIKIZ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PZT	: Kurşun -zirkonat-titanat ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)
PTC	: Pozitif Sıcaklık Sabitli
VDF	: Vinilidin florür
E	: Elektrik alanı (Vm^{-1})
T, σ	: Mekanik gerilme (Nm^{-2})
S	: Mekanik gerinme (boyutsuz)
D	: Dielektrik uzama (cm^{-2})
g	: Piezoelektrik gerilim tensörü
d_{ij}	: Piezoelektrik tensörü
K	: Dielektrik katsayısı
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik katsayısı (8.85×10^{-12} farad/m)
Z	: Her m^3 'de yerini değiştiren yük sayısı
q	: Elektronik yük
d	: Kutup çiftinin pozitif ve negatif uçları arasında yer değiştirme
P	: Polarizasyon-kutuplaşma (C/m^2)
V	: Birim hücrenin hacmi
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_C	: Curie sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
P_s	: Kendiliğinden polarizasyon($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
$P_{\max}$	: Doyum polarizasyonu
P_r	: Kalıcı polarizasyon
$E_{\max}$	: En yüksek elektrik alan
E_c	: Koersif elektrik alanı
X	: Gerinim
Q	: Kondansatör tarafından depo edilebilen yük (coulomb ,C)
C	: Kapasitans [C/V veya farad (F)]
A	: Seramik malzemenin yüzey alanı (m^2)
K	: Malzemenin dielektrik sabiti
ϵ	: Geçirgenlik
ϵ^T	: Sabit gerilimdeki geçirgenlik

ϵ^S : Sabit gerinimdeki geçirgenlik

Hz : Hertz (frekans birimi)

Y : Young modülü (N/m^2)

Å : Angstrom

BT : Baryum titanat

σ : Gerilme

a ve c: Kafes parametresi

$\tan\delta$: dielektrik kayıp

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa no
Şekil 2.1 Perovskite baryum titanatın kristal yapısı. (a) Curie sıcaklığının üzerinde birim hücre kübiktir; (b) Curie sıcaklığının altında Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonları O^{-2} iyonlarıyla orantılı sayıda yer değiştirmiş olan birim hücre yapısı tetragonalıdır.	11
Şekil 2.2 Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi a) Ferroelektrik seramik- Ferroelektrik tek kristal/bölgecik duvarı/ferroelektrik bölgecik b) Alanın neden olduğu deformasyon / DC elektrik alanı c) Kalıcı deformasyon / kalıcı kutuplaşma P_r	12
Şekil 2.3 a) PZT'nin dielektrik (P-E) histeresiz eğrisi; b) PZT'nin kutuplaşma yönündeki, S_3 - E_3 , deformasyonu	14
Şekil 2.4 Piezoelektrik Elemanın Davranışı (a) Elemandaki Polarizasyon Doğrultusu (b-c) Üreteç Davranışı (d-e) Motor Davranışı	16
Şekil 2.5 LiTaO ₃ (LT) ve LiSbO ₃ (LS) modifiye edilmiş KNN sistemleri için bir sıcaklık fonksiyonu olarak Piezoelektrik katsayıları ve Bağlanma faktörleri	18
Şekil 2.6 %5 KNN-LS malzemesi için bir sıcaklık fonksiyonunun Dielektrik geçirgenliği	18
Şekil 2.7 Piezoelektrik malzemenin ince diskinin düzlemsel salınımları	20
Şekil 2.8 Frekansın bir fonksiyonu olarak bir PZT diskin öz direnci	23
Şekil 2.9 Perovskit Kristalinin Şematik Görüntüsü.	24
Şekil 2.10 Şematik gösterim (a) BaTiO ₃ birim hücresi (b) kübik-tetragonal geçişi sebebiyle meydana gelen iyon yer değişimleri (c) birim hücre yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	26
Şekil 2.11 BaTiO ₃ kristalinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin (a ve c eksenleri) değişimi.	27
Şekil 2.12 PbZrO ₃ -PbTiO ₃ katı çözeltisi olan PZT faz diyagramı	28
Şekil 2.13 PZT Yapısı, (a) $T > T_c$, (b) $T < T_c$	28

Şekil 2.14	Curie Sıcaklığına Göre PZT’de Meydana Gelen Yapısal Dönüşümler	29
Şekil 2.15	PbZrTiO ₃ (PZT) seramik için katkısız (Sr=0) ve Sr katkılı (Sr=0.06-0.16) olarak polarizasyon-elektrik alan, P-E histersiz eğrileri. Katkısız PZT için Pr=0.36 C/m ² veya 36 µC/cm ² , Ec=0.17 kV/mm veya 17 kV/cm)	30
Şekil 2.16	Temel Piezoelektrik Sensör Çeşitleri, (a) Eksenel Sensör, (b) Fleksör Sensör	32
Şekil 2.17	Piezoelektrik Eleman Kullanılarak Oluşturulan Elektrik Enerjisi, (a) Ark Üretimi, (b) Şarj Üretimi	32
Şekil 2.18	Temel Aktuatör Çeşitleri (a-c)	33
Şekil 2.19	Curie Sıcaklığı ve “d ₃₃ ” Sabiti	35
Şekil 2.20	NBT sisteminin kristal yapısının şematik gösterimi, oksijen atomları netlik açısından gösterilmemiştir ve bu atomların pozisyonu oksijen oktohedrası ile temsil edilmiştir	37
Şekil 2.21	Katı hal sentezi ile üretilen (1-x) (Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃)-x(BaTiO ₃) tozunun 800°C’de 2 saat kalsinasyon sonrası XRD deseni	37
Şekil 2.22	(a) NBT-BT ikili faz diyagramı (a) ve (b) NBT-BT-KBT üçlü faz diyagramı	39
Şekil 2.23	[Li _x (Na _{0.5} K _{0.5}) _{1-x}]NbO ₃ ait değişik lityum konsantrasyonlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin değerleri	40
Şekil 3.1	Piezoelektrik seramik üretimi akış şeması	43
Şekil 3.2	Elektriksel karakterizasyon süreçleri	44
Şekil 3.3	Kalsinasyon fırın rejimi	49
Şekil 3.4	Kalıbın şematik görünümü	51
Şekil 3.5	Bağlayıcı uzaklaştırma fırın rejimi	53
Şekil 3.6	Sinterleme fırın rejimi.	54
Şekil 4.1	BNT-BT sisteminin XRD analiz sonucu	60
Şekil 4.2	BNKLT sisteminin XRD analiz sonucu	61
Şekil 4.3	KNN-LS sisteminin XRD analiz sonucu	62
Şekil 4.4	BNT-BT numunesinin farklı büyütmelemlerdeki SEM analizi sonuçları	63

Şekil 4.5	BNT-BT numunesinin EDX alan analizi görüntüsü	63
Şekil 4.6	BNT-BT numunesinin EDX alan analizi grafiği	64
Şekil 4.7	BNKLT numunesinin SEM analiz sonuçları	65
Şekil 4.8	BNKLT numunesinin EDX alan analiz görüntüsü	65
Şekil 4.9	BNKLT numunesinin EDX alan analiz grafiği	66
Şekil 4.10	KNN-LS numunesinin SEM analiz sonuçları	67
Şekil 4.11	KNN-LS numunesinin EDX alan analiz görüntüsü	67
Şekil 4.12	KNN-LS numunesinin EDX alan analiz grafiği	68
Şekil 4.13	BNKLT'nin a) Polarizasyon-Elektrik alan (P-E) ve b) Elektriksel gerinim-Elektrik alan (S-E) grafikleri	70
Şekil 4.14	BNKLT numuneleri için 35 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a)ve X-E(b) histeresiz eğrileri	71
Şekil 4.15	BNKLT numuneleri için 40 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E(b) histeresis eğrileri	72
Şekil 4.16	BNKLT numuneleri için 45 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E(b) histeresis eğrileri	73
Şekil 4.17	BNKLT numuneleri için 50 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E(b) histeresis eğrileri	74
Şekil 4.18	BNKLT numuneleri için 60 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E (b) histeresiz eğrileri	75
Şekil 4.19	BNKLT numuneleri için P _r –E grafiği (kalıcı kutuplaşma-elektrik alan grafiği)	76
Şekil 4.20	BNT-BT farklı elektrik alan değerleri için X-E histeresis eğrileri- A-2kV, B-4kV, C-5kV değerleri için grafikleri	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller.	10
Çizelge 2.2	Bazı Piezoelektrik Seramiklerin Özellikleri	29
Çizelge 2.3	PZT’lerde Yaygın Olarak Kullanılan Dopantlar	30
Çizelge 3.1	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ seramiğinin reçetesi	50
Çizelge 3.2	Bi _{0.5} (Na _{0.75} K _{0.20} Li _{0.05}) _{0.5} TiO ₃ seramiğinin reçetesi	50
Çizelge 3.3	0.948 (K _{0.5} Na _{0.5}) NbO ₃ - 0.052 LiSbO ₃ seramiğinin reçetesi	50
Çizelge 4.1	Ağırlık Kaybı Bulguları %	68
Çizelge 4.2	Su emme test sonuçları	79
Çizelge 4.3	BNKLT, BNT-BT, KNN-LS Numuneleri için dielektrik ve piezoelektrik sabiti ölçüm sonuçları	78

RESİMLER DİZİNİ

Resim 1.1	Elektroseramiklerin Pazar payının diğer seramik ürünlerle karşılaştırılması: Elektronik seramikler yaklaşık %65 lik bir dilimi oluşturuyor.	2
Resim 1.2	Nano teknoloji ile üretilen piezoelektrik malzeme	3
Resim 1.3	Ferroelektrik bellek (FeRAM) (Ramtron Co.)	8
Resim 3.1	MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen	48
Resim 3.2	MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres	52
Resim 3.3	Shimadzu XRD-6000 markalı XRD	55
Resim 3.4	LEO 1430vp markalı SEM	56

1. GİRİŞ

Malzeme teknolojileri, tarihçiler tarafından taş çağı, bronz çağı ve demir çağı gibi devirler sırasında o devre hakim olan malzeme ile adlandırılmış ve insan medeniyetinin evrimi boyunca büyük etkisi olduğu görülmüştür.

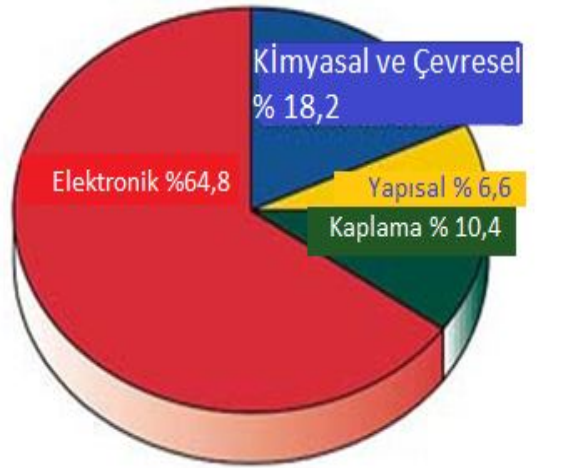
Bugün, eğilim sentetik malzeme çağı veya mühendislik malzemeleri çağı olarak adlandırılan plastik, kompozit ve diğer iyi tasarlanmış geleneksel malzemelerden çok daha üstün performanslı malzemeler üzerine yoğunlaşmaktadır. Ancak, bu mühendislik malzemeleri ve yapıları yetersiz bir şekilde kabul edilmiştir çünkü genellikle ön işlem ve dizayn sadece dış uyarılara gösterilen karşılığı sınırlamak üzere tasarlanmıştır. Bu tür tepkiler genellikle optimum olmayan koşullardan herhangi birini ayarlamak için kullanılabilir, fakat iyi bir malzeme veya yapısını elde edebilmek için en iyi senaryoyu optimize etmek gerekmektedir (Friend 1996).

Son yıllarda, su yüzüne çıkan biyoteknoloji, biyomimetik, nanoteknoloji ve bilgi teknolojisi gibi gelişen teknolojiler ile 21. yüzyılın aydınlanması akıllı malzeme çağının ortaya çıkmasına şahitlik edecektir (Gahdhi ve Thompson 1992).

Akıllı malzeme sistemleri, algı, aktive etme, mantık ve doğada hangi koşullara maruz kalıyorsa bu koşullarda adaptasyona verilen cevabı kontrol edebilme, kullanışlılık ve tekrarlanan davranış gösterebilme gibi fonksiyonların toplamı olan cansız sistemlerdir. Akıllı malzemeler, mühendislik uygulamalarının bir dalı olan akıllı sistemler veya işlevsel malzemelerin bir parçasıdır ve bu malzemeler algılama ve aktive etme fonksiyonlarının ikisine birden sahiptir.

Mevcut birçok mühendislik malzemeleri düzgün dizayn edildiğinde sensör ve aktüatör malzemesi olarak kullanılabilir. Bunlar piezoelektrik seramik ve polimer, şekil hafızalı alaşımlar, optik fiberler ve iletken polimerler gibi malzemeleri içerir. Bunların her biri geleceğin akıllı malzeme sistemlerinin olası özel gereksinimlerine uygun şekilde kullanılacaktır (Carazo 2000).

Elektronik endüstrisinin en yaygın kullanılan malzemelerini elektronik seramikler ya da bir başka deyişle “elektroseramikler” oluşturmaktadır. Elektroseramikler, uygulanan elektrik alanıyla, manyetik, optik ve elektrik özelliklerinde karakteristik değişimler gözlemlenen ve bu değişimlerin düzenli ve ölçülebilir olduklarında bazı teknik uygulamalarda kullanılabildiği seramiklerin oluşturduğu malzeme sınıfı olarak adlandırılır. Elektroseramikler entegre devrelerde kullanıma elverişli ve elektronik endüstrisinin en önemli motivasyonu olan minyatürizasyona uygun akıllı malzemelerdir ve seramik sektörü içinde market payı en yüksek olan malzeme gurubunu oluştururlar (bkz. Şek.1). Elektroseramik araştırmaları teknoloji ve aygıt uygulamalarıyla her geçen gün artmaktadır. Bu genişleyen alan, endüstriyel üretim, ulaşım, güç mühendisliği, ilaç ve sağlık sektörü, tüketim elektronikleri ve iletişim gibi çeşitli alanlarda, birçok manyetik, dielektrik, iyonik iletken, yarı iletken ve süper iletken seramikleri içerir (Setter 2000).



2005 yılında toplam pazar =11,167 milyon \$

Resim 1.1 Elektroseramiklerin pazar payının diğer seramik ürünlerle karşılaştırılması:
Elektronik seramikler yaklaşık %65 lik bir dilimi oluşturuyor (int.kyn.1).

1950'de keşfedilen $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) ve modifikasyonları üstün elektriksel özellikleri sayesinde günümüze kadar endüstriyel anlamda en çok üretilen ve üzerinde çalışmalar yapılan bir piezoelektrik seramik malzemedir. Bazı özel elektroseramikler kristalografik simetritleriyle ilgili olarak mekanik bir gerilim (örn. Çekme veya basma) altında elektriksel şarja sahip olmakta ayrıca elektrik alanı uygulamalarından dolayı mekanik deformasyona uğrayarak zıt etkileşim göstermektedirler. Piezoelektrik etkilerin kökeni, birim hücredeki asimetriklik ve mekanik çarpıtmadan kaynaklanan elektrik dipollerin oluşumuyla ilgilidir. Piezoelektrik malzemeler bir basınca maruz kaldığında elektrik sinyali üreten, tersine eğer bir elektriksel voltaja maruz bırakılırlarsa şekil değiştirerek titreşim üretebilen malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde çocuk oyuncaklarından, bujilere, müzik aletlerinden ultrasonik görüntüleme ve temizleme aygıtlarına, mikrofonlardan minyatür motorlara varıncaya kadar çok yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır.

Türk ve ABD'li bilim adamlarının ortak çalışmasıyla, vücut hareketi, ısı ve titreşimi enerjiye çevirmede kullanılan malzemeler, saç telinden 5 bin kat incelikte üretildi. Böylelikle kendi enerjisini üreten malzemelerin yolu açılmıştır.

Nanoteknolojiyle geliştirilen piezoelektrik malzemelerle gelecekte hayal gibi gösterilen kendi enerjisini üreten otomobiller ve güdümlü ilaç sistemlerinde yeni çözümler geliştirilmesinin de yolu açılmıştır.



Resim1.2 Nano teknoloji ile üretilen piezoelektrik malzeme (İnt. Kyn.2).

Bu malzemelerin ayrıca ayak ve vücut hareketlerinden elektriğin üretilebileceğini ve böylece kendini ısıtan kıyafetlerin yapılabileceği konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir. Yada ısı ve titreşim olarak kaybedilen enerjinin bir bölümünü dönüştürerek kendi enerjisini üreten otomobiller yapılabileceği, güdümlü nano ilaç taşıyıcı sistemleri ile kendi enerjisini üreten küçük ilaç kapsüllerini ürettikleri enerjiyi kullanarak vücutta istedikleri yere yollanabilecekleri de yapılan çalışmalar arasındadır.

Mekanik enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine çeviren piezomalzemelerin üretildiği materyallerin kimyasının, alaşımlarının ve nano yapılarının optimize edilmesi hedeflenmektedir. Özellikle fosil yakıtlara dayanan teknolojilerin yerine koyacağımız yeni enerjiler araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarla zaten kullanılan bu piezoelektrik malzemeleri maksimum verim alacak seviyeye getirebilmek amaçlanmaktadır. Fosil yakıtların yerine sürdürebilir üretim ve yaşam bağlamında kayıp ısıyı kullanılabilir enerjiye dönüştüren termoelektrik sistemler, hidrojen ekonomisinde önemli rol oynayacak yakıt pilleri için hidrojen depolama ve taşıyıcı sistemler, yüksek verimli katalizörler ve membranlar ışık enerjisinin dönüştürülmesinde önemli kazanım sağlayacak nano sistemler yürütülen araştırmaların odağını oluşturmaktadır. Bu nano yapı malzemeler, örneğin bir ilacı taşıyan kapsülün vücudun belirli bir yerine gönderilmesi için etraftaki mekanik enerjiyi kullanmasında nano yapı jeneratör olarak kapsülün yapısında kullanılabilir. Bu nano yapı piezomalzeme ilaç taşıyıcı kapsülleri güdümlenme için gerekli küçük enerjileri taşıma ortamında var olan salınımlardan kendileri üretebileceği düşünülmektedir.

Bu salt mekanik enerjinin dönüştürülmesiyle sınırlı değildir, benzer şekilde atık ısı, güneş enerjisinin dönüştürülmesinde de verimin uygun teknolojik cihazlarla en yükseğe çıkartılması da mümkündür.

Tüm dönüştürücülerin yüksek teknoloji cihazlarında hali hazırda kullanıldığını, verimin optimize edilmesiyle bunların yakın gelecekte tüketicilerin de kullandığı gündelik aygıtlarda yer bulacağı kaçınılmaz bir gerçektir.

Nanoteknoloji üzerine özgün araştırmaları nedeniyle 1999'da dünyanın en prestijli ödüllerinden Feynman Nanoteknoloji ödülünü alan ve alternatif yakıt teknolojileri üzerinde 20 yıldır ABD ve Türkiye'den pek çok araştırma grubuyla çalışan Teksas

Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tahir Çağın, piezoelektrik malzemelerin bazı kristal ve seramik materyallerde bulunduğunu ve bu malzemelerin yıllardır elektronik ve mekatronik aygıtlarda yaygın biçimde kullanıldığını belirtmiştir. (İnt. Kyn.2)

20. yüzyılın ikinci yarısı ve özellikle son çeyreği sensörler, aktüatörler ve ultrasonik transdüserlerde görülen gelişmelere sahne olmuş ve elektronik endüstrisinde devrim sayılan bu yenilikler daha üstün özellikli yeni piezoelektrik malzeme geliştirme çabalarının itici gücünü oluşturmuştur. Günümüze kadar çok üstün dielektrik, piezoelektrik ve elektromekanik eşlenik sabitleri sayesinde en üstün performanslı cihazların esas malzemesini oluşturan $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) ve izomorfı olan perovskite kristal yapılı seramikler artık çevresel duyarlılığın duygusallıktan yasal zemine erişmesiyle birlikte kendisine alternatif aranan bir malzemeye dönüşmüştür. Gerek Avrupa Birliği ülkeleri gerekse G.Kore, Japonya gibi elektronik endüstrisinin gelişmiş olduğu ülkelerde çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun (Pb) içeren malzemelerin hem üretimi hem de kullanımına sınırlamalar getirilmiştir ve bu trende giderek diğer ülkelerin de ardarda katılmaları kaçınılmazdır. PZT esaslı seramiklere alternatif olarak geliştirilen yeni malzemeler çoğunlukla daha kompleks (çok bileşenli) bileşikler olup istenen düzeyde özellikler elde edilememektedir. Pek çok piezoelektrik seramik kullanım koşullarına bağlı olarak üretimde elde edilen özelliklerini zamanla kaybetmektedir ki bu sorunlar başlıca elektriksel yorulma ve yaşlanma olaylarıdır. Bu sorunların çözümü üstün özellikli malzeme üretimi kadar kritiktir.

Bu çalışmada $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ve $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ temelli iki farklı kurşunsuz sistemin Li, Sb, Ba gibi elementlerle katkılandırma yapılarak PZT'ye yakın özellikler elde edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan numuneler geleneksel ve elektriksel olarak çeşitli analizlere tabi tutulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tarihçe

“Piezoelektrik” Yunancada basınç anlamına gelen "piezo" kelimesinden türetilmiştir ve “basınç-elektriği” anlamına gelir. Piezoelektrik kristale uygulanan basınç, gerilmenin büyüklük ve şekliyle orantılı olarak elektriksel kutuplaşmaya neden olur ve bu olay düz piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Ters piezoelektrik etki ise kutuplaştırmacı elektrik alana maruz kalan malzemede meydana gelen elastik gerilme ile açıklanmaktadır. (Jaffe v.d. 1971)

Gerçekte, insanoğlu piezoelektrik malzemeleri çağlar boyunca kullandı. İyi bilinir ki ilkel insanlar ateş yakmak için kuvarsın bir çeşidi olan çakmak taşının mekanik çarpışma etkisine başvurmuşlardı. Aslında çakmak taşı, yapı inşalarında ve silah olarak kullanılabilecek kesici özelliğe sahip olması nedeniyle taş devrinin ana malzemesiydi. Bu malzemenin çakmak olarak kullanımı alet yapımı sırasında kaza sonucu ortaya çıkmıştır. Daha sonra, kibritin icadından önce bu malzeme ile demir çarpıştırılarak kullanımına devam edildi. Ancak, çakmak taşının bu özel ve kullanışlı özelliği ile sadece tutuşturucu olarak kullanılmaması yönünde kesin görüşler ortaya çıkmıştır (Carazo 2000). Piezoelektriklik üzerindeki ilk ciddi deneysel çalışmalar Pierre ve Jacques Curie tarafından 1880 yılında gerçekleştirildi (Curie ve Curie 1880). Bu etkinin ilk kanıtları kuvars gibi tek kristallerde keşfedilmiştir. Bu deneyler (turmalin, kuvars, topaz, şeker kamışı ve Rochelle tuzu ile) özel olarak hazırlanan malzemelerle mekanik basınca bağlı yüzey şarj oluşumunun kesin olarak ölçülmesi sonucu oluşmuştur. Düz piezoelektrik ve ters piezoelektrik özelliğin, matematiksel anlamı Lippmann tarafından temel termodinamik ilkelerine dayandırılarak 1881 yılında ortaya çıkarıldı. Curie kardeşler hemen ters piezoelektrikliğin varoluşunu Lippmann’ın bu çıkarımları ile doğruladı ve piezoelektrik kristallerdeki elektro-elasto-mekanik deformasyonun tamamının tersine çevrilmesinin mümkün olduğunu nicel kanıtlarla ortaya koyarak bu yönde çalışmalarına devam etti.

Piezoelektrik cihaz uygulamalarındaki ilk ciddi çalışmalar I. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşti. 1917 yılında, P. Langevin ve Fransız meslektaşları kusursuz bir ultrasonik

denizaltı detektörü yapımına başladılar. Bu güç çevirici sistem, iki çelik plaka arasına yapıştırılmış ince kuvars kristallerinin mozaïği şeklinde tasarlanmış (bu malzemenin rezonans frekansı 50 kHz civardaydı) ve dalış için uygun bir yere montajı yapılmıştır. Savaş sona erdikten sonraki çalışmalarla, hedefledikleri yüksek frekanslı sualtı 'chirp'in yapımına başardıklarını belirttiler ve derinlik ölçümü yankının geri dönüş zamanının belirlenmesi ile yapıldı. Bu başarının stratejik önemi ulusal endüstri tarafından gözden kaçırılmadı ve o zamandan beri sonar sistemlerde, devrelerde, güç çeviricilerde ve malzemelerdeki geliştirme çabaları asla durmadı.

Sonar sistemlerdeki başarı, çeşitli piezoelektrik cihazların geliştirilmesinde itici güç olmuştur. Birçok klasik piezoelektrik uygulama bugün mikrofonlar, akselerometerler, ultrasonik dönüştürücüler, gramofonlar, sinyal filtreleri gibi yaygın bir şekilde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Ancak şunda bu malzemelerin kullanılabilirliği genellikle sınırlı cihaz performansı ve kesinlikle sınırlı ticari kullanım ile kısıtlıdır. II. Dünya Savaşı sırasında, ABD, Japonya ve Sovyetler Birliğinde araştırma grupları yaygın olarak kullanılan klişe kristallerden 100 kat daha büyük dielektrik sabitine sahip baryum titanat gibi malzemeleri metal oksit tozu sinterleme yöntemi ile üretmek için anizotropik yapay polikristal yapılardan keşfedilen kondansatör malzemelerini geliştirmek üzere çalışmıştır. Gelişi güzel dağılmış ve makro boyutta binlerce küçük tek kristalin ortalama dağılımından dolayı malzemeler makro boyutta piezoelektrik etki gösterememiştir.

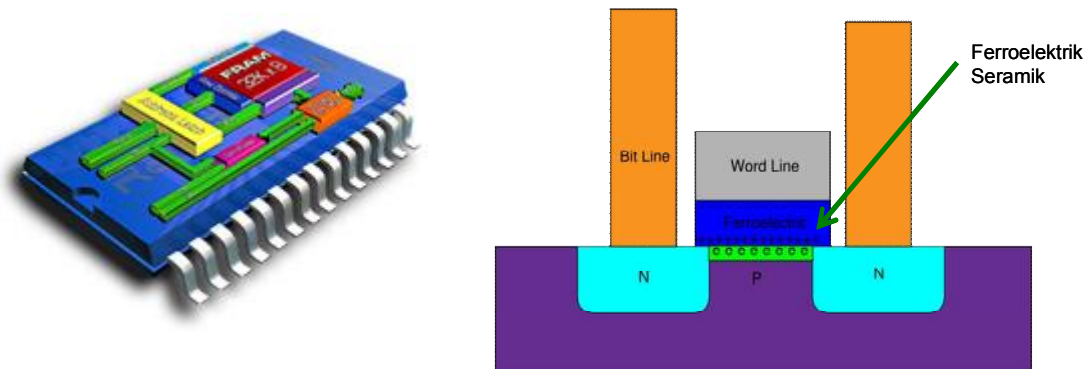
Ancak, 1946'dan önce bilim adamları bu tip polikristal malzemelerin ki bu malzemeler genellikle ferroelektrik seramikler olarak bilinir polarizasyon olarak adlandırılan elektrik alan uygulaması ile piezoelektrik özellik kazandırılabilceği keşfetmişlerdir. Bu kolay üretilmiş şaşırtıcı performans karakteristiklerine sahip piezoelektrik malzemenin keşfi çarpıcı araştırmaların yeniden canlanmasını ve piezoelektrik cihazların gelişmesini ateşleyen faktördür.

Genellikle PZT sistemine yeni bileşenler eklenerek farklı kompozisyonlar oluşturulmuş ve PZT'nin özelliklerini geliştirmek için yapılan bu işlemin sonuçları rapor edilmektedir.

1969 yılında tek bir ekseninde yorulmuş ve uygun bir elektrik alanında kutuplanmış polivinylidene florid (PVDF)'in güçlü piezoelektrikliği ve piroelektrikliği keşfedilmiştir. Ayrıca, naylon veya PVC gibi diğer plastiklerinde, piezoelektrik etki gösterdiği bilinmektedir fakat bu plastikler PVDF'den daha az yoğunluğa sahiptir.

80lerin başından itibaren farklı yeni malzemelerin piezoelektrik özellikleri incelenmiştir. İçinde seramik, polimer ve yönlendirilmiş taneli cam-seramik bulunan kompozit malzemelerin (tek camsı faz ve bir ya da daha fazla kristal fazın kompoziti) parlak bir geleceğe sahip olduğu öngörülmüştür (Carazo 2000).

Piezoelektrik seramiklerin bir alt grubu olarak ferroelektrik seramikler olarak adlandırılan malzemeler güçlü bir elektriksel alana ($\sim 20,000$ Volt/metre) maruz bırakıldığında sahip olduğu dipollerin yönlenmesiyle kutuplanma (polarizasyon) gösterir. Uygulanan elektriksel alanın polaritesi değiştikçe (alternatif akım uygulaması) malzemedeki bu çift kutuplu yükler (dipoller) sürekli yön değiştirir ki bu ferroelektrik seramiklerde polarizasyon-elektrik alanı (P-E) ve elektriksel gerilim-elektrik alanı (S-E) histeresiz döngülerinin oluşumunun temel nedenidir. Bu tür davranış gösteren malzemeler elektriksel alan kaldırılrsa bile kutuplanma özelliklerini yitirmediklerinden yeni tür "uçucu olmayan rasgele erişimli belleklerin" (Non-volatile Ferroelectric Random Access Memory: NVRAM) geliştirilmesinde değerlendirilmektedir. Resim 1.3' te bir NVRAM görülmektedir.



Resim 1.3. Ferroelektrik bellek (FeRAM) (Ramtron Co.) [İnt. Kyn.3]

Bu tür RAM lerde kullanılan aktif bileşen olan seramik malzede tekrarlanan alternatif akım (a.c.) çevrimleri zamanla P-E grafiğinin değişimine ve cihazın veri depolama kapasitesinin bir ölçüsü olan $E=0$ konumundaki polarizasyon değerinin, $P=P_r$, düşmesine yol açmaktadır. Bazen bu cihazın çalışma voltajını belirleyen kritik elektrik alanının (E_C) da yükselmesine neden olur ki bu da değişken ve daha fazla güç tüketimi demektir. Bu elektronik aygıtlarda çalışma koşullarının değişkenliği demektir ki bu malzemede gerçekleşen elektriksel yorulmaya bağlı olarak gelişen ve istenmeyen bir güvenilirlik (reliability) sorunudur. Bu sorunun özellikle kurşun esaslı piezo/ferroelektrik seramiklerde çözümüne dönük önemli stratejiler geliştirilmiştir.(Ozgul 1998,2003)

2.2. Teorik Bilgi

2.2.1. Ferroelektrik Özellik ve Polarizasyon

“Ferroelektrik özellik” 1921 yılında Valasek tarafından ilk kez Rochelle tuzunda keşfedilen ve bazı kristallerin bir kritik sıcaklığın (T_C ; Curie sıcaklığı) altına soğutulduğunda kendiliğinden polarizasyon (P_s) göstermesi olarak tanımlanır. Ferroelektrik kristallerde oluşan polarizasyon dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında yön değiştirebilir. (Valasek 1921) Çizelge 2.1’de bazı ferroelektrik kristaller bu özelliğin rapor edildiği kronolojik sırayla verilmiştir.

2.2.2. Piezoelektrik Özellik

Tüm ferroelektrik malzemeler potansiyel olarak aynı zamanda piezoelektrik özellik de gösterirler. Piezoelektriklik bazı malzemelerde bir mekanik gerilime maruz kaldığında bu gerilmeyle orantılı olarak elektrik yükü (şarj) üretmesidir (Jaffe vd.1971). Bu davranış düz piezoelektrik etki olarak da adlandırılır. Piezoelektrik malzemeler aynı zamanda tersinir bir etki de gösterir ki bir elektriksel gerilim altında malzemenin geometrik olarak şekil değiştirmesidir. Düz ve tersinir piezoelektrik etki tensörel gösterimle aşağıdaki gibi ifade edilir,

Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller. (Lines v.d., Megaw, Jona v.d.)

Adı ve Kimyasal Formülü	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$P_s (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	Yıl
Rochelle Tuzu $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23	0.25	1921
Potasyum Dihidrojen Fosfat KH_2PO_4 (KDP)	-150	4	1935
Potasyum Dihidrojen Arsenat KH_2AsO_4	-177	5	1938
Potasyum Didöteryum Fosfat KD_2PO_4	-60	5.5	1942
Baryum Titanat, BaTiO_3	120	26	1945
Kurşun Titanat, PbTiO_3	490	>50	1950
Potasyum Niyobat, KNbO_3	415	30	1951
Kurşun Zirkonat Titanat* $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	~350	>40	1952

*polikritalin seramik

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (\text{düz piezoelektrik etki}) \quad (2.1)$$

$$S_{ij} = d_{kij} E_k \quad (\text{tersinir piezoelektrik etki}) \quad (2.2)$$

burada E_i malzemeye uygulanan σ_{jk} gerilmesi sonucunda i -ekseninde oluşan polarizasyondur ve d_{ijk} ($=d_{kij}$) malzemenin piezoelektrik sabitidir. Tersinir etkiden dolayı ise k -ekseni doğrultusunda uygulanan elektrik alan E_k sonucu x_{ij} elektriksel gerinim yani boyutsal değişim gerçekleşir. (Nye 1957)

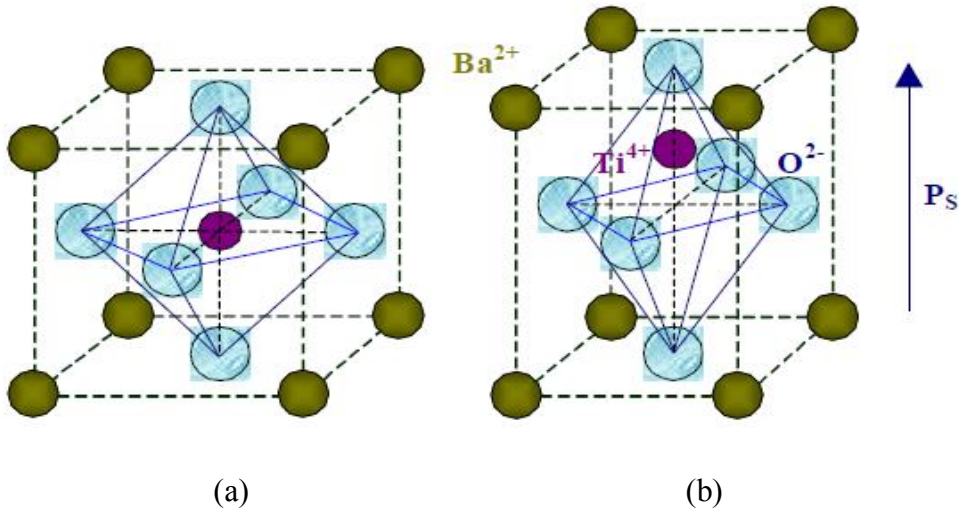
2.2.3 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon

2.2.3.1 Polarizasyon (Kutuplama)

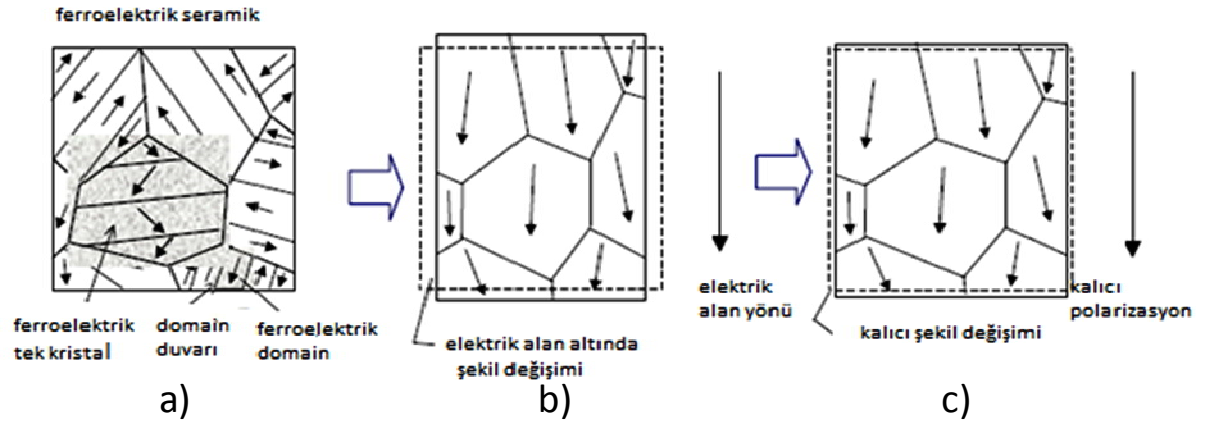
Şekil 2.1 baryum titanatın kristal yapısını göstermektedir. 120°C lik Cruie sıcaklığı denilen belli bir sıcaklığın üzerinde, Şekil 2.1 (a)'da gösterildiği gibi küp köşelerinde Ba^{+2} iyonları, yan yüzlerin merkezinde O^{2-} iyonları ve yapının merkezinde de Ti^{+4} iyonlarıyla prototip kristal yapısı kübiktir. Curie sıcaklığı altında, yapı az miktarda

deforme olur, Şekil 2.1 (b)'de gösterildiği gibi Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonları miktarları değişmeyecek şekilde O^{-2} iyonlarıyla yer değiştirerek çift kutuplaşma (dipol) yaratır. Bu nedenle, her bir pozitif ve negatif iyonuna ait elektriksel kutup çifti ve aynı yöne işaret eden bu çift kutup çiftlerinin birleşmesinden dolayı kendiliğinden oluşan kutuplaşma veya polarizasyon (birim hacimdeki dipol momenti) olarak gözümüzde canlandırabiliriz. Kendiliğinden oluşan kutuplaşmanın P_s değeri ısıya bağlıysa buna piroelektrik (ısı elektrik) etkisi denir. Ferroelektrik malzemelerde büyüklük ve P_s yönü dışarıdan verilen bir elektrik alanıyla tersine çevrilebilir (bkz.Şekil 2.2).

Yukarıda bahsedilen kristallerin dışında, laboratuarda geliştirilen önemli bir grup piezoelektrik malzeme ise ferroelektrik özelliği taşıyan PZT seramikleridir. Ferroelektrik malzemeler bir yığın küçük tek kristaller olarak düşünülebilir. Genel olarak, ferroelektrik bölgeciklerinin (domainlerin) kutuplaşmadan önce seramik bünyesinde rastgele yönelmiş dipol içeriğine sahip olmasından dolayı ferroelektrik seramikler hiçbir piezoelektrik özelliğine sahip değildir [Şekil 2.2 (a)]. Çünkü numune içerisinde var olan yük ayrışmaları sonucu oluşmuş dipollerin rastgele yönelmesi vektörel toplamalarının yaklaşık olarak sıfır olması ve net bir polarizasyonun elde edilememesine neden olmaktadır.



Şekil 2.1 Perovskite baryum titanatın kristal yapısı. (a) Curie sıcaklığının üzerinde birim hücre kübiktir; (b) Curie sıcaklığının altında Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonları O^{-2} iyonlarıyla orantılı sayıda yer değiştirmiş olan birim hücre yapısı tetragonaldır (Carazo 2000).



Şekil 2.2 Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi a) Ferroelektrik seramik-Ferroelektrik tek kristal / bölgecik (domain) duvarı / ferroelektrik bölgecik b) Alanın neden olduğu deformasyon (uzama) / DC elektrik alanı c) Kalıcı deformasyon / kalıcı kutuplaşma, P_r (Carazo 2000).

Malzemeye güçlü bir elektriksel alan (DC) uygulandığında her biri bir vektörel büyüklük olan tüm dipoller yine bir vektörel kuvvet olan elektrik alan yönüne yönlenmeye zorlanır. Eğer elektrik alan kuvveti yeterli ise dipollerin rastgele yönlenmiş yapısı kaybolur ve hemen hemen hepsi aynı doğrultuda yönlendirilerek maksimum bir büyüklüğe ulaşırlar ki bu toplam etkiye yani malzeme hacmi içerisinde var olan tüm dipollerin momentleri toplamına polarizasyon denir. Polarizasyon bazen kutuplaşma olarak da ifade edilir. Polarizasyon sırasında, DC elektrik alanı ile benzer yönlenmiş dipollerin yönlendirilmesi çok farklı açıyla yönlenmiş olanlara kıyasla çok daha kolay olacaktır. Yönlendirilmesi en zor olan veya en yüksek elektrik alan kuvveti gerektiren dipol elektrik alanla yönlenmesi antiparalel olandır ki bu durumda aralarındaki açı 180° 'dir. Bu durumdaki polarizasyon yönlenmesi hareketine 180° polarizasyon çevrimi denilir. Ferroelektrik seramiklere domainlerin (bölgeciklerin) yönlenmesini ya da kutuplaşmasını sağlamak için uygulanan elektrik alan tersinir piezoelektrik etki sonucu (bkz. Eşitlik 2.2) bir şekil değişimine de yol açar (Şekil 2.2.b). Malzemenin dipol içeriğine bağlı olarak bu uzama veya kısalma şeklinde olur. Tüm dipoller yani net polarizasyon ile elektrik alan ters yönlü ise kısalma gerçekleşir. Elektrik alanın kaldırılması ile birlikte ideal yönlendirilmiş dipoller bir miktar yönlenmesini yitirir. Bu sapma *polarizasyon gevşemesi* olarak ifade edilir. Bu sapmaya rağmen önemli ölçüde belirli bir yönü koruyan dipoller bir miktar azalmayla beraber bir kalıntı polarizasyon,

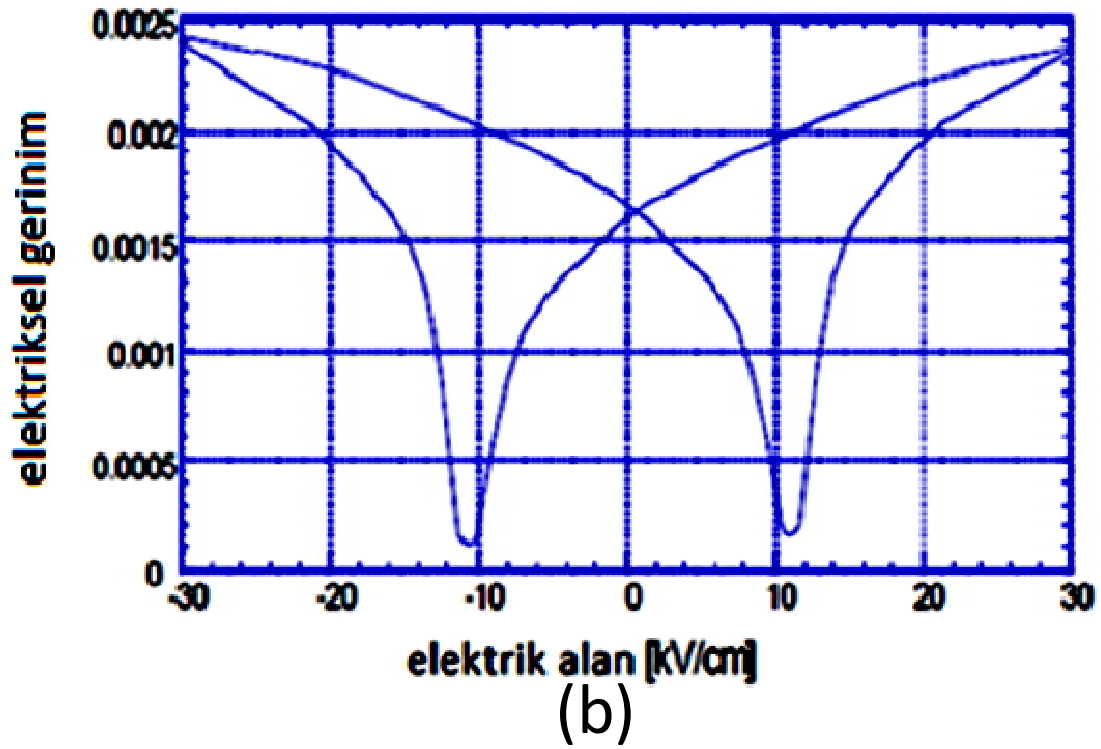
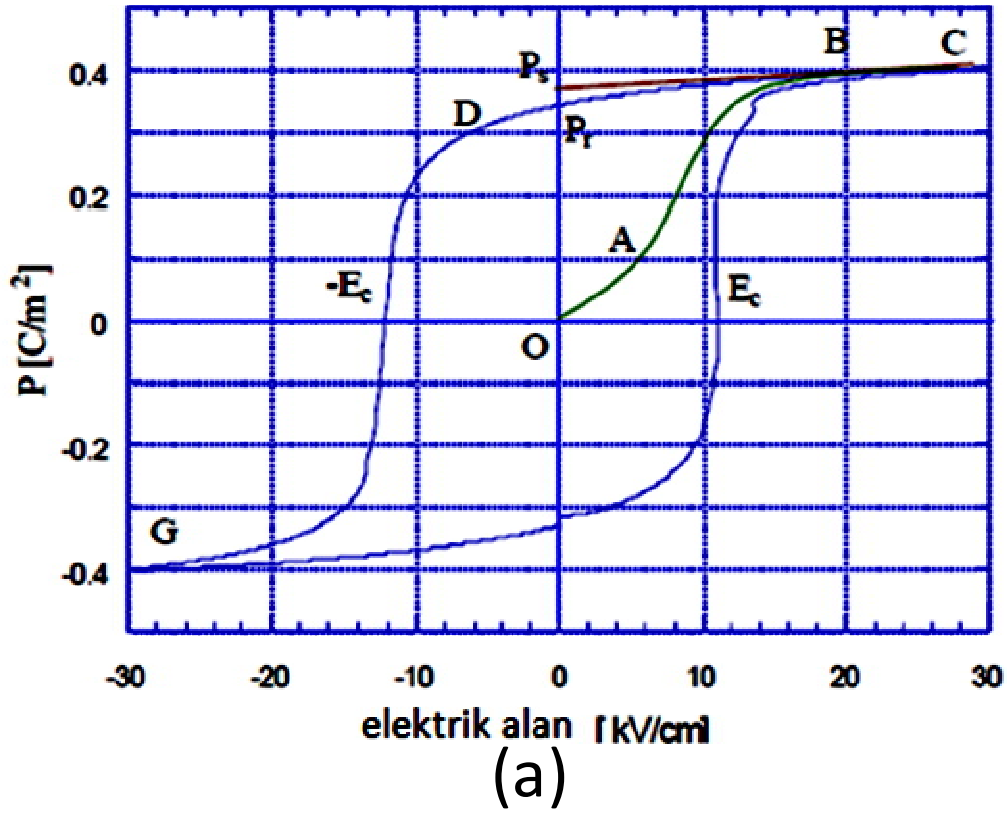
P_r , ve gerinim, S_r , oluşturur (Şekil 2.2.c). Eğer yeniden ters yönde (zıt polarite) güçlü bir elektrik alan uygulanırsa bir domaindeki polarizasyon vektörünün ters çevrilmesine neden olabilir (polarizasyon döngüsü). (Xu 1991, Carazo 2000).

Polarizasyon (veya poling) işlemi sırasında malzemenin yüzeylerine yerleştirilen elektrotlar yardımıyla malzeme üzerine DC gerilim uygulanarak yüksek bir elektrik alan ($\sim 5\text{kV/cm}$) oluşturulur ve dipollerin bu elektrik alana paralel olarak yönlenmesi sağlanır (Şekil 2.2 b). Polarizasyon esnasında bölgeler uygulanan elektrik alan doğrultusunda gerek ters çevrilme ile gerekse belirli bir açı kazanma yoluyla yeniden dizilerek anizotropik duruma gelirler. Polarizasyon sonrasında çok fazla gerilen bölgelerin bir kısmı yeniden eski durumlarına dönebilirler, fakat büyük bir çoğunluğunda kutuplama kalıcıdır (Şekil 2.2 c). Dolayısıyla polarizasyon öncesi malzeme, izotropiktir ve bu durumda piezoelektrik davranış göstermez. Polarizasyon sonunda ise uygulanan elektrik alanı ile dipoller bir eksene doğru yönlenirler ve polikristallerden oluşan tüm yapıda net bir elektriksel dipol momenti oluşur. Bu yapıda aynı yöne yönlenmiş izole dipollerin oluşturduğu bölgeler vardır (İnt. Kyn. 4, İnt. Kyn. 7) Ferromanyetik malzemeler gibi, kutuplanmış bir ferroelektrik malzeme de histersiz gösterir. Şekil 2.3a'da piezoelektrik seramik bir elemana uygulanan bir elektrik alan sonucunda oluşan tipik histersiz ve Şekil 2.3b' elemanın boyut değişimi verilmiştir. (İnt. Kyn. 3)

Genellikle P harfi ile gösterilen kutuplaşma, elektriksel yer değiştirme (ya da elektrik akış yoğunluğu) olan D ile doğrusal olarak değişir:

$$D_i = P_i + \epsilon_0 \cdot E_i \quad (2.3)$$

ifadesinde alt indis i üç apsisten herhangi birini, ϵ_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliğini ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) simgelemektedir.



Şekil 2.3 a) PZT'nin dielektrik (P-E) histeresiz eğrisi; b) PZT'nin kutuplaşma yönündeki, S_3 - E_3 , deformasyonu (Carazo 2000)

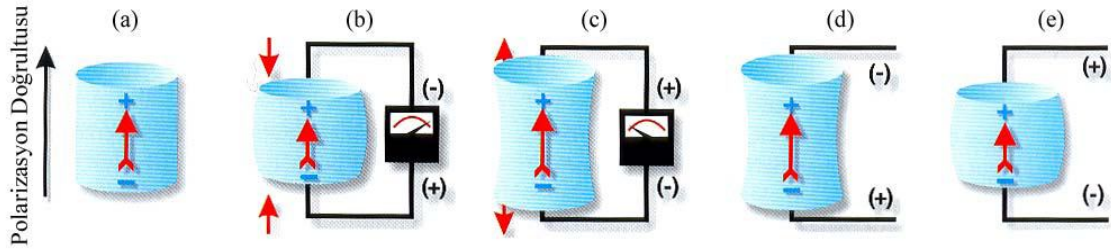
Ferroelektrik malzemelerin bölgecik değişimine gösterdiği direncin sonucu, kutuplaşmanın histeretik olduğudur ki buna bağlı olarak D ve P, E'nin doğrusal olmayan fonksiyonları olduğu söylenebilir. Fiziksel olarak kutuplaşma yani P uygulanan elektrik akımının yani E'nin çift yönlü yani x ekseninin hem pozitif hem negatif tarafında değer verebilen bir fonksiyonudur ve bu yüzden elektrik alanla tam olarak tersine çevrilemez. Şekil 2.3 a'nın ticari bir ferroelektrik malzemesindeki P ve E arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu grafik *polarizasyon* (P-E) veya *dielektrik* (D-E) *elektrik alan histeresiz eğrisi* olarak bilinir.

Başlangıçta kutuplanmamış bir PZT örneği kendi Curie sıcaklığının hemen altında bir sıcaklıkta artan bir elektrik akımına maruz bırakılırsa, kutup çiftleri artan akıma göre sıralanırlar ve kutuplaşma Şekil 2.3 a'da gösterilen eğriyi izler. Uygulanan elektrik akımı küçükse, P ve E arasında sadece doğrusal bir ilişki gözlenir çünkü akım hiçbir bölgeciğin yer değiştirmesine yetecek kadar büyük değildir ve kristal normal bir yalıtkan malzeme gibi davranır (paraelektrik). Bu durum Şekil 2.3 a'nın OA bölümüne karşılık gelir. Elektrik gücü arttıkça, akımın zıt yönünde kutuplaşmaya sahip olan bir takım negatif bölgecikler akımın pozitif doğrultusunda ters çevrilirler ve bölgecik oryantasyonu gerçekleşmeye başlar. Bu da P'nin keskin bir şekilde artması ve E akımının azalmasıyla sonuçlanır ve tüm bölgecikler pozitif yönde sıralanana kadar (BC bölümü), kutuplaşma hızla artar (AB bölümü). Bu kristalin sadece tek bir bölgeciden oluştuğu satürasyon (doygunlaşma) noktası durumudur. Bu durumda malzemenin satürasyon kutuplaşmasına ulaştığı söylenir.

Akımın gücü azaldıkça, kutuplaşma genellikle azalır ancak sıfıra geri dönmez (Şekil 2.3 a'nın D noktası). Akım sıfıra indirildiğinde, bölgeciklerin bazıları pozitif yönde sıralanmış şekilde kalır ve kristal kalıcı bir kutuplaşma P_r sergiler. Doğrusal BC bölümünün kutuplaşma eksinine geri kıvrımının extrapolasyonu (dışdeğerleme) kendiliğinden oluşan kutuplaşması P_s değerini gösterir. Uygulanan akım tam ters yönde belli bir değere (G noktasına) ulaşmadan, bir kristaldeki kalıcı kutuplaşma kaldırılamaz. Kutuplanmayı (P) sıfıra indirmek için gerekli olan akım gücüne E_c denir. Ayrıca akımı negatif yönde arttırarak kutup çiftlerinin bu yönde tam sıralanması sağlanır ve bu döngü akım yönü bir kez daha ters çevrilerek tamamlanabilir.

Şekil 2.3 a grafiğinde çizilen eğri histeresiz eğrisi olarak bilinir. Grafiğin şekli farklı PZT malzemelerine göre değişir (Şekil 2.3 PZT5 malzemesi için yapılan histeresiz eğrisidir), fakat kalıcı kutuplaşma tüm PZT malzemeleri için genellikle 0.3-0.35 C/m² civarındadır.

Şekil 2.3 b örneğin elektrik akımına göre gösterdiği deformasyon S₃ (kutuplaşma yönünde) değişimini göstermektedir ve ayrıca kutuplaşma için gözlenen etkiye tam olarak karşılık gelen gecikme etkisini de ortaya koyduğu görülebilir (Carazo 2000).



Şekil 2.4 Piezoelektrik Elemanın Davranışı (a) Elemandaki Polarizasyon Doğrultusu (b-c) Üreteç Davranışı (d-e) Motor Davranışı (İnt. Kyn. 4)

Herhangi bir piezoelektrik seramik eleman üzerine uygulanan mekanik basma veya çekme gerilmesi, voltaj üreterek elemanın dipol momentini bozar, polarizasyon doğrultusunda basma veya polarizasyona dik yönde çekme, polarizasyon voltajıyla aynı polariteye sahip bir voltaj üretir (Şekil 2.4b). Polarizasyon yönünde çekme veya polarizasyon doğrultusuna dik yönde basma uygulandığında ise piezoelektrik seramik eleman, polarizasyon voltajına zıt polariteye sahip bir voltaj üretir (Şekil 2.4c). Seramik elemanın bu şekildeki basma ve çekme mekanik enerjilerini elektrik enerjisine çevirmesine üreteç davranışı denir. Bu davranış; ateşleme sistemlerinde, kuru pillerde, sensör cihazlarda vb. ürünlerde kullanılır. (İnt. Kyn. 3)

Eğer seramik elemana polarizasyon voltajı ile aynı polariteye sahip bir voltaj, polarizasyon doğrultusunda uygulandığı takdirde, seramik eleman uzayacak ve çapı küçülecektir (Şekil 2.4d). Polarizasyon voltajı ile aynı polariteye sahip bir voltaj, polarizasyon doğrultusuna dik uygulandığında ise, seramik elemanın boyu kısılacak ve çaptan genişleyecektir (Şekil 2.4e). (İnt. Kyn. 3)

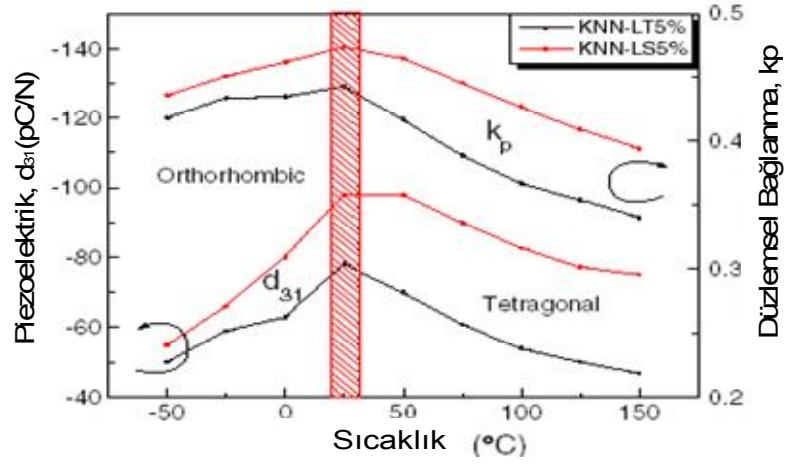
Seramik eleman üzerine AC voltajı uygulanırsa, eleman uygulanan voltajın frekansında sinüzoidal bir şekilde sırayla uzayıp kısılacaktır. Seramik elemanın bu şekilde elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirmesine motor davranışı denir ve piezoelektrik motorlarda, ses ve ultrasonik titreşim üreten cihazlarda vb. birçok üründe kullanılır. Uygulanan gerilmeler ve oluşan voltaj malzeme özelliklerine bağlıdır. Bu durum uygulanan voltaj ve elde edilen gerinim değerleri için de geçerlidir. (İnt. Kyn. 3)

2.2.3.2 Piezoelektrik Sabiti

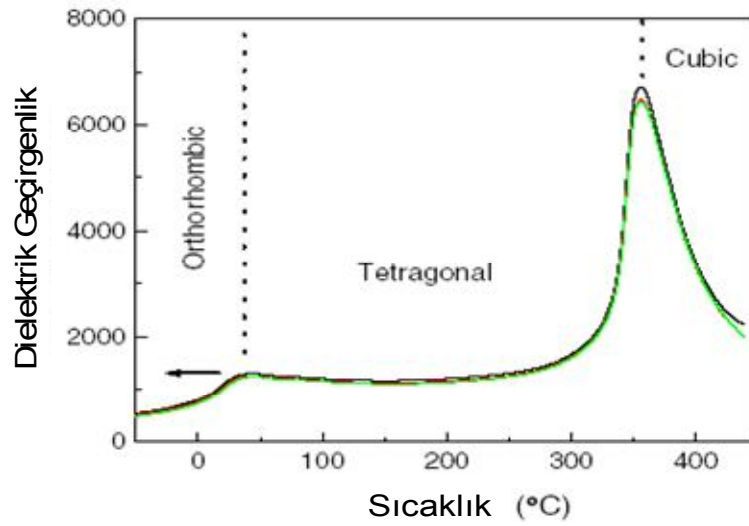
Piezoelektrik katsayı d_{ij} aynı zamanda piezoelektrik gerinim katsayısı olarak da bilinir. d katsayısı düz ve ters piezoelektrik etki için ayrı ayrı formüle edilebilir. Bu eşitlikler (2.4)' te gösterilmektedir.

$$d_{ij}^{\theta} = \begin{cases} = \left[\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right]_{D,\theta} & = \text{m/V} & \text{Ters etki (sensör)} \\ = \left[\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right]_{S,\theta} & = \text{C/N} & \text{Düz etki (aktüatör)} \end{cases} \quad (2.4)$$

Piezoelektrik malzemeler anizotropik olabildiğinden beri, bu malzemelerin fiziksel sabitleri elastiklik, dielektrik sabiti ve piezoelektrik sabiti gibi vektörel büyüklüklerdir ve hepsi uygulanan gerilim, elektrik alan gibi büyüklüklere bağlıdır ve dikey yönlerle ifade edilir. Bu sebepten dolayı sabitler elastiklik için gerilme ve gerinim, dielektriklik için yer değiştirme ve elektrik alan gibi ilgili iki niceliğin yönlerine bağlı olarak sabitin altına konulan alt indislerle belirtilirler. Bir üst indis ise sürekli korunan bir niceliği göstermek için kullanılır. Şekil 2.5 ve 2.6'da örnek olarak KNaNbO_3 (KNN) kompozisyonuna sahip malzemenin piezoelektrik, elektromekanik eşleşme (bağlanma) ve dielektrik sabiti gibi bazı özelliklerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Elektriksel ve mekanik büyüklük olarak gösterilen piezoelektrik sabitlerinde, ilk alt indis yer değiştirme ve elektrik alan gibi elektriksel niceliklerin yönü olarak dikkate alınır. İkinci alt indis ise gerilme ve gerinim gibi mekaniksel niceliklerin yönü olarak dikkate alınır.



Şekil 2.5 LiTaO3 (LT) ve LiSbO3 (LS) modifiye edilmiş KNN sistemleri için bir sıcaklık fonksiyonu olarak Piezoelektrik katsayıları ve Bağlanma faktörleri (Shrout ve Zhang 2007).



Şekil 2.6 %5 KNN-LS malzemesi için bir sıcaklık fonksiyonunun Dielektrik geçirgenliği (Shrout ve Zhang 2007).

2.2.3.3. Dielektrik Katsayıları

Mutlak dielektrik katsayısı elektrik alandaki dielektrik yer değişimine göre tanımlanır. Katsayı iki alt indis ile ifade edilir: ilk alt indis dielektrik yer değişimin yönünü ifade eder; ikincisi ise elektrik alanının yönünü göstermektedir. Eşitlik 2.5'te gösterildiği gibi, serbest yer değişim ($T=0$) ya da engellenmiş güç ($S=0$) üzerinden ölçülebilir (Carazo 2000).

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij}^{S,\theta} &= \left[\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right]_{S,\theta} = \frac{F}{m} && \text{Mekanik vektör S etkisinde dielektrik} \\ \epsilon_{ij}^{T,\theta} &= \left[\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right]_{T,\theta} = \frac{F}{m} && \text{Mekanik vektör T etkisinde dielektrik}\end{aligned}\tag{2.5}$$

2.2.3.4. Elektromekanik Eşleşme Faktörü

Piezoelektrik malzemeler elektrik ve mekanik alanları eşleştirirler. Böylece, elektrik enerjisiyle mekanik enerji ya da tam tersi elde edilmesinde bu tip malzemeler kullanmak mümkündür. Elektrik enerjisini mekanik enerjiye ya da tam tersine çevrilmesindeki verimi ölçmede bir katsayıya gerek vardır. Bu katsayı k_{eff} eşleşme faktörüdür ve piezoelektrik malzemenin rezonans frekansının altındaki frekanslarda tanımlanır:

$$k_{eff}^2 = \text{çevrilen enerji} / \text{malzeme uygulanan enerji girdisi} \tag{2.6}$$

Direk piezoelektrik etkide, k katsayısı şu şekilde tanımlanır:

$$k^2_{eff} = \text{elektriksel enerji} / \text{malzemeye verilen mekanik enerji} \tag{2.7}$$

Ters piezoelektrik etkinin, k katsayısı şu şekilde tanımlanır:

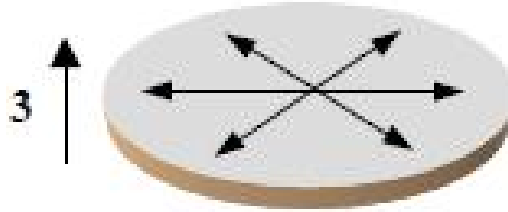
$$k_{eff}^2 = \text{üretilen mekanik enerji} / \text{malzemeye verilen elektrik enerjisi} \tag{2.8}$$

k_{eff} değerleri bir çalışmada modern piezoelektrik seramikler için depolanan enerjinin % 50 si kadarı düşük frekanslarda dönüştürülebilmektedir. K_{eff}^2 nin değerleri literatürde

tablolar şeklinde verilmiştir, ancak genelde teorik değerlerdir, malzemenin ideal numunelerinde gerçekçi olamayan titreşim halleri de tanımlanmıştır. Kullanılan dönüştürücülerde, eşleşme faktörü genelde daha düşüktür.

k_{eff} eşleşme katsayısı tüm yönlerdeki dönüşümü tanımlamaktadır. Belirli yönlerde dönüşümler hesaba katıldığında sonuç eşleşme faktöründe alt indislerle gösterilir. Örneğin k_{33} boylamsal bir elektrik alan etkisi altında çok uzun ve ince (teoride sonsuz uzun, pratikte uzunluk/çap oranı >10 olan) çubuğun boylamsal titreşimleri için eşleşme faktörüdür. k_{31} enine elektrik alanın etkisi altındaki uzun çubuğun titreşimlerinin boylamsal titreşimlerinin eşleşme faktörüdür ve k_{15} de piezoelektrik gövdenin kayma hali titreşimlerini tanımlar.

Eşleşme faktörü için özel durumlar k_p düzlemsel eşleşme faktörü ve k_t kalınlık eşleşme faktörüdür. İnce bir diskin (Şekil 2.7) k_p düzlemsel eşleşme faktörü 3 yönünde elektrik alan ile radyal titreşimle sonuçlanan 1 ve 2 yönlerindeki eşzamanlı mekanik etkiler arasındaki eşleşmeyi göstermektedir. Bu radyal eşleşme olarak bilinmektedir.



Şekil 2.7 Piezoelektrik malzemenin ince diskinin düzlemsel salınımları (Carazo 2000)

k_t kalınlık eşleşme faktörü, 3 yönündeki elektrik alanla keyfi şekilli (örn. kalınlığına kıyasla yüzey boyutları geniş olan nesne) ince düzlemsel objenin 3 yönündeki mekanik titreşimleri arasındaki eşleşmeyi göstermektedir.

İnce düzlemsel bir nesnenin kalınlık modunun rezonans frekansı enine modundakinden çok daha yüksektir.

k_{eff} eşleşme faktörü enerji yoğunluklarının bölümü olarak tanımlanabilir

$$k_{\text{eff}}^2 = \frac{\frac{1}{2}\epsilon^T E^2 - \frac{1}{2}\epsilon^S E^2}{\frac{1}{2}\epsilon^T E^2} \quad (2.9)$$

2.9 eşitliğinde $\frac{1}{2}\epsilon^T E^2$ terimi piezoelektrik gövdeyi serbest deforme edilmesi için saklanan toplam enerji yoğunluğunu gösterir ($T=0$). $\frac{1}{2}\epsilon^S E^2$ terimi gövde zorlandığındaki elektrik enerji yoğunluğunu gösterir ($S=0$). Bu iki terim arası fark; saklanan, dönüşen, mekanik enerjiye eşittir.

Bu enerji sıklıkla çıkarılmış olabilir ve dönüştürülmemiş enerji tekrar elde edilebilir. Verimli dönüşüm için yüksek k gerekli olsa da, k^2 ; dönüşmemiş enerji mutlaka kaybolmadığından (sıcaklığa dönüşür) ve çoğu durumda geri kazanılır olduğundan verimliliğin bir ölçüsü değildir (bu işe yarar dönüşmüş gücün verilen güce oranı olarak tanımlanır).

Gerçek verimlilik işe yarar dönüşmüş enerjinin dönüştürücüden alınan enerjiye oranıdır ve gereği gibi düzenli ve iyi ayarlanmış kendi rezonans bölgesinde çalışan dönüştürücü %90 üzerinde verim elde eder. Kendi rezonans bölgesi dışında verimliliği çok düşük olabilir (Carazo 2000).

2.2.4. Piezoelektriklerde Sınırlamalar

Daha önce piezoelektrikliğin lineer teorisinin uygulamasını sınırlayan farklı yönler olduğu belirtilmiştir.

2.2.4.1. Elektrodaraltma (elektrostriksiyon)

Genelde piezoelektrik malzemelerin karşılığı doğrusal davranışta bulunan dikdörtgen bir komponente sahiptirler. Bu komponent elektrostriktif katsayı denilen bir katsayıya bağlıdır. Piezoelektrik malzemeler için bu katsayı genelde lineer piezoelektrik katsayıdan daha düşüktür ama elektrik alan yükseldiğinde oldukça belirgin olabilirler.

2.2.4.2. Depolarizasyon

Bir PZT seramik kutuplama işlemi uygulanınca sürekli polarize kalır, sonraki kullanımlarda, piezoelektrik özelliklerde kısmi hatta tamamen kayıplar oluşturabilecek olan seramiğin depolarize olmadığından emin olmak gerekir. Seramik elektriksel, mekaniksel ya da termal olarak depolarize olabilir.

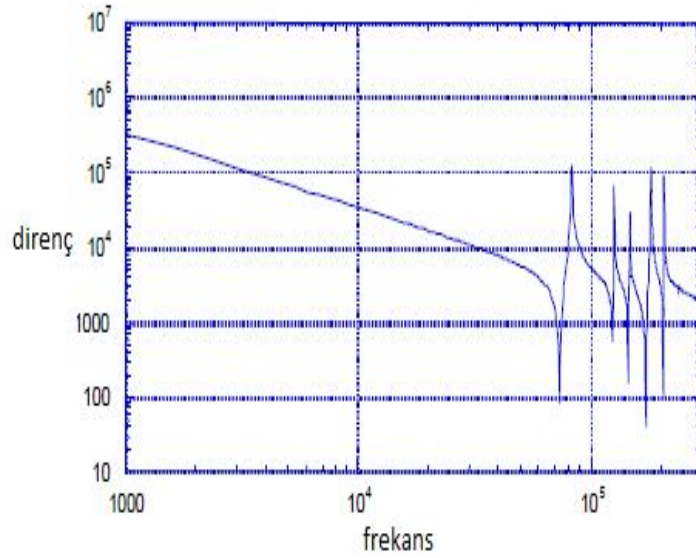
- a) **Elektriksel Depolarizasyon:** Kutuplama alanına zıt polaritenin güçlü elektrik alanına malzemeyi maruz bırakmak onu depolarize eder. Başlangıç depolarizasyonu için gerekli alan gücü malzeme türüne, malzemenin depolarizasyona maruz kalma süresine ve kutuplama sıcaklığına bağlıdır.
- b) **Mekanik Depolarizasyon:** Mekanik depolarizasyon bir piezoelektrik malzemedeki mekanik gerilim domainlerin oryantasyonunu değiştirecek ve dipollerin dizilmelerini bozacak kadar yüksek olduğunda gerçekleşir. Mekanik gerilim için güvenlik kısıtlamaları malzeme türüne göre değişir.
- c) **Termal Depolarizasyon:** Eğer bir piezo elektrik malzeme Curie sıcaklığı noktasına ısıtılırsa, domainler düzensizleşir ve element tamamen depolarize olur. Bir piezoelektrik element ayrıca sadece Curie noktası altındaki sıcaklıklarda belirgin depolarizasyon olmadan uzun süre için çalışabilir. Güvenli bir çalışma sıcaklığı normal olarak 0°C ve Curie sıcaklığı noktası arasında bir yerdedir.

2.2.4.3. Frekans Sınırlamaları

Bütün fiziksel sistemler titreşimin doğasından benzer frekansa sahiptir. Sistem doğal frekans civarında frekanslı impulsların (örn. elektrik, mekanik, akustik) periyodik serisine maruz kaldığında, yüksek genlikle salınım yapar. Genelde mekanik olarak uyarılmış bir gövde mekanik rezonansla karşılık verir. Ancak malzeme piezoelektrik ise elektriksel rezonans, malzeme mekanik etkiye zorlandığında elde edilebilir. Diğer yandan yüksek mekanik deformasyon malzeme elektriksel alana maruz kaldığında oluşabilir. Bu nedenle, sistemin doğal mekanik frekansına çok yakın frekansta bir elektrik sinyali rezonans üretir.

Şekil 2.8 bir piezoelektrik diskin tipik frekans davranışını gösterir. Farklı rezonans piklerini göstermektedir. Genelde lineer davranış sistemin ilk rezonansının yarısına kadar hesaba katılır.

Rezonans frekansı piezoelektrik malzemenin karakteristiklerine ve ortamın elektriksel şartlarına bağlıdır (Carazo 2000).



Şekil 2.8 Frekansın bir fonksiyonu olarak bir PZT diskin öz direnci (Carazo 2000).

2.3. Piezoelektrik Seramik Malzemeler

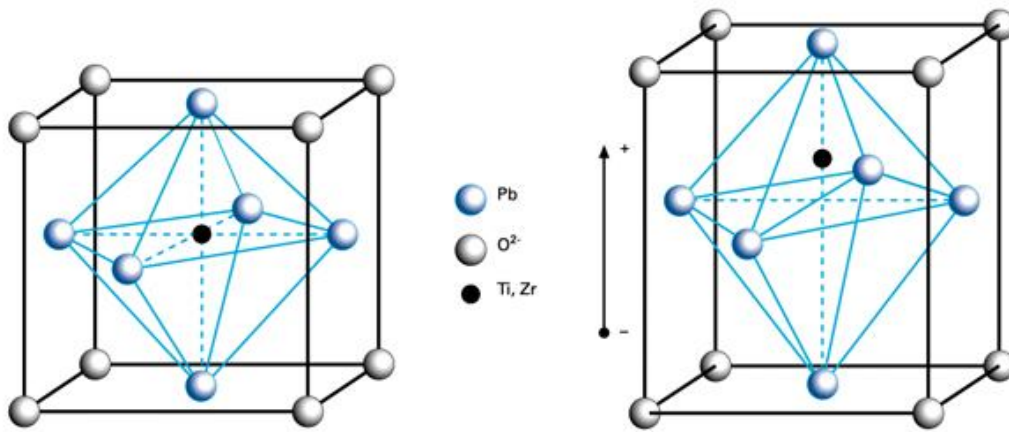
Genel olarak piezoelektrik malzemeler; doğal piezoelektrik malzemeler (kuvars, rochelle tuzu vb.), piezoelektrik seramik malzemeler (kurşun-zirkonat-titanat, baryum titanat, kurşun titanat, vb.), polimer piezoelektrik malzemeler (naylon, vinilidin florür, trifloretilen, tetrafloretillen vb.) ve kompozit piezoelektrik malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Bu çalışmada yalnızca seramik piezoelektrik malzemelere değinilecektir.

Endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuş en önemli ve en eski piezoelektrik seramik malzemeler baryum titanat (BaTiO_3 ; BT) ve kurşun zirkonat titanat (PbZrTiO_3 ; PZT)

olarak ifade edilebilir. Her ikisi de perovskit tipi kristal yapıya sahip bu seramikler günümüzde halen yaygın kullanıma sahiptir. Baryum titanata kıyasla daha üstün piezoelektrik özelliklere sahip olmasıyla PZT hem büyük boyutta (bulk) seramik hem de ince film seramik formunda elektronik endüstrisi için çok önemlidir.

Piezoelektrik malzemeler, doğal piezoelektrik malzemelere göre fiziksel, kimyasal, mekanik ve piezoelektrik özellikleri açısından daha kullanışlı oldukları gibi, kimyasal olarak da daha kararlıdır. Ayrıca neme ve atmosferik koşullara karşı da daha dayanıklıdır. Özel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilirler, karmaşık geometri veya büyük hacim gerektiren uygulamalar için kolay ve ucuz üretim olanağı sağlarlar.(Tressler v.d. 1995)

Çoğu piezoelektrik seramik, genelde perovskit kristal yapısına sahiptir. Şekil 2.9'da olduğu gibi provskit kristalleri, genellikle geniş bir kafese dizilmiş kurşun veya baryum ve oksijen iyonları gibi divalent metal iyonları arasında, küçük titanyum veya zirkonyum gibi tetravalent metal iyonları içerirler. Kristallerde, tetragonal veya rombohedral simetriyi oluşturan şartlar altında her bir kristal dipol momente sahiptir. (int. Kyn. 3)



Şekil 2.9 Provskit Kristalinin Şematik Görüntüsü (İnt. Kyn. 5)

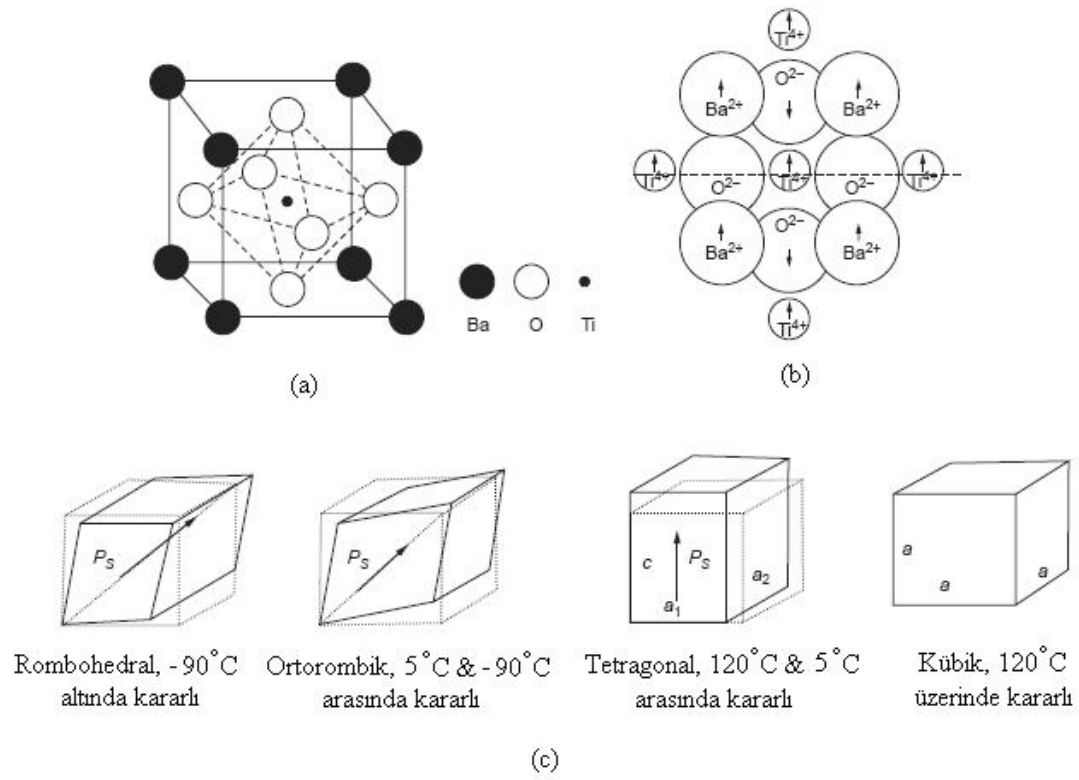
Piezoelektrik seramik bir malzeme hazırlamak için, ince toz halindeki başlangıç metal oksit tozları belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra homojen bir toz karışımı elde etmek

için ısıtılırlar. Elde edilen toza organik bir bağlayıcı eklenerek disk, tel, bar, levha, vb. şekillerde yapısal elemanlara dönüştürülebileceği gibi toz olarak da saklanabilirler. Çeşitli formlar verilmiş seramik numuneler belirli süreler dahilinde pişirme programları uygulanarak fırınlanırlar. Bu fırınlama işlemi “sinterleme” olarak adlandırılır ve başlıca amacı toz parçacıklarını birbirine bağlayan yoğun kristal yapıya dönüştürmektir. Bu işlemlerden sonra numuneler soğumaya bırakılır ve gerekirse istenilen ölçülerde kesilir veya çapakları alınır. (İnt. Kyn. 3)

2.3.1. BaTiO₃ (BT)

Baryum titanatın (BaTiO₃) Curie sıcaklığı yaklaşık 120°C dir. Curie sıcaklığının altında tetragonal yapı kararlıdır ve bu yapı dielektrik ve piezo özellikler gösterir. Curie sıcaklığının üzerinde ise kübik yapı kararlıdır ve bu yapı çok düşük dielektrik sabitine sahiptir. Baryum titanat, yüksek toksik etkiye sahip olan kurşunu içermediği için tıbbi uygulamalar dahil olmak üzere çevreye daha uyumlu kabul edilmektedir (Ergün v.d. 2006)

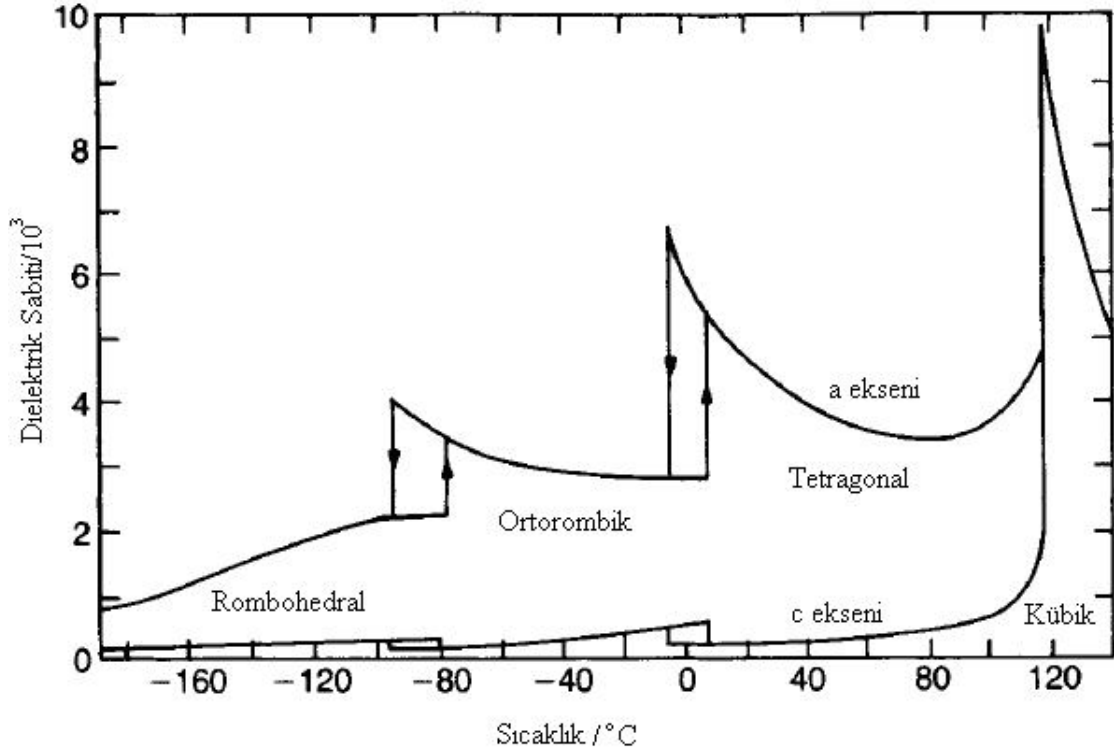
Tüm ferroelektrik malzemelerin Curie noktası (T_c) adı verilen bir geçiş sıcaklığı vardır. Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kristaller ferroelektrik özellikler gösterirken Curie sıcaklığının üzerinde ise göstermezler. Çizelge 2.2’de bazı piezoelektrik malzemelerin başlıca özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi üstün özelliklerine rağmen baryum titanat seramiklerde Curie sıcaklığı düşüktür. Bu da kullanımda özelliklerini ısınmaya bağlı olarak daha kolay yitirmesi gibi bir sorundur. Curie noktasından sıcaklığın azalmasıyla ferroelektrik kristalde ferroelektrik olmayan (paraelektrik) fazdan ferroelektrik faza doğru bir faz geçişi olur. Kristalin, ferroelektrik bir fazdan diğerine dönüştüğü sıcaklık geçiş sıcaklığıdır (Uchino v.d. 2003). Bir birim hücrenin sıcaklığa bağlı olarak yapısında meydana gelen değişimler Şekil 2.10.’da gösterilmektedir. BaTiO₃ kristali için Curie sıcaklığı 120°C olup bu sıcaklığın üzerinde kristal kübik yapıdadır (Şekil 2.10a). 120°C altında ise kristal yapının deforme olmasıyla O⁻² iyonlarına göre Ba⁺² ve Ti⁺⁴ iyonları yer değiştirmiştir



Şekil 2.10 Şematik gösterim (a) BaTiO₃ birim hücresi (b) kübik-tetragonal geçişi sebebiyle meydana gelen iyon yer değişimleri (c) birim hücre yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi (Kao 2004)

(Şekil 2.10b). 120°C ve 5°C arasında yapı tetragonal olup kutup yönü (kendiliğinden polarizasyon yönü) $c > a$ olduğu c yönü boyuncadır. Yaklaşık 5°C’ de, tetragonal birim hücresi yapının kararlı olabilmesi için kutup yönleri ile hücrenin yüzey köşegenleri doğrultusunda uzamasıyla ortorombik yapıya dönüşür. Bu yapı 5°C ve - 90°C arasında kararlı olarak kalır. Benzer olarak, yaklaşık -90°C’de, tetragonal olan yapı birim hücrenin hacim köşegenleri doğrultusunda uzamasıyla rombohedral yapıya dönüşür (Şekil 2.10c).

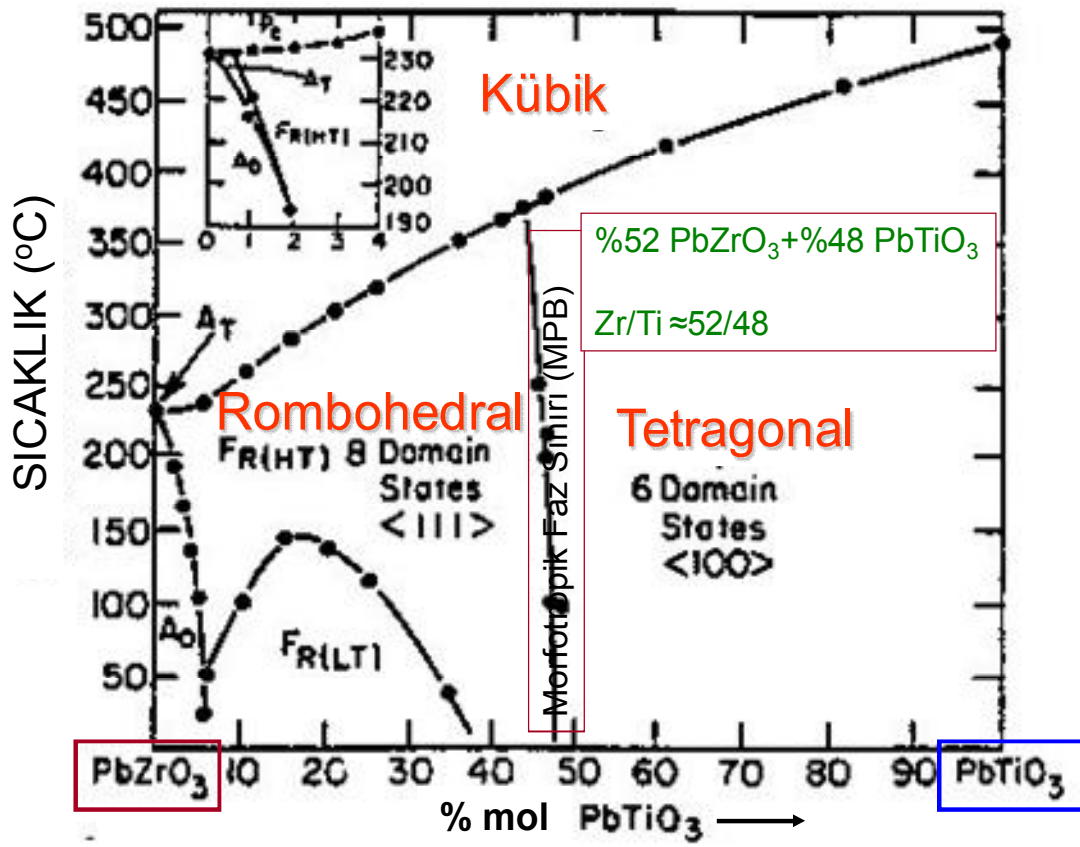
BaTiO₃ kristalinin paraelektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazlarına geçişi sırasında dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.11). Dielektrik, elastik, optik gibi termodinamik özellikler Curie noktası yakınlarında kristalin faz yapılarının değişimi ile anormal davranışlar gösterir.



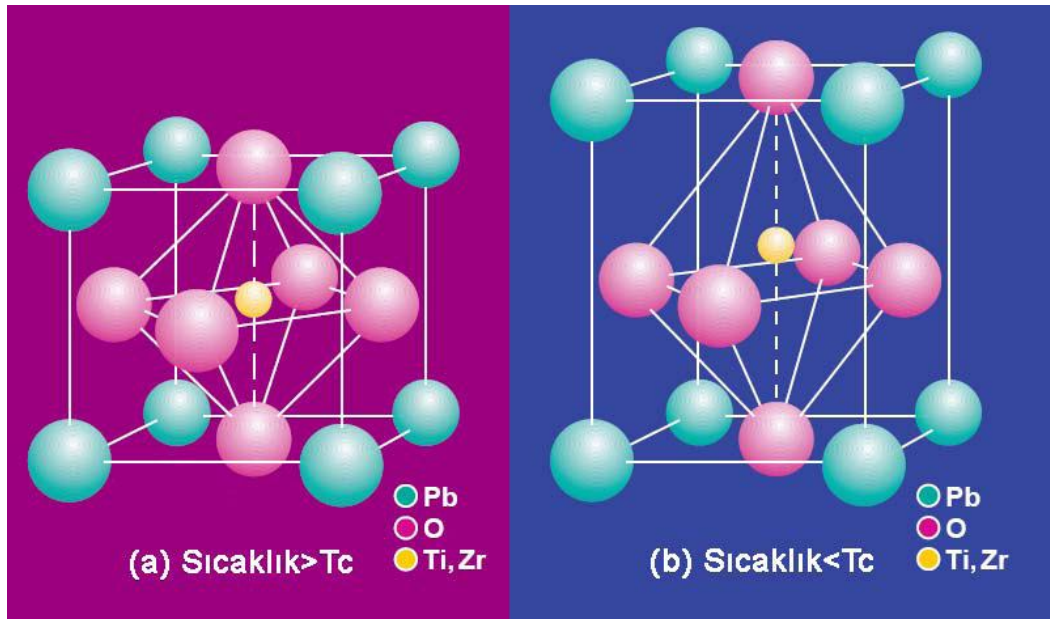
Şekil 2.11 BaTiO₃ kristalinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin (a ve c eksenleri) değişimi (Richerson 2006)

2.3.2 PbZrTiO₃ (PZT)

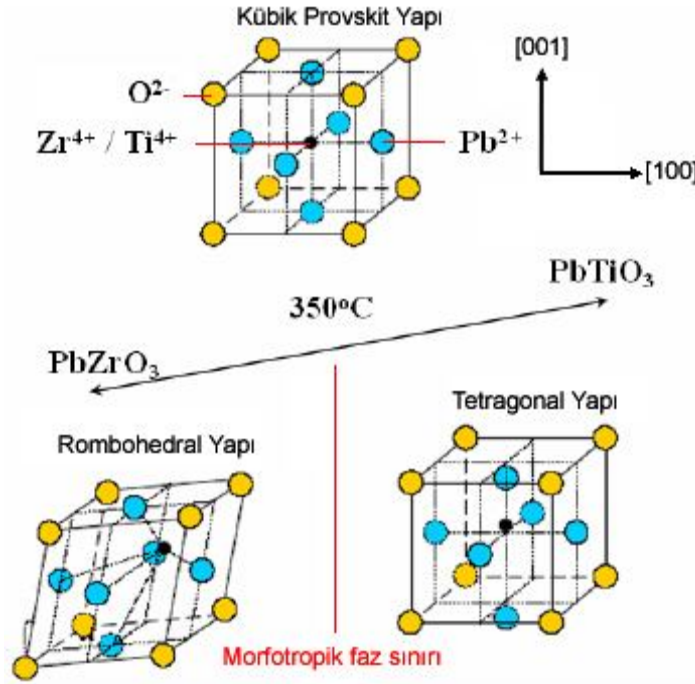
Piezoelektrik seramik sensörlerin çoğu PZT esastır. PZT dediğimiz Pb(Zr,Ti)O₃ (kurşun- zirkonat- titanat) piezoelektrik seramik Clevite firmasının tescilli ürünüdür. PZT faz diyagramı Şekil 2.12’de verilmiştir. Bu ürün %52-54 mol PbZrO₃ (kurşun zirkonat) ve %46-48 mol PbTiO₃ (kurşun titanat)’ın oluşturdukları katı çözeltilerin genel adı haline gelmiştir. PZT, provskit yapıda olan ferroelektrik bir malzemedir (Şekil 2.13) (Tressler v.d. 1995). PZT’nin birim kafes yapısında kurşun atomları kafes köşelerinde, oksijen atomları ise yüzey merkezine yerleşmiş durumdadırlar (Şekil 2.13). Kurşun ve oksijen atomlarının her ikisi de yaklaşık 1.4Å’luk bir çapa sahiplerdir. Bu iki iyon kafes parametresi 4Å olan yüzey merkezli kübik bir kristal sistem oluştururlar. Oktahedral olarak konumlanmış olan titanyum ve zirkonyum atomları ise birim kafesin merkezinde yer alırlar (Nye 1957, Tressler v.d.1995, int.kyn 4).



Şekil 2.12 PbZrO₃-PbTiO₃ katı çözeltisi olan PZT faz diyagramı. (Cross 1993)



Şekil 2.13 PZT Yapısı, (a) $T > T_c$, (b) $T < T_c$ (İnt. Kyn. 6)

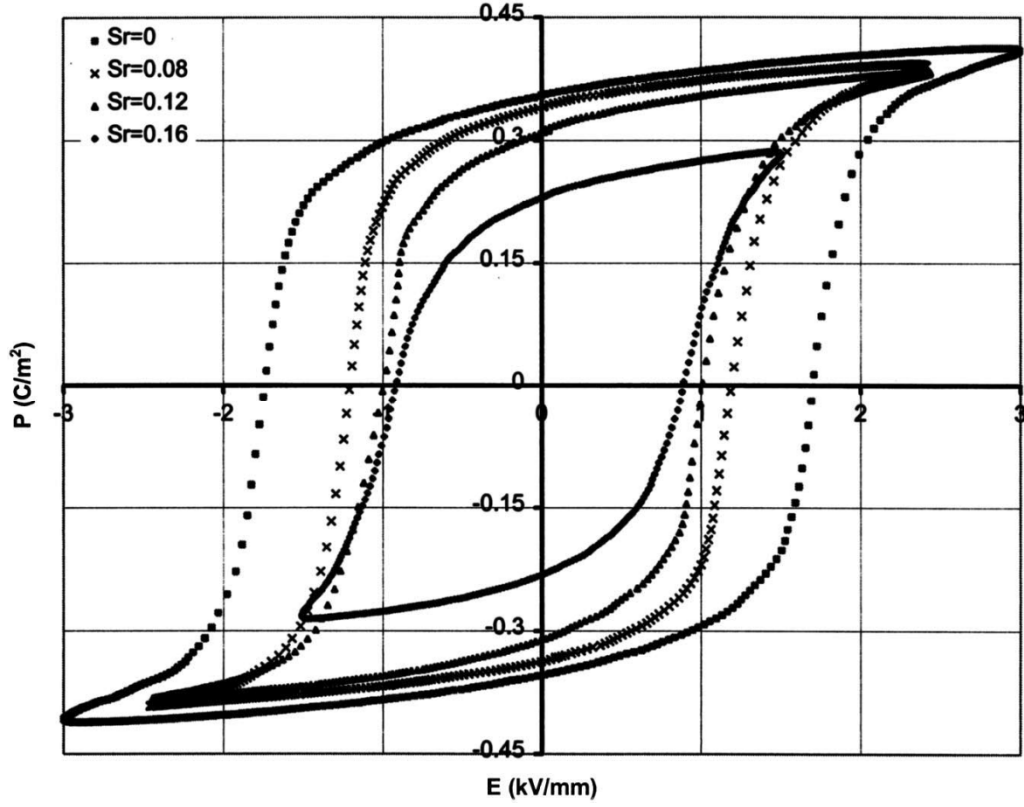


Şekil 2.14 Curie Sıcaklığına Göre PZT’de Meydana Gelen Yapısal Dönüşümler (Nye 1957)

Yüksek sıcaklıktaki bir PZT soğutulduğunda, PZT’nin kristal yapısı bir faz dönüşümünün etkisi altına girer. Bu faz dönüşümü sırasında yaklaşık olarak 0.1Å’luk atomik ötelenmeler meydana gelir. Titanyumca zengin PZT bileşimlerinde, Curie sıcaklığında kübik $m3m$ yapıdan 4mm tetragonal yapıya dönüşüm gerçekleşir. Bu sayede tetragonal yapıda [001] doğrultusunda oluşan polarizasyon, Cürie sıcaklığı ile 0°K arasında kendini korur. Bahsi geçen bu yapısal dönüşümler Şekil 2.14’de gösterilmiştir. (Nye 1957, Tressler v.d.1995)

Çizelge 2.2 Bazı Piezoelektrik Seramiklerin Özellikleri (Tressler v.d.1995)

Kimyasal Formül	$T_c(^{\circ}C)$	K_{33}^T	d_{33} (pc/N)	d_{31} (pc/N)	d_{15} (pc/N)	k_{33}	k_{31}	k_{15}
BaTiO ₃	115	1700	190	-78	260	0.50	0.21	0.48
PbTiO ₃	470	190	56	-	68	0.45	-	-
PbNb ₂ O ₆	570	225	85	9	-	0.38	>0.045	-
KNaNb ₂ O ₆	420	495	127	-51	306	0.60	-0.27	-0.46
Ba _{0.4} Pb _{0.6} Nb ₂ O ₆	260	1500	~220	-90	-	~0.55	~0.22	-
LiNbO ₃	1150	25	6	-	-69	0.23	-	0.60
Na _{0.5} Bi _{0.5} Ti ₂ O ₅	320	300	~70	~15	-	~0.40	~0.10	-



(b)

Şekil 2.15 PbZrTiO₃ (PZT) seramik için katkısız (Sr=0) ve Sr katkılı (Sr=0.06-0.16) olarak polarizasyon-elektrik alan, P-E histersiz eğrileri. Katkısız PZT için $P_r=0.36 \text{ C/m}^2$ veya $36 \mu\text{C/cm}^2$, $E_c=0.17 \text{ kV/mm}$ veya 17 kV/cm (Zheng v.d. 2002)

Çizelge 2.3 PZT'lerde Yaygın Olarak Kullanılan Dopantlar (Tressler v.d.1995)

Pb donörleri	La ³⁺ , Bi ³⁺ , Nd ³⁺ , Sb ³⁺ , Th ⁴⁺
(Ti-Zr) donörleri	Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Sb ⁵⁺ , W ⁶⁺
Pb aksöptörleri	K ⁺ , Na ⁺ , Rb ⁺
(Ti-Zr) akseptörleri	Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , In ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Ga ³⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Cu ²⁺
İzovalent katkılar	Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ (Pb ²⁺ için), Sn ⁴⁺ (Ti ⁴⁺ veya Zr ⁴⁺ için)
Çok valanslı iyonlar	Cr, U

PZT bileşimine tek valanslı dopantların (izovalet) katılması Curie sıcaklığına düşürücü ve oda sıcaklığındaki dielektrik katsayısını arttırıcı yönde etki eder. Ti^{4+} veya Zr^{4+} iyonlarının yerine geçebilen çok valanslı dopantlar (multivalent) yaşlanma etkisini azaltıcı yönde etki ederler. PZT’lerde yaygın olarak kullanılan dopantların bir listesi Çizelge 2.3’ de verilmiştir. Ayrıca Şekil 2.15’te Sr katkısının PZT seramiklerde polarizasyon histeresiz eğrisine etkileri gösterilmiştir. Katkısız PZT için Pr değeri yaklaşık $36 \mu C/cm^2$, Ec değeri 17 kV/cm iken artan %Sr ilavesinin sonucu bu değerlerin sırasıyla yaklaşık $23 \mu C/cm^2$ ve 9 kV/cm’e kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum Sr katkısının sonucu dipol yönlenmesinin kolaylaştığını gösterir. Bu davranış malzemenin piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler bakımından bir miktar yumuşadığı (softening) anlamına gelir.

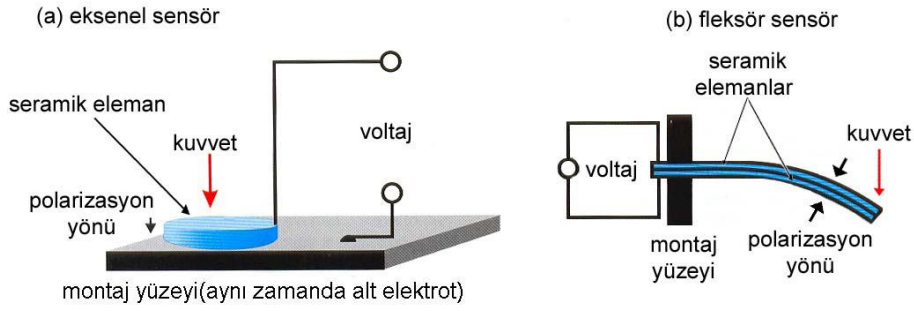
2.4 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanıldığı Yerler/Uygulama Alanları

Piezoelektrik malzemelerin kullanıldığı cihazlar dört genel başlık altında toplanabilir. Bunlar: sensörler, üreteçler, aktuatörler(tahrikçiler) ve transdüserler(dönüştürücüler).

2.4.1 Sensörler

Sensör, ivmelenme veya basınç gibi fiziksel bir parametreyi elektrik sinyaline çevirir. Bazı sensörlerde fiziksel parametre direk piezoelektrik elemanın üzerine etkir ve elektrik sinyalini oluşturur. Bazen de sensörde mevcut olan piezoelektrik elemana akustik sinyallerin etkimesi sonucu oluşan titreşimlerle elektrik sinyali oluşturulur. Genellikle kurulan sistemler, sensörden gelen sinyalleri işleyerek duyulabilir, görülebilir veya hissedilebilir cevaplara dönüştürürler. (İnt. Kyn. 4)

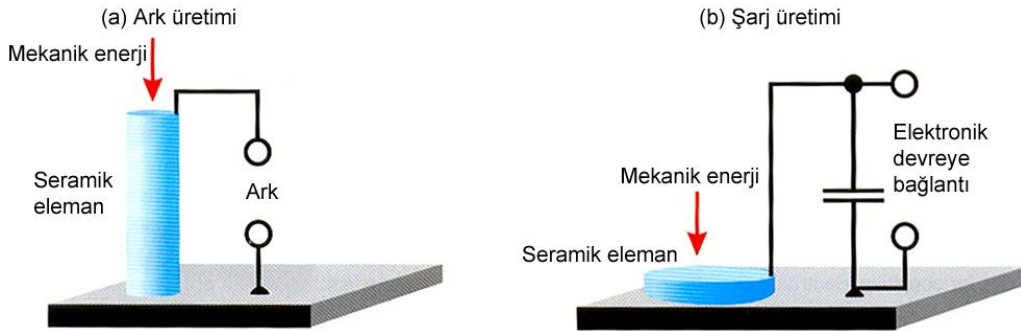
Piezoelektrik eleman kullanılarak yapılan sensörlerin eksenel ve fleksör olmak üzere iki temel çeşiti mevcuttur. Bu sensörlerin basitçe yapıları Şekil 2.16’te verilmiştir. (İnt. Kyn. 4)



Şekil 2.16 Temel Piezoelektrik Sensör Çeşitleri, (a) Eksenel Sensör, (b) Fleksör Sensör
(İnt. Kyn. 4)

2.4.2 Üreteçler

Üreteç olarak dizayn edilen piezoelektrik malzemeler, gerilim (voltaj) üretirler. Bu özelliklerinden ötürü herhangi bir elektrot aralığında ark oluşturabildiklerinden (Şekil 2.17a) yakıt ateşleyicilerinde, gaz sobaları, kombi gibi cihazlarda, kaynak ekipmanlarında ve daha birçok cihazda piezo-çakmak (ateşleme aparatı) olarak kullanılırlar.



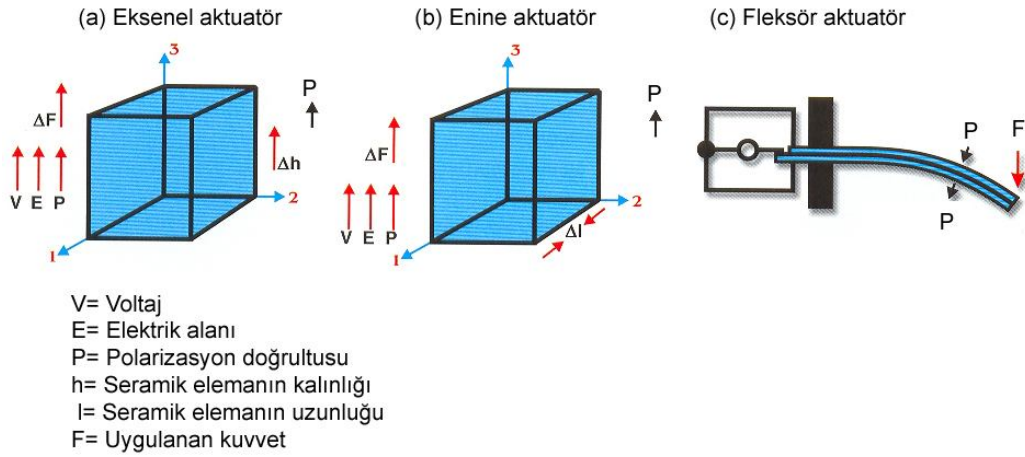
Şekil 2.17 Piezoelektrik Eleman Kullanılarak Oluşturulan Elektrik Enerjisi, (a) Ark Üretimi, (b) Şarj Üretimi (İnt. Kyn. 4)

Piezoelektrik ateşleme sistemleri, küçük ve basittirler. Bu özellikleri bazı durumlarda, kalıcı mıknatıslar veya yüksek voltaj dönüştürücüleri ve kapasitörler gibi, alternatif sistemlere göre avantaj sağlar. Ayrıca piezoelektrik bir elmandan elde edilen elektrik enerjisini depolama imkanı da mevcuttur. Çok katlı kapasitörleri oluşturmada kullanılan teknikler çok katlı piezoelektrik üreteçlerinin yapımında da kullanılmıştır. Bu şekilde

üretileen üreteçler (Şekil 2.17b) elektronik devreleri beslemede kullanılan kuru pilleri oluşturmak için kullanılmaya çok elverişlidirler. (İnt. Kyn. 4)

2.4.3 Aktuatörler

Tetikleyici veya tahrikçi olarak adlandırılabilen aktuatörler, elektrik sinyalinii yüksek çözünürlükte (hassas) ötelenmeye (yer değişimine) çevirirler. Aktuatörler, temel olarak eksenel, enine ve fleksör aktuatörler olarak gruplandırılırlar (Şekil 2.18). Aktuatörlerin gösterdiği yüksek hassasiyetteki hareketten makinalarda kullanılan takımların hassas şekilde kalibrasyonundan, çeşitli sistemlerde kullanılan optik lens veya aynaların kalibrasyonuna kadar birçok yüksek duyarlılık gerektiren uygulamada yararlanılır. Ayrıca piezoelektrik aktuatörler, uygulamasına göre hidrolik valfleri, küçük hacimdeki motorları veya özel amaçlı motorları kontrol etmede de kullanılabilirler. Aktuatörler, bir çeşit piezoelektrik motorlardır ve en büyük avantajları elektromanyetik gürültü oluşturmamalarıdır. Ayrıca eğer aktuatörün gerçekleştirdiği ötelenme engellenirse, aktuatör kullanılabilir bir kuvvet üretmiş olur. (İnt. Kyn. 4)



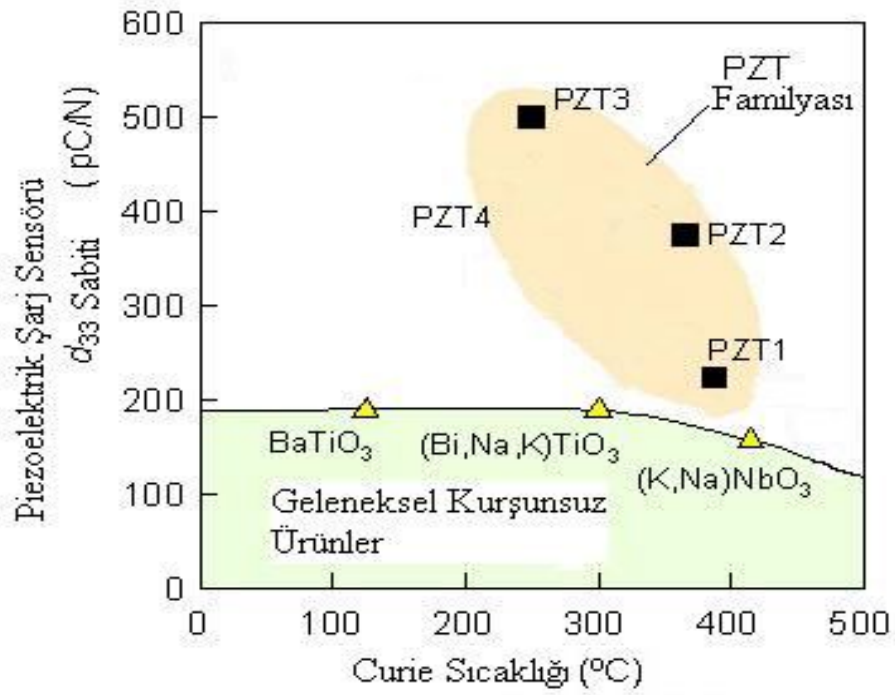
Şekil 2.18 Temel Aktuatör Çeşitleri (a-c) (İnt. Kyn. 4)

2.4.4 Transdüserler

Piezoelektrik transdüserler, elektrik enerjisini ses veya sesüstü titreşen mekanik enerjiye çevirebilirler. İşitilebilen ses meydana getiren transdüserlerin, aynı şekilde ses üreten elektromanyetik cihazlara göre; kompaktlık, basitlik, güvenilirlik ve yüksek ses için gerekenden daha az enerji ihtiyacı gibi artıları vardır. Bu özelliklerinden dolayı pil ile çalışan ve ses üreten cihaz uygulamalarında idealdirler. Piezoelektrik etki iki yönlü olduğundan transdüserler, elektrik enerjisinden ultrasonik sinyaller üretebildiği gibi ses dalgasını da elektrik sinyaline dönüştürebilirler. Bu özelliğinden dolayı transdüserler kullanılarak mesafe, akış, sıvı seviyesi ölçen cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazlarda sinyal gönderme ve alma işlemleri tek bir piezoelektrik transdüserle yapılabildiği gibi her iki işlem için ayrı ayrı piezoelektrik transdüser kullanan cihazlar da mevcuttur. Ayrıca piezoelektrik transdüserlerden temizlemede, sıvıların atomizasyonunda, seramik veya diğer gevrek malzemelerin işlenmesinde, plastik malzemelerin kaynak işlemlerinde, medikal uygulamalarda vb. ultrasonik titreşimler oluşturduğu için yararlanılır. (İnt. Kyn. 4)

2.5 Kurşunsuz Piezoelektrik Sistemler

Kurşun esaslı PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen piezoelektrikler başlıca iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar rombohedral yapıda perovskit $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) ve $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) sistemleridir. Kurşunlu ve kurşunsuz bazı piezoelektriklerin karşılaştırılması Şekil 2.19’de verilmiştir.



Şekil 2.19 Curie Sıcaklığı ve “ d_{33} ” Sabiti (Lines ve Glass 1977)

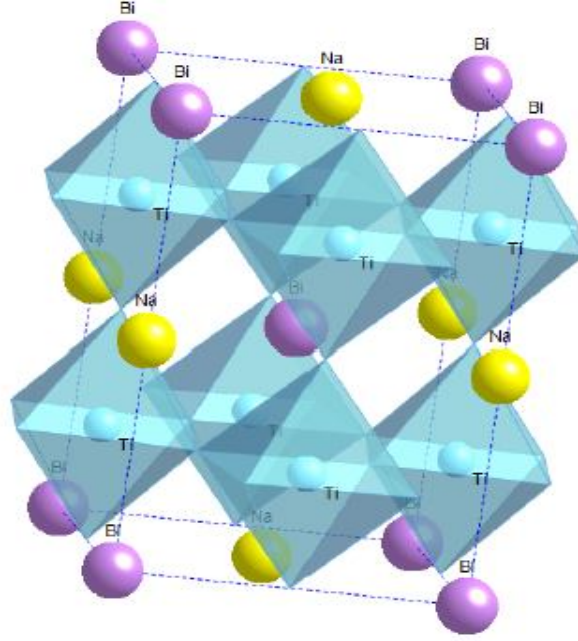
2.5.1. Sodyum Bizmut Titanat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)

Bu malzeme sistemi, diğer birçok kurşunsuz malzeme sistemi gibi, ilk olarak 1960’ larda Smolenskii tarafından rapor edilmiştir (Smolenskii vd. 1961). Fakat çok fazla üzerinde çalışılmamıştır ta ki kurşunsuz malzemelerdeki son 20 yılda meydana gelen yoğun artışa kadar. NBT sisteminin bazı dielektrik ve optik ölçümleri ilk olarak 1990’larda yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Suchanicz vd. 1990, Suchanicz vd. 1998, Tu vd. 1994). NBT sisteminin başlangıçtaki yapısal çalışmalarında kesin yapısının anlaşılması sağlanamamıştır (Suchanicz vd. 1995, Isupov vd. 1983), fakat 2002 senesinde Jones ve Thomas oda sıcaklığında rhombohedral $R3c$ uzay grubuna ait olan sistemin ısıtılırken ilk önce tetragonal yapıya ve daha sonra kubik sisteme dönüştüğünü buldular (Jones vd. 2002). NBT sistemi 325°C gibi yüksek Curie sıcaklığına ve 73 pC/N gibi bir piezoelektrik sabitine sahip olduğu için BT sistemine benzerdir ve gelecek vaad

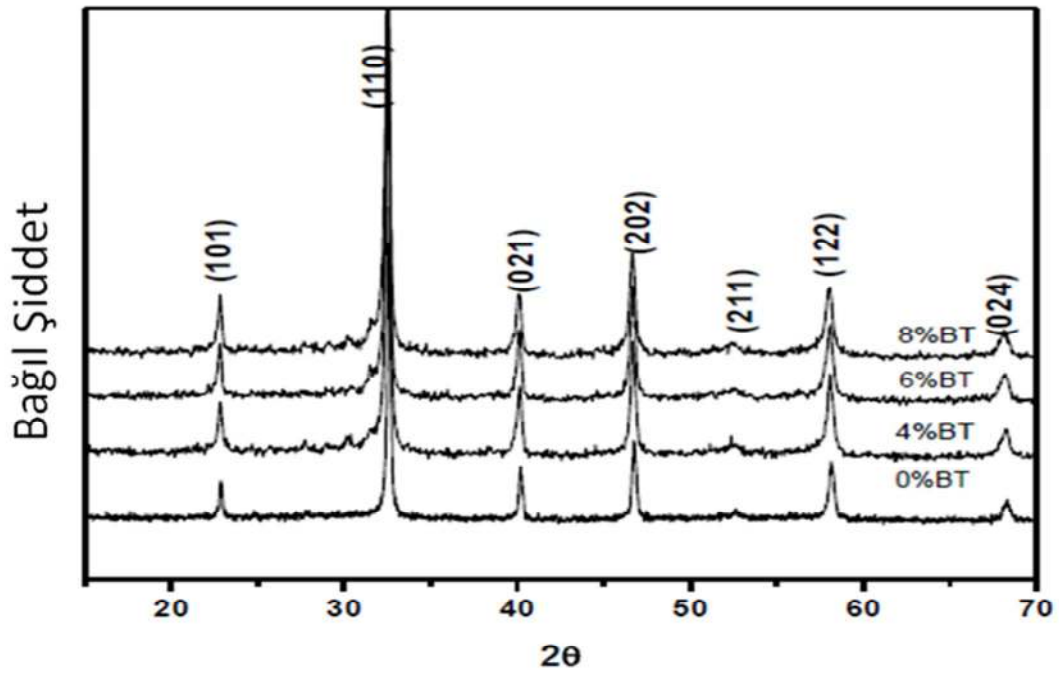
etmektedir. Cruie sıcaklığı civarındaki NBT yapısının şematik gösterimi Şekil 2.20' de gösterilmiştir.

Bu malzeme ile ilgili ana sorunlardan bazıları yüksek koarsif alan ve yüksek iletkenlik değerleridir. Yüksek iletkenlik konusunun nedeni sinterleme sırasında bizmut iyonlarının buharlaşmasıdır. Bu konuyu açıklığa kavuşturan Hiruma fazla bizmut ilavesiyle özdirencin arttığını kanıtlamıştır. NBT Cruie sıcaklığından oldukça düşük depolarizasyon sıcaklığı ile (187°C) yüksek sıcaklıklarda kullanım imkanı sağlamaktadır (Hiruma vd. 2009). Bazı literatür kaynakları bu depolarizasyonun ana fazın antiferroelektrik faz varlığından oluştuğunu ileri sürmektedir (Aparna 2006, Sakata vd. 1976), fakat diğer çalışmalar bu ana fazın tamamen antiferroelktrik olmadığını iddaa etmektedir (Hiruma 2009). Bu soru halen cevaplanmamıştır.

NBT sistemi koarsif alanı düşürmek veya piezoelektrik sabiti değerini arttırmak gibi bazı özelliklerin iyileştirilmesi için farklı katkılar eklenerek modifiye edilir. Şekil 2.22'de NBT'nin KBT ve BT ile oluşturduğu ikili ve üçlü faz diyagramları gösterilmiştir. NBT katkıları göz önüne alındığında bir çok yolla PZT sisteminden farklı olduğunun teşhis edilmesi önemlidir. PZT B yerleşim yönünde kompleks iyon sistemine sahiptir (Ti^{+4} ve Zr^{+4}), NBT ise A yerleşim yönünde Bi^{+3} ve Na^{+} karışımına sahiptir. PZT sistemi ana olarak B yerleşim yönünde aktiftir, bunun yerine NBT sisteminde A yerleşim yönü daha efektiftir(Xiao vd. 2008). NBT sistemine yapılan katkılarının etkileri bir çok farklı çalışmada test edilmiştir. Örneğin Xiao tarafından yapılan çalışmalarda Li^{+} ve K^{+} katkılarının Na^{+} yerleşimine geçmesiyle olağan üstü değişiklikler gözlenmiştir . Xiao NBT için piezoelektrik ve eşleşme sabitlerinin sırasıyla 146 pC/N ve %36 değerlerine arttırılabileceğini ve Pb sistemlere yakın performans gösterebilecek kurşunsuz orta frekans filtresini üretebilecek yüksek depolarizasyon sıcaklığını koruyarak koarsif alanı 3.7 kV/mm düşürülebileceğini göstermiştir(Xiao vd. 2008, Li 2006).



Şekil 2.20 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) sisteminin kristal yapısının şematik gösterimi, oksijen atomları netlik açısından gösterilmemiştir ve bu atomların pozisyonu oksijen oktohedrası ile temsil edilmiştir (Elena 2010).

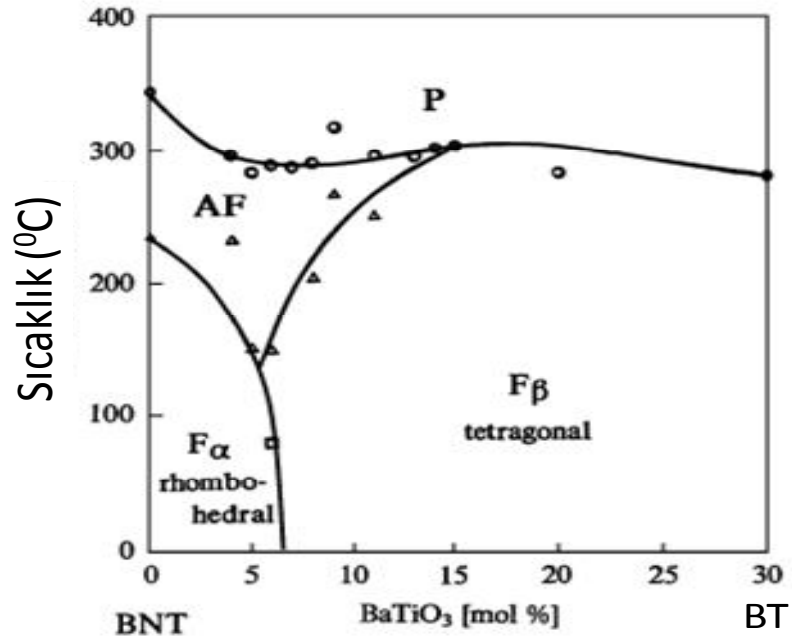


Şekil 2.21 Katı hal sentezi ile üretilen $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-x(\text{BaTiO}_3)$ tozunun 800°C 'de 2 saat kalsinasyon sonrası XRD deseni.(JCPDS card no 36-0340 ile eşleşmektedir) (Saxena 2010)

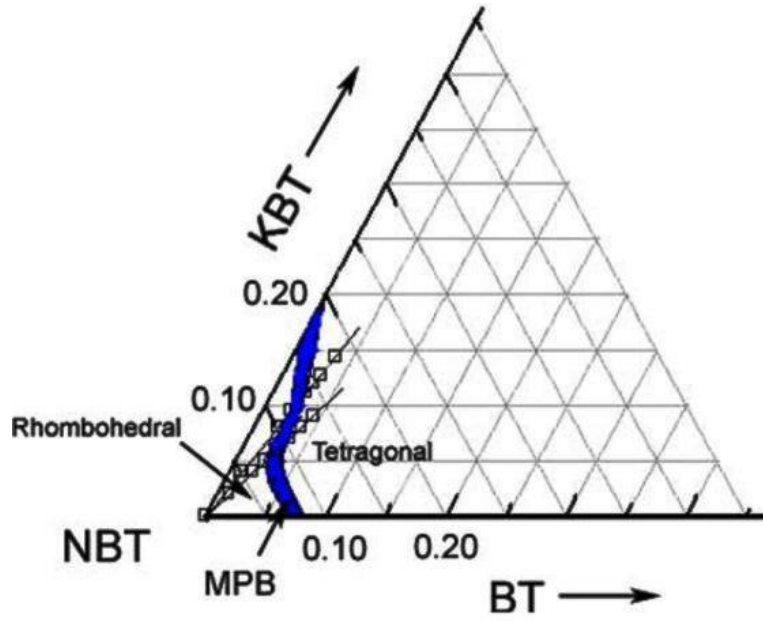
2.5.2. Sodyum Potasyum Niyobat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$)

KNN sistemi bismut tabanlı NBT ve KBT kompozisyonlarının özel bir formu olan (50/50) NaNbO_3 ve KNbO_3 katı hal solüsyonlarının eşsiz bir formudur. Bu kompozisyon morfortrobik faz sınırı (MPB) PZT' nin kine benzer şekilde NaNbO_3 antiferroelektrik (AFE) olduğu ve KNbO_3 ferroelektrik (FE) (Ahtee vd. 1976, Maeder vd. 2004) olduğu iki ortorombik faz bölgesi arasında yer almaktadır. Malzemenin yapısı 50/50 kompozisyonunda ortorombiktir. KNN' nin piezoelektrik katsayısı katılanmamış NBT veya KBT' nin sahip olduğu katsayıdan yüksektir (Li 2006), fakat geleneksel üretim yöntemleriyle üretildiğinde yüksek piezoelektrik değeri vermeyecektir (Maeder 2004). Sadece malzemeyi sıradan koşullarla sinterlemek zor değil aynı zamanda reaksiyona girecek tozların üretimi özel bir dikkat gerektirmektedir. Piezoelektrik sabiti 148 pC/N değerine sahip yoğun seramikler gelişmiş üretim teknikleri kullanılarak Li tarafından üretilmiştir (Li 2006). Geleneksel yöntemlerle üretilen katkısız KNN' nin piezoelektrik sabiti 90 pC/N dur. KNN üretim metotları PZT' nin yerine geçecek kadar iddaalı olmasını engellemektedir, fakat son yıllardaki Saito' ya ait çalışmalar (Saito vd. 2004) bu sistem üzerinde daha çok araştırma yapılmasını öncülük etmiştir.

Saito üstün piezoelektrik özelliklerin, kristaloğrafik yönlendirme ile birçok katkı yapılmış PZT bileşenlerinin normal aktüator sınıfı gibi göreceli olarak başarabileceğini bulmuştur (Saito vd. 2004). Saito' nun yayınlarını takip eden yayınlarda KNN sistemine yapılan katkıların yayınlanmış olan makalelere oldukça fazla konu olduğu görülmektedir. KNN sistemine yapılan lityum, tantal ve antimuan gibi katkıların ilavesi ile geleneksel sinterleme yöntemleri kullanılarak yüksek yoğunluklu malzeme üretilmektedir. Bazı durumlarda katkılar ortorombik ve tetragonal polimorfik faz geçişini (PPT) oda sıcaklığına düşürerek piezoelektrik özelliklerin gelişmesi içinde kullanılmaktadır (Hollenstein vd. 2005, Zang vd. 2006, Guo vd. 2005). Kompozisyon bileşimi 50:50 Na:K oranında doğal MPB sahip ve bu özellik düşük oda sıcaklığı olmasına rağmen bir malzeme bileşimi kompozisyonu belirlenirken hedef katkı kullanılarak özellikleri yükseltebilmektir. Dielektrik sabitinin ölçü birimi sıcaklık ile ilgilidir ve Şekil 2.23'te ortorombik yapıdan tetragonal yapıya geçen polimorfik faz

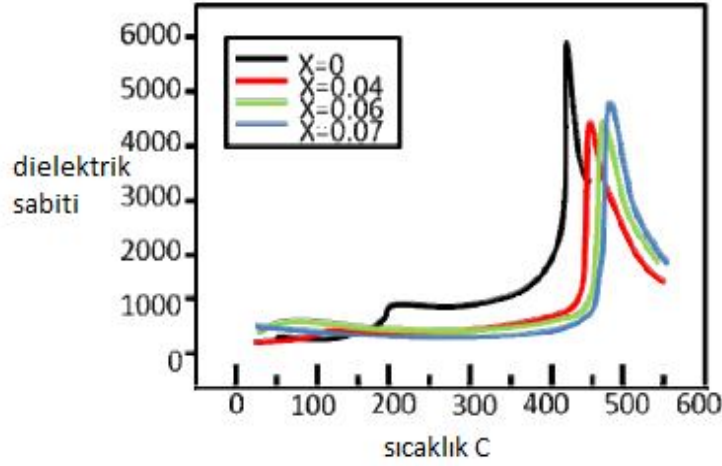


(a)



(b)

Şekil 2.22 (a) NBT-BT ikili faz diyagramı (a) (Shrout ve Zhang) ve (b) NBT-BT-KBT üçlü faz diyagramı (Saito v.d. 2004)



Şekil 2.23 $[Li_x (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}]NbO_3$ ait değişik lityum konsantrasyonlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin değerleri (Guo vd. 2004).

geçiş piki gösterilmektedir. Belli başlı bazı katkılar eklendiğinde bu sıcaklıkta düşüş gözlenir, pik şiddeti küçülür ve sonuçta gözden kaybolur (Guo vd. 2004). Bu yararlı bir etkidir çünkü dielektrik sabitindeki artış piezoelektrik sabitindeki artış ile ilgilidir. Aşağıdaki formülde bu açıkça görülmektedir.

$$d_{ij} \sim 2Q_{ij}\epsilon_r\epsilon_0P_i \quad (2.10)$$

Formülde d_{ij} piezoelektrik sabiti, Q_{ij} elektrostriksiyon katsayısı, ϵ_r göreceli dielektrik sabiti, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti ve P_i polarizasyondur.

Bernard v.d. katkısız KNN için yoğunluk değerini 3.94 g/cm^3 olarak rapor etmişlerdir. Bu değer teorik yoğunluğun yaklaşık %87 sine karşılık geldiği ifade edilmiştir. Jaeger ve Egerton ise sıcak izostatik presleme ile 4.51 g/cm^3 yoğunluk elde edildiğini rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında üretilecek ve kullanılacak olan seramik malzemeler elektriksel gerilime duyarlı piezoelektrik malzemelerdir. Elektronik endüstrisinin beklentileri doğrultusunda hali hazırda elektronik aygıtlarda yaygın kullanılan ve yaklaşık ağırlık %60 Pb içeren sistemlerin yerine yine hem üstün özellikli hem de uzun ömürlü malzemelerin geliştirilmesi kritik önem taşımaktadır. Gerek yeni kimyasal sistemlerin denenmesi gerekse literatürde rapor edilmiş olan sistemlerin ele alınarak malzeme özelliklerinin tekrarlanan elektriksel gerilim koşullarında yorulma ve zamana bağımlı olarak dış ortam şartlarında (ısı, ışık, radyasyon) yaşlanma gibi sorunların anlaşılması sorunun çözümüne katkıda bulunacaktır.

Bu konuda yapılan çalışmaları özetleyen bilgiler Tablo 2’de verilmiştir. Bu çalışmada iki kurşunsuz piezoelektrik malzeme sistemi üzerinde çalışılacaktır; $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ve $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT). Temelde bu iki sistemin bazı katkılarla ($BaTiO_3$, $LiSbO_3$, $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ gibi) katı çözelti oluşturarak modifiye edilmesi gerçekleştirilecektir. Bu amaçla katı çözeltiye alma yöntemi ile üretilecek tozlar için yüksek saflıkta ticari hammaddeler kullanılacaktır. Üretim süreçleri ve deney programı aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1 Deney Programı

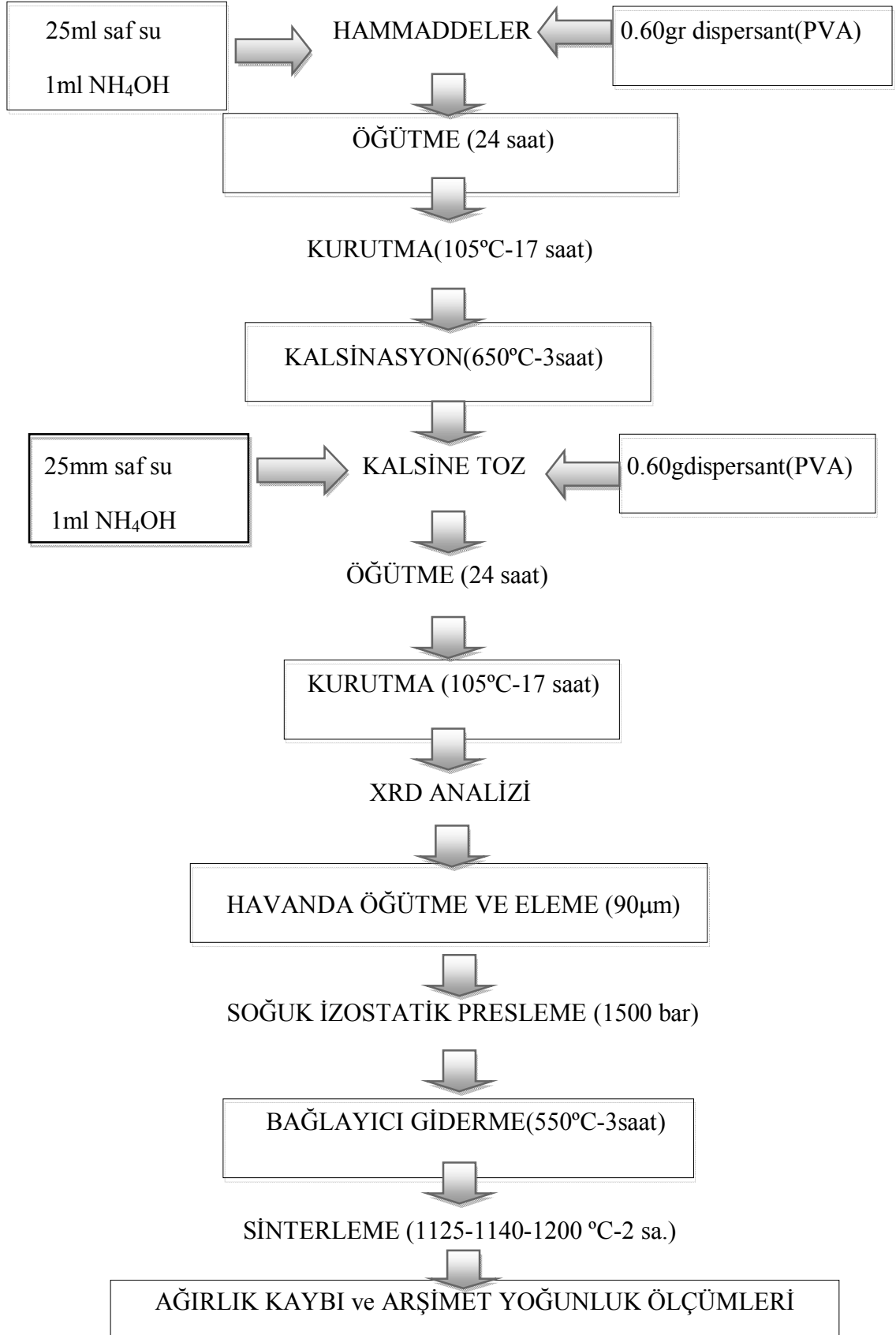
Şekil 3.1 ve 3.2’de tüm üretim ve malzeme karakterizasyon süreçleri akış şemasıyla özetlenmiştir.

1) $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$, $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.20}Li_{0.05})_{0.5}TiO_3$, $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.052LiSbO_3$ piezoelektrik malzemelerin reçeteleri hazırlanarak uygun hammaddelerin temini sağlanmıştır.

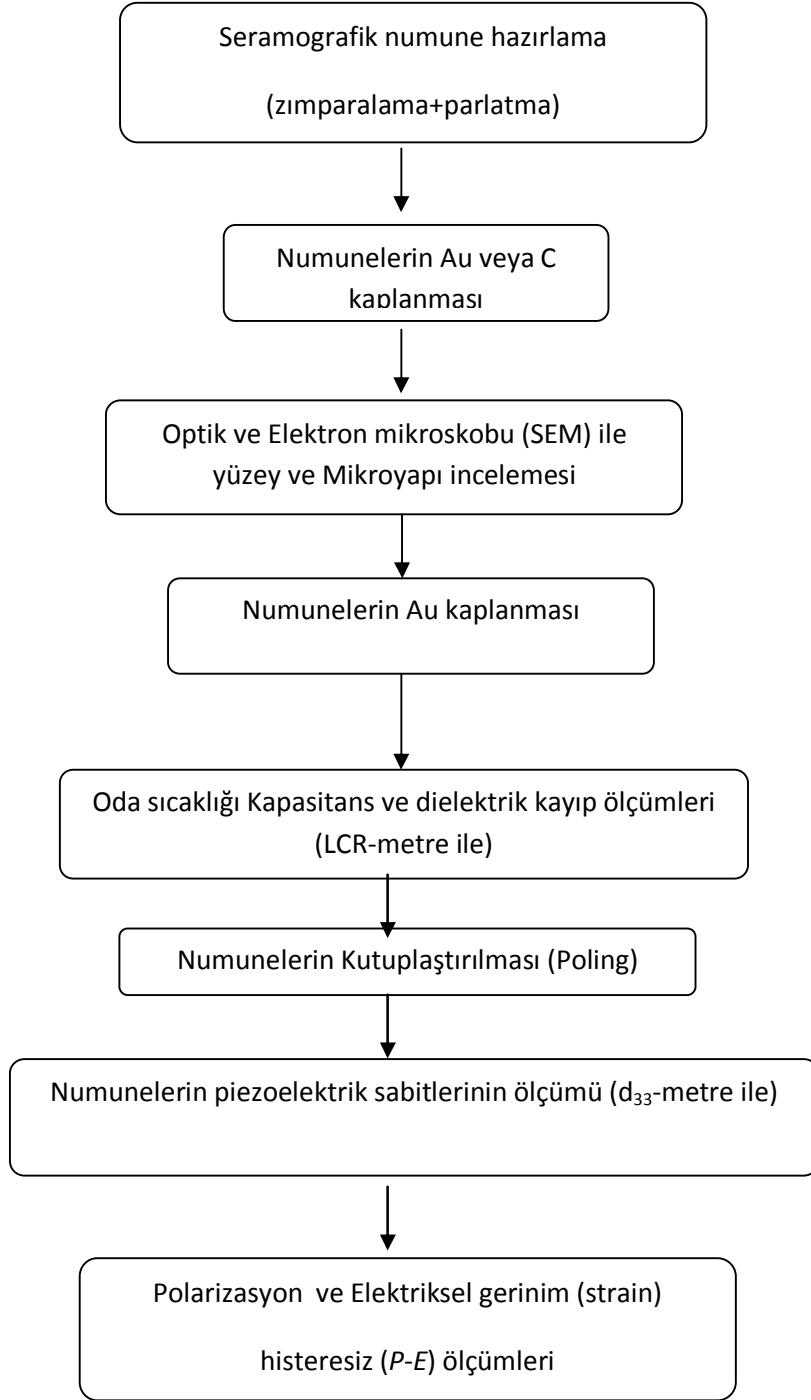
2) Reçetelere uygun olarak toz karışımları hazırlanmış ve uygun görülen sürelerde, saf su veya alkol ortamında bilyeli yatay değirmende öğütülmüştür.

3) Öğütme işleminden sonra pyreks kaba alınan karışım etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur.

- 4) Pyreks kaptaki kuru tozlar alümina kroze içine alınarak uygun görülen sıcaklık ve sürede kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.
- 5) Kalsine edilen tozlara belirli miktarlarda saf su, bağlayıcı ve asit katılarak tekrar öğütülmüştür.
- 6) Öğütülen tozlar tekrar pyreks kaba alınarak etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur.
- 7) Faz (XRD) analizi yapılmıştır.
- 8) Üretilen tozların tane boyutlarının maksimum değerinin bilinmesi için 90µm aralığa sahip elek yardımı ile boyutlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- 9) Çelik kalıp ile ön şekillendirme yapılan ham numuneler soğuk izostatik pres (CİP) ile şekillendirilmiştir.
- 10) Şekillendirilen numuneler belirli sıcaklık ve sürede bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilmiştir.
- 11) Ham numuneler sinterlenmiştir.
- 13) Sinterlenmiş numunelere kutuplama işlemi yapılmıştır.
- 12) Mikro yapı (SEM) analizi, piezoelektrik sabiti ölçümü, dielektrik sabiti ve kapasitans değeri ölçümü, su emme testi ve polarizasyon histeresiz eğri eldesi analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.1 Piezoelektrik seramik üretimi akış şeması



Şekil 3.2 Elektriksel karakterizasyon süreçleri

3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.2.1 Kimyasal Tozlar

Bu çalışmada kullanılan tüm oksit ve karbonat esaslı hammaddeler >%99 saflıkta olup ticari olarak Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiştir. Türkiye’de İnterlab-Eskişehir firmasınca temin edilmiştir. Aşağıda bu tozlara ilişkin bazı detaylı bilgiler verilmiştir.

3.2.1.2 Antimuan (III) Oksit (Sb_2O_3)

0.948($\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.052 LiSbO_3 (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Antimuan (III) Oksit (Sb_2O_3) tozu 230898 katalog numarasına sahiptir ve Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiştir. Ortalama toz boyutu 5 μm ve saflığı % 99 olarak rapor edilmiştir.

3.2.1.3 Baryum Karbonat (BaCO_3)

0.94($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 -0.06 BaTiO_3 (BNT-BT) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Baryum Karbonat (BaCO_3) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 237108 katalog numaralı toz % 99’ un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.4 Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3)

0.94($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 -0.06 BaTiO_3 (BNT-BT), $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretimi ve satışı yapılmaktadır. 223891 katalog numaralı toz ortalama 10 μm tane boyutuna ve % 99,9 saflığa sahiptir.

3.2.1.5 Lityum Karbonat (Li_2O_3)

$\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT), 0.948($\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.052 LiSbO_3 (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Lityum Karbonat (Li_2O_3) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 255823 katalog numaralı toz % 99’ un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.6 Niyobyum (V) Oksit (Nb_2O_5)

0.948($\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.052 LiSbO_3 (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Niyobyum (V) Oksit (Nb_2O_5) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 208515 katalog numaralı toz % 99,9 saflığa sahiptir.

3.2.1.7 Potasyum Karbonat (K_2CO_3)

$\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT), 0.948($\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.052 LiSbO_3 (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Potasyum Karbonat (K_2CO_3) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 209619 katalog numaralı toz % 99' un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.8 Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)

0.94($\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) TiO_3 -0.06 BaTiO_3 (BNT-BT), $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT), 0.948($\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.052 LiSbO_3 (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 223530 katalog numaralı toz % 99,5' un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.9 Titanyum (IV) Oksit (TiO_2)

0.94($\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5}$) TiO_3 -0.06 BaTiO_3 (BNT-BT), $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Titanyum (IV) Oksit (TiO_2) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 248576 katalog numaralı toz % 99' un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.10 Polivinilalkol (PVA)

Reçetelerde bağlayıcı olarak kullanılan Polivinilalkol (PVA) ' ün üretimi ve satışı Sigma-Aldrich firması tarafından yapılmaktadır. 563900 katalog numaralı bağlayıcı % 99' un üzerinde suda çözünme özelliğine sahiptir.

3.2.1.11 Aseton (CH_3COCH_3)

Öğütme işleminde kullanılan aseton (CH_3COCH_3)' nun üretimi ve satışı Sigma-Aldrich firması tarafından yapılmaktadır. 323772 katalog numaralı alkol penol içermez ve % 99,5' in üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.12 Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Öğütme işleminde kullanılan Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)' ün üretimi ve satışı Sigma-Aldrich firması tarafından yapılmaktadır. 459844 katalog numaralı alkol % 99,5' in üzerinde saflığa sahiptir.

3.3 Numune Hazırlama

3.3.1 Toz Hazırlama

3.3.1.1 Ateş Zaiyatının Hesaplanması

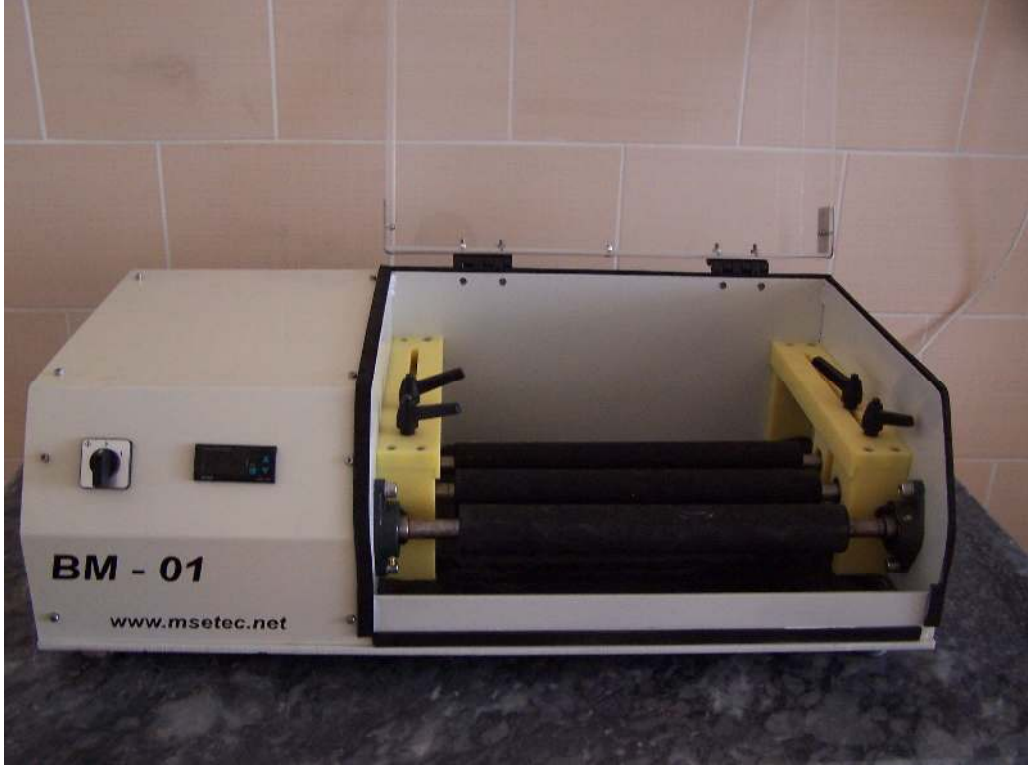
Kullandığımız tozların ateş zaiyatını (%A.Z.) bulmak için her tozdan belli bir ölçüde alınıp 105°C de sabit tartıma gelinceye kadar (Nüve-FN500 markalı) etüvde kurutuldu. Her toz için belli miktarda (1 g) numune hassas terazide tartılarak alındı. Alınan bu numuneler temiz bir alumina kroze içine konup, 1000°C de pişirildi. Fırında pişen ürünler oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu ve hassas terazide tekrar tartıldı. Sonuçlara göre tozların ateş zaiyatı değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% A.Z = \frac{\text{Kuru ağırlık} - \text{Pişme sonrası ağırlık}}{\text{Kuru ağırlık}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.1.2 Öğütme

Hazırlanan reçeteler çizelge 3.1-2-3'te verilmiştir. Tozların hassas terazide tartımı alınarak plastik şişe içerisine, ortalama 3mm çapındaki zirkonya seramik bilyeler ve ¼ oranında saf su veya etanol ilavesiyle birlikte konularak öğütme işlemi için hazır hale getirilir. 24 saat süreyle MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmende (bkz. Resim 3.1) öğütülen seramik tozları pyrex cam kaba alınarak 17-19 saat süre ile Nüve-FN500

markalı etüvde 105 °C de sabit tartıma gelene kadar kurutulmaktadır. Bu aşamada kullanılan değirmen ve etüv Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.



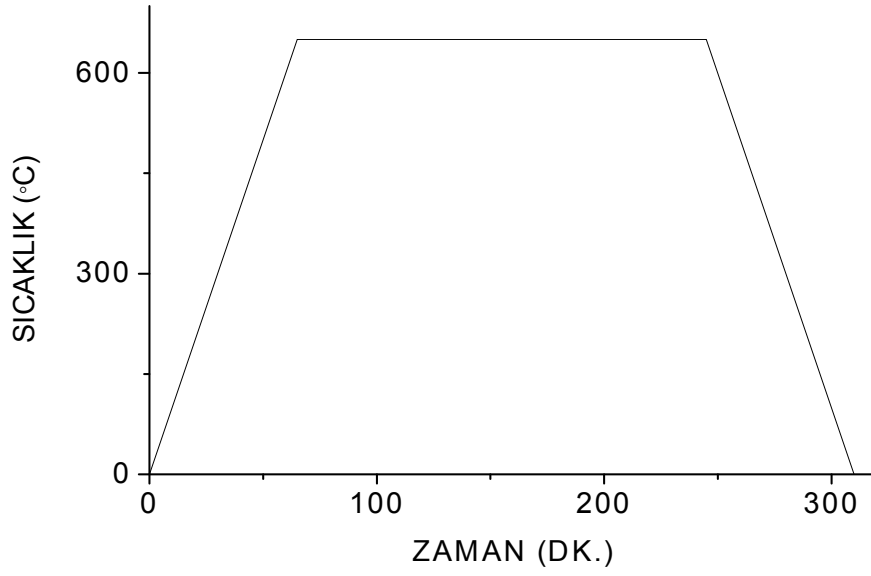
Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen

3.3.1.3 Kalsinasyon

Daha sonra tüm reçeteler için kalsinasyon sıcaklığı 650 °C olarak belirlenmiş ve 3 saat süre ile Protherm-PLF 150/5 markalı fırında ısıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon fırın rejimi grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı belirlenirken karbonatların dekompozisyon sıcaklıkları göz önünde tutulmuştur. Bu aşamada kullanılan fırın Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.

Kalsine edilen tozlara %5 oranında PVA , 1/4 oranında saf su veya etanol ve ortam bazikliğini düzenlemek amacıyla 100g toza 1ml NaOH ilave edilerek 24 saat süre ile tekrar öğütülmüştür. Öğütülen tozlar pyrex cam kaba alınarak Nüve-FN500 markalı etüvde 105 °C de 17-19 saat süre zarfında tekrar kurutulmuştur. Daha sonra tozlar 90

μm aralık çapına sahip elekten geçirilerek Şekillendirme için hazır hale getirilmiştir. Bu aşamada kullanılan etüv Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.



Şekil 3.3 Kalsinasyon fırın rejimi

Çizelge 3.1 $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 seramiğinin reçetesi

	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Bi_2O_3	0.5	0.235	465.96	109.5006	48.4271	0.0159	1.00016	48.4348
Na_2CO_3	0.5	0.235	105.998	24.90718	11.0153	3.0058	1.03099	11.3566
TiO_2	1	1	79.867	79.867	33.3215	0.0018	1.00008	35.3243
BaCO_3	1	0.06	197.327	11.8396	5.23611	3.1033	1.03203	5.40382
				226.11438	100			100.5195

*AZ: Ateş zaiyatı, M.A. Molekül ağırlığı

Çizelge 3.2 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ seramiğinin reçetesi

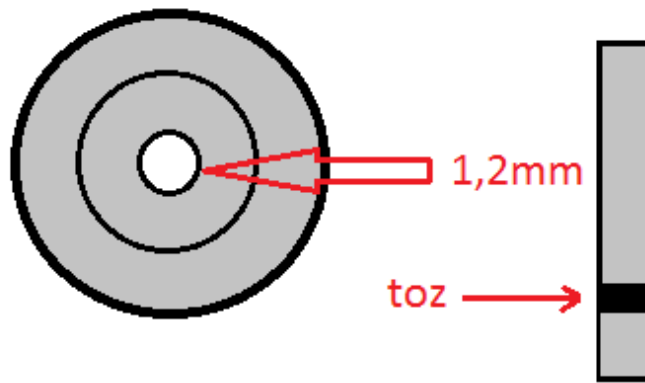
	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Bi_2O_3	0.5	0.25	465.957	116.4892	51.9869	0.015863	1.0002	51.9973
Na_2CO_3	0.375	0.1875	105.988	19.873	8.8688	3.0058	1.03099	9.143685
TiO_2	1	1	79.867	79.867	35.64807	0.00158	1.0001	35.651635
K_2CO_3	0.1	0.05	138.204	6.9102	3.08389	4.0870	1.04261	3.2152945
Li_2CO_3	0.025	0.0125	73.89	0.923625	0.41219	3.4698	1.035945	0.427006
				224.073825	100			100.0435

Çizelge 3.3 $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.052LiSbO_3 seramiğinin reçetesi

	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Sb_2O_3	0.052	0.026	291.517	7.579442	3.919726	0.00179	1.0002	3.91972
Na_2CO_3	0.474	0.237	105.988	25.119156	12.99043	3.0058	1.03099	13.393
Nb_2O_5	0.948	0.474	265.807	125.992518	65.15734	0.001	1.0001	65.2225
K_2CO_3	0.474	0.237	138.204	32.754348	16.9389	4.0870	1.04261	17.6607
Li_2CO_3	0.052	0.026	73.89	1.92114	0.99352	3.4698	1.035945	1.02923
				193.366604	100			101.22515

3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi

Kurşunsuz sistemlerin PZT'ye kıyasla en temel sorunlarından biri yüksek yoğunluk elde etmenin güç oluşu ve porozitenin tam olarak elimine edilememesidir. Bu da elektriksel özellikler bakımından olumsuz bir durumdur. Bu çalışmada tek eksenli kuru preslemeye kıyasla daha yüksek ham yoğunluk amacı güdülerek şekillendirmede soğuk izostatik presleme (Cold Isostatic Pressing, CIP) kullanılmıştır. Toz kalsine edildikten sonra tekrar bağlayıcı olarak PVA %5 oranında katılmıştır. PVA oda sıcaklığında camsı özellik gösterdiği için tozlar kroze içinde Nüve FN/500 markalı etüvde 70 °C' ye ısıtılarak PVA' nın plastik özellik göstermesi sağlanmış ve tozlar nemsiz preslenmek üzere hazırlanmıştır. Nem tozların alkali içeriğinden dolayı sorun oluşturmaktadır. Tartımı alınan tozlar 12 mm çapa sahip silindir şeklindeki pimli çelik kalıp içine konularak kuru presleme yöntemiyle çok düşük basınçta (30-40 bar), tozların birbirini tutması amacı ile ön presleme işlemine tabi tutulmuştur daha sonra latekse yerleştirilen numuneler 1500 bar (150 MPa veya yaklaşık 22000 psi) basıncında soğuk izostatik presleme yapılarak diğer aşamalara hazır hale getirilmiştir. Kuru pres için kullanılan hidrolik pres Hidroliksan markalı, soğuk izostatik pres ise MSE-CIP-3000-WB (bkz.Resim3.2) markalıdır ve Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.



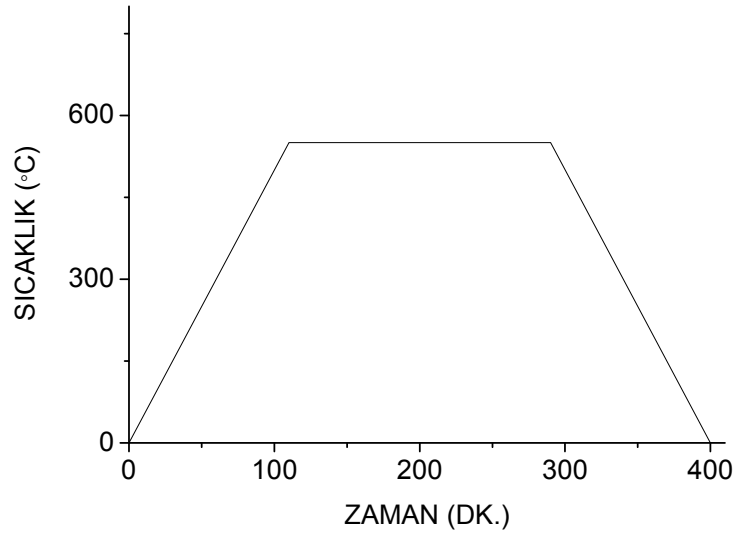
Şekil 3.4 Kalıbın şematik görünümü



Resim 3.2 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres

3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma

Hazırlanan numunelerin bünyesindeki bağlayıcıları uzaklaştırmak amacı ile tüm preslenen numunelere 550 °C sıcaklık ve 3 saat süre ile fırında ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırmak istediğimiz sıcaklığa dakikada 5 °C' lik sıcaklık artışı ile çıkmıştır. Bunun nedeni bağlayıcının bünyeden uzaklaşırken yapıya zarar vermesinin önüne geçmektir. Kullanılan fırın Protherm-PLF 150/5 markalıdır ve Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.

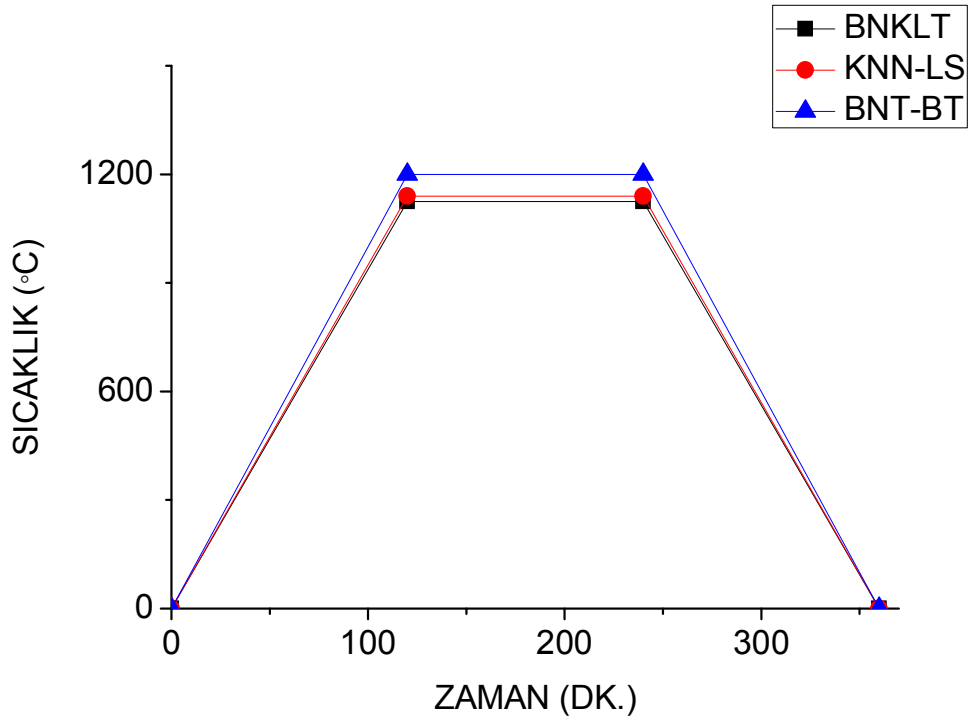


Şekil 3.5 Bağlayıcı uzaklaştırma fırın rejimi

3.3.4 Sinterleme

Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi yapıldıktan sonra dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla kompozisyonlar için daha önceden belirlenen sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta hedeflenen süre boyunca numuneler sinterlenmiştir.

BNT-BT numuneleri için bu sıcaklık değeri 1200 °C ve sinterleme süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. BNKLT numuneleri için ise bu değerler 1125 °C de ve 2 saat, KNN-LS numuneleri de 1140 °C de ve 2 saat süre boyunca sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. KNN-LS numunelerinde referans olarak alınan Shujun Zhang ve ekibine ait 2007 yılında yayınlanan Characterization of lead free ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 - $LiSbO_3$ piezoceramic yayınındaki sinterleme sıcaklığı 1160-1200 °C olarak belirtilmiş fakat bu sıcaklık değerlerinde numuneler platin levhaya yarı eriyik durumda yapışmasından dolayı daha düşük sıcaklıklar denenmiştir ve 1140 °C de numunelerin şeklen düzgün elde edilmesinden ve sinterlemede gerekli yapıların oluşmasından dolayı bu sıcaklığa karar verilmiştir. Yapılan elektron mikroskobu analizlerinde numunelerin istenilen mikro yapıya sahip olduğu görülmüş ve sinterleme sıcaklığının-süresinin yeterli olduğu anlaşılmıştır. Sinterlemede kullanılan fırın Nabertherm-HT16/17 markalıdır ve Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.



Şekil 3.6 Sinterleme fırın rejimi

3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması

Sinterlenen numuneler ilk olarak 1600 tane/cm²'lik silisyum karbür (SiC) zımpara ile daha sonra 0.2 mikronluk alümina jel ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler Bandelin Sonorex markalı ultrasonik banyoda temizlendikten sonra 105⁰C'de Nüve-FN500 markalı etüvde kurutulmuştur. Daha sonra Baltec Sputtering-SCD/005 markalı kaplama cihazında 100mA akım değerinde ve 75sn sürede altın ile kaplanmıştır. Bu aşamada kullanılan ultrasonik banyo, etüv ve kaplama cihazı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.

3.4 Numunelere Uygulanan Testler

3.4.1 Mineralojik (Faz) analiz (X-Işını Kırınımı, XRD)

Karışım kalsine edilip öğütüldükten sonra beklenen fazın oluşup oluşmadığını anlamak için XRD analizi yapıldı. Analizler bakır (Cu) X-ışını tüpü ile 40 kV voltaj ve 30 mA akımda yapılmıştır. Tarama 20-80 derece aralığındadır. Tarama modu devamlı mod, tarama hızı dakikada 2 derecedir. Analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji



Resim 3.3 Shimadzu XRD-6000 markalı XRD

Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Shimadzu XRD-6000 markalı cihaz (bkz. Resim 3.3) ile yapıldı.

3.4.2 Mikro Yapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu analizi sinterlenmiş numunelerin mikro yapısını incelemek amacıyla amacı ile yapıldı. Numuneler gelişi güzel şekilde kırılarak, mikro yapıyı daha net görebilmek için kırık yüzeyleri incelenmiştir. SEM’de inceleme yaparken numunenin yüzeyinin elektron akışı sağlayacak şekilde iletken olması gerekmektedir. Bu nedenle kırık yüzeyler altın kaplandı. Kaplama Baltec Sputtering

markalı kaplama cihazında 100mA akım değeriinde ve 35sn sürede altın ile yapıldı. Mikro yapı analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430vp markalı cihazda yapıldı.



Resim 3.4 LEO 1430vp markalı SEM

3.4.3 Su Emme Testi

Su emme testi Arşimet yoğunluk prensibine bağlı kalınarak ve ASTM C373 kriterlerine uygun olarak yapıldı. (Bengisu 2001) Etüvde kurutulan numunelerin kuru ağırlığı (dry weight (D)) alındı. Daha sonra 5 saat beher içinde saf su ile kaynatılan numuneler 24 saat suyla beraber oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Numunelerin yaş ağırlığı (wet weight(W)) ve asılı ağırlığı (suspended weight(S)) ölçüldü. Aşağıdaki formüllere göre bazı fiziksel özellik değeri elde edildi.

3.4.3.1 Bulk Yoğunluğu

Numunelerin bulk yoğunluğu (B) değerleri formül (3.2)'ye göre bulundu.

$$B = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S} \quad (3.2)$$

Formülde V görünür hacmi ifade eder.

3.4.3.2 Görünür Yoğunluk

Numunelerin görünür yoğunluk (GY) değerleri formül (3.3) yardımı ile hesaplandı.

$$GY = \frac{D}{(D - S)} \quad (3.3)$$

3.4.3.3 Görünür Porozite

Numunelerin görünür porozite (P) değerleri formül (3.4) yardımı ile hesaplandı.

$$P = \frac{(W - D)}{(W - S)} \quad (3.4)$$

3.4.3.4 Su Emme Değerleri

Numunelerin su emme (%SE) değerleri formül (3.5) yardımı ile hesaplandı.

$$\%SE = \frac{(W - D)}{D} \times 100 \quad (3.5)$$

3.4.4 Piezoelektrik Özelliklerin Ölçümü

3.4.4.1 Polarizasyon Ölçümleri

Numunelerin polarizasyon ölçümleri yapıldı ve Polarizasyon-Elektrik alanı (P-E) ve Piezoelektrik şekil değişimi veya gerinim-Elektrik alanı (X-E) histeresiz eğrileri software tabanlı sistem ile elde edildi. Farklı frekans değerlerinde sabit elektrik alanda frekansın etkisinin görülmesi amaçlanarak ölçümler yapıldı. Piezoelektriklik analiz seti olarak Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan Precision LC Ferroelectric test cihazı (Radiant), Precision LC yüksek voltaj arayüzü (Radiant), Fotonik Deplasman Sensörü (MTI) kullanıldı. Piezoseramik polarizasyon düzeneği olarak 10 kV DC Güç Kaynağı (Trek), Isıtma ve sirkülasyon banyosu (Julabo) kullanıldı.

3.4.4.2 Dielektrik Özellikler

Tüm numuneler için dielektrik özellikler oda sıcaklığında ölçüldü. Dielektriklik analiz seti olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan instek LCR-816 markalı cihaz kullanıldı. Elde edilen kapasitans (C farad) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerlerinden dielektrik sabiti (ϵ_r) değerleri

$$\epsilon_r = \frac{C \times h}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.4)$$

formülü ile hesaplandı. 'h(metre)' numunenin kalınlığı, ' ϵ_0 (farad/metre)' boşluğun elektriksel geçirgenliği, 'A(metre²)' numunenin yüzey alanı değerleridir.

3.4.4.3 Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Ölçümleri

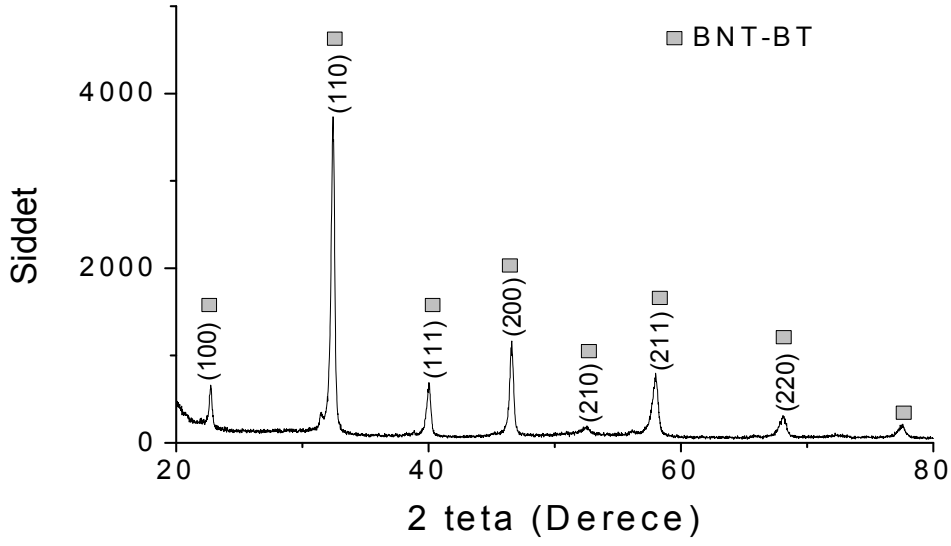
Yüzeyleri iletken kaplanmış numunelerin piezoelektrik sabiti ölçümleri Anadolu Üniversitesi Standart Testler Laboratuvarında bulunan Piezo d_{33} Test cihazında yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Mineralojik (Faz) analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları

4.1.1 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ Kompozisyonun XRD Analiz Sonuçları

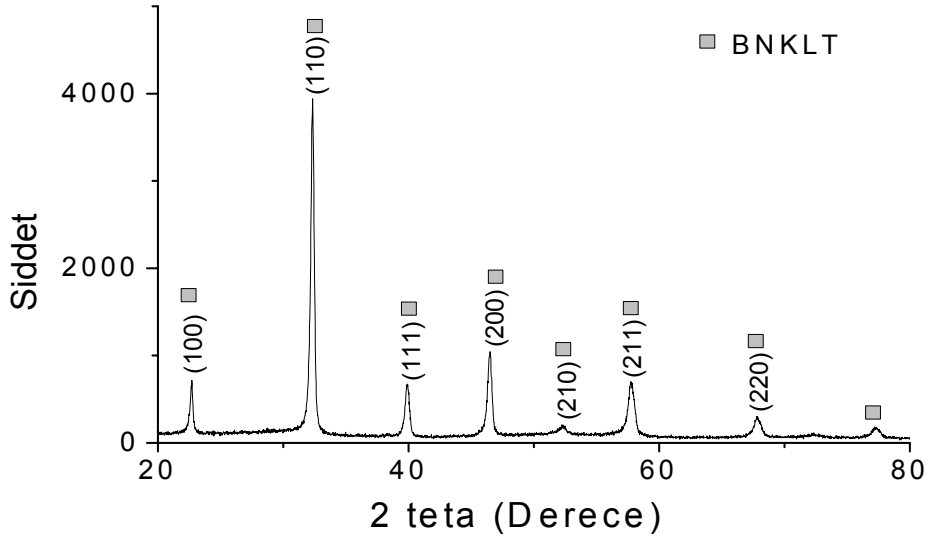
Şekil 4.1’de 650⁰C’de 3 saat süreyle kalsine edilmiş 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ (BNT-BT) kompozisyonunun XRD sonucu gösterilmektedir. Literatürde Saxena tarafından rapor edildiği gibi (bkz. Şekil 2.21) kalsinasyon sonrası XRD deseni JCPDS card no 36-0340 ile eşleşmektedir. Tüm pikler perovskit yapı ile uyumludur. Bu da tek fazlı bir yapıyı ifade etmektedir ve herhangi bir kalıntı faz oluşumunu işaret eden ekstra pik görülmemektedir. Dolayısıyla 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ kompozisyonu kalsine edildikten sonra yapılan XRD sonuçlarında ikincil fazların bulunmadığı sadece istenilen perovskit fazların var olduğu görülmektedir. A-yerleşiminde bulunan (Bi_{0.5} Na_{0.5})⁺² iyonları yerine Ba ⁺² iyonlarının yerleşmesi amaçlanmıştır. Bilindiği üzere BT tetragonal simetride bulunurken saf BNT rhombohedral simetride bulunmaktadır. Saf BNT’ ye benzer şekilde, 0.06 BT katkısı yapıyı tetragonal simetriye dönüştürmemiştir. Yapılan çalışmalara göre 2teta 47⁰ de bulunan tek bir pik yapının tek rhombohedral simetriye sahip faza sahip olduğunu ifade eder. Eğer bir pik ayrışması (çatallanma) varsa bu tetragonal yapı oluşumuna işaret eder (Chen 2007, Xu 2008, Kantha 2009). Yaklaşık 2θ=47° de bir pik ayrışmasının olmadığı görülmektedir. Bu da perovskit yapılı seramiklerde kristal simetrisinin rhombohedral olduğunu gösterir. BT konsantrasyonundaki artış ile doğru orantılı olarak tetragonal simetrisinin de arttığı bilinmektedir. Literatürde (Saxena 2010) BT konsantrasyonunun ≥%10 olması durumunda yapının tamamen tetragonal faza dönüştüğü ifade edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgular da bu doğrultudadır.



Şekil 4.1 BNT-BT sisteminin XRD analiz sonucu

4.1.2 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ Kompozisyonun XRD Sonuçları

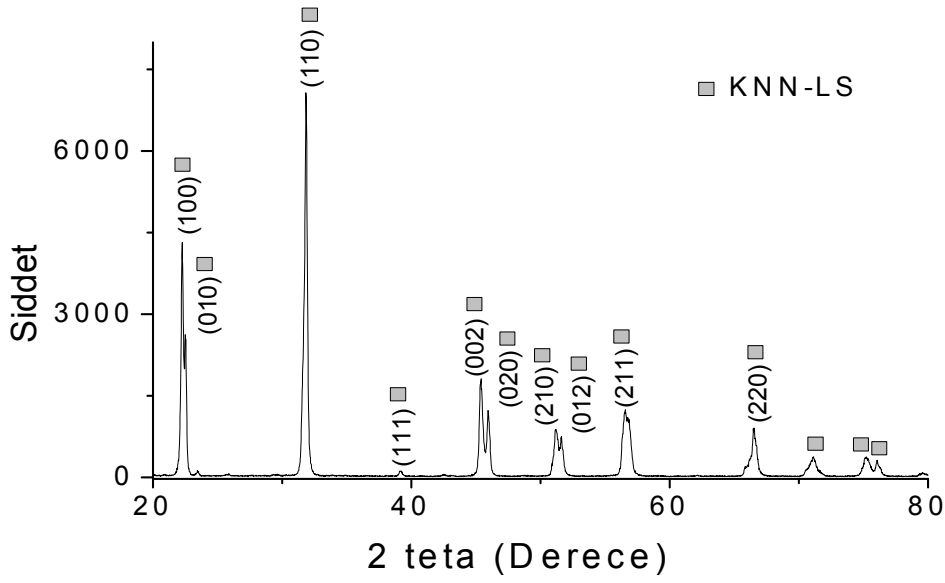
Şekil 4.2’de 650°C’de 3 saat süreyle kalsine edilmiş $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT) kompozisyonunun XRD sonucu gösterilmektedir. BNKLT kompozisyonunda da kalsinasyon sonrası yapılan XRD analiz sonuçlarında ikincil fazların bulunmadığı sadece istenilen perovskit fazların var olduğu görülmektedir. Bu da K^+ ve Li^+ iyonlarının katı çözelti oluşumu esnasında kristal latise difüze olduğunu gösterir. XRD pikleri JCPDS card NO. 36-0340’a göre indekslenmiş olup literatürle (Yang 2009) uyumludur. BNT-BT kompozisyonunun XRD analizinde olduğu gibi burada da 47°’de bir pik ayrışması görülmemektedir ki bu da incelenen numunelerin rombohedral simetriye sahip olduğunu gösterir. Perovskit fazın kristal yapısının ABO_3 şeklinde ifade edildiği bilinmektedir. BNT bazlı kompozisyonlarda PZT esaslı kompozisyonlardan farklı olarak A-yerleşiminin değiştirilmesi piezoelektrik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır. A-yerleşiminde bulunan $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{+2}$ iyonları yerine Ba^{+2} , $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})^{+2}$, $\text{Ba}^{+2} - (\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})^{+2}$ iyonlarının yerleşmesi piezoelektrik özellikleri arttırdığı için BNKLT sisteminde bu hedeflenmiştir.



Şekil 4.2 BNKLT sisteminin XRD analiz sonucu

4.1.3 $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - 0.052LiSbO_3$ Kompozisyonunun XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.3'te $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - LiSbO_3$ (KNN-LS) sisteminin XRD analiz sonucu verilmiştir. KNN-LS kompozisyonu kalsine edildikten sonra yapılan XRD sonuçlarında ikincil fazların bulunmadığı sadece istenilen perovskit fazların var olduğu görülmektedir. A-yerleşiminde bulunan $(K_{0.5}Na_{0.5})^+$ iyonları yerine Li^+ iyonlarının yerleşmesi ve B-yerleşiminde Nb ile Sb elementlerinin değerliklerinin aynı olmasından dolayı yer değiştirmeleri amaçlanmaktadır. XRD deseni literatürde rapor edilenlerle uyumludur (Saito 2006). Şekil 4.3'te görüldüğü gibi Yaklaşık $2\theta=47^\circ$ de bir pik ayrışması söz konusudur. Bu da daha önce değinildiği gibi yapının tetragonal simetriye sahip olduğunu ifade eder. Saito vd. %5 Li katkısının KNN-LS sisteminde ortorombik-tetragonal morfortropik (iki fazlı) kompozisyon olduğunu ifade etmiştir. Burada yapılan gözlemler kompozisyonun muhtemelen Sb ilavesiyle birlikte tetragonale kaymış olduğu şeklindedir.

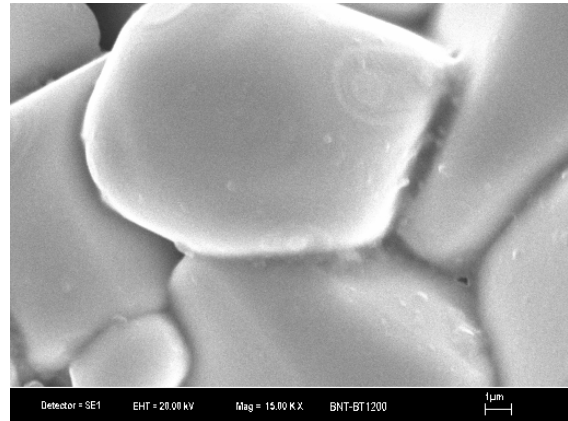
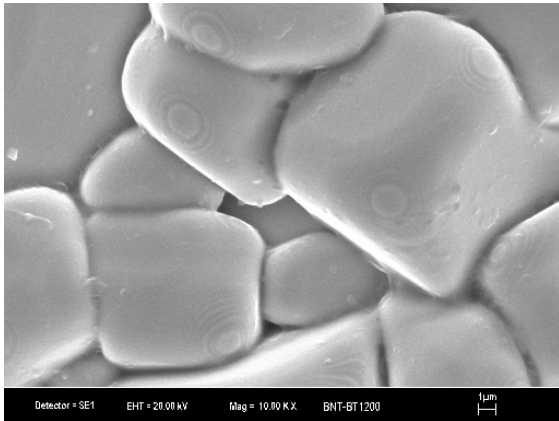
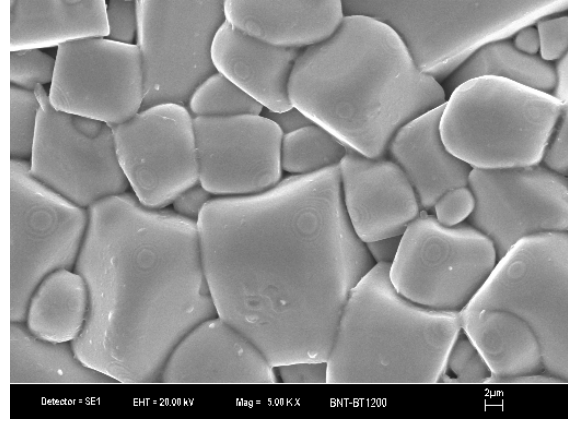
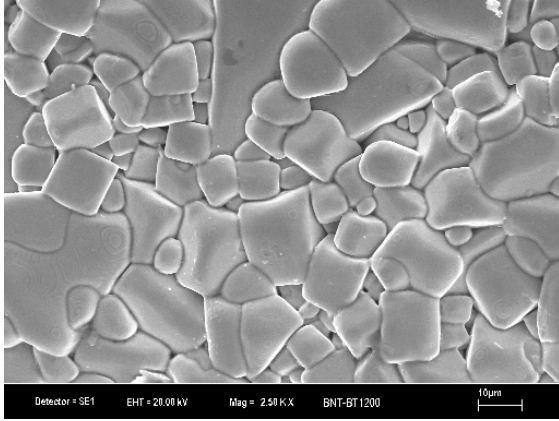


Şekil 4.3 KNN-LS sisteminin XRD analiz sonucu

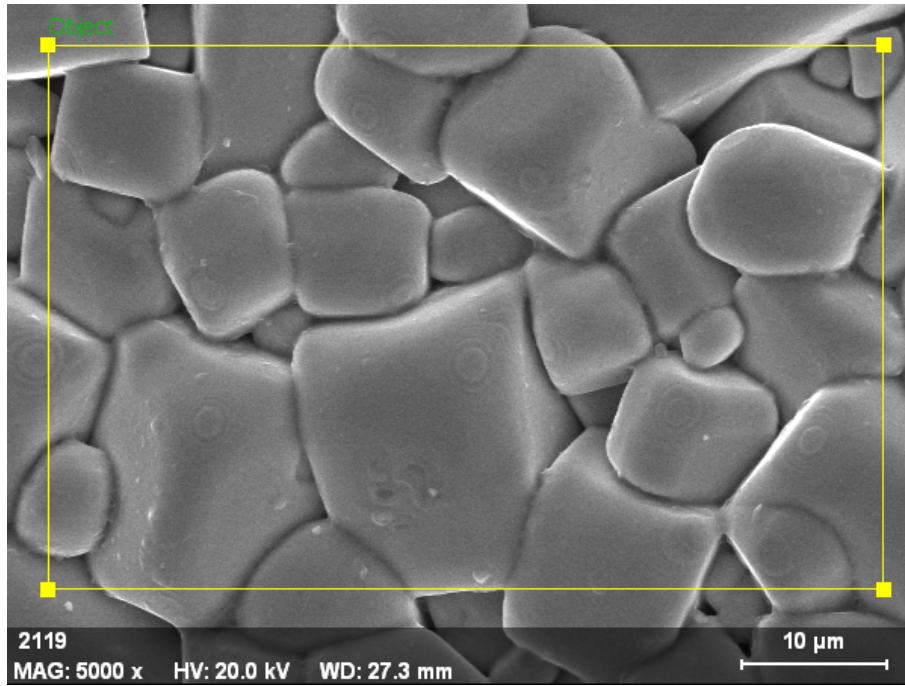
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları

4.2.1 $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları

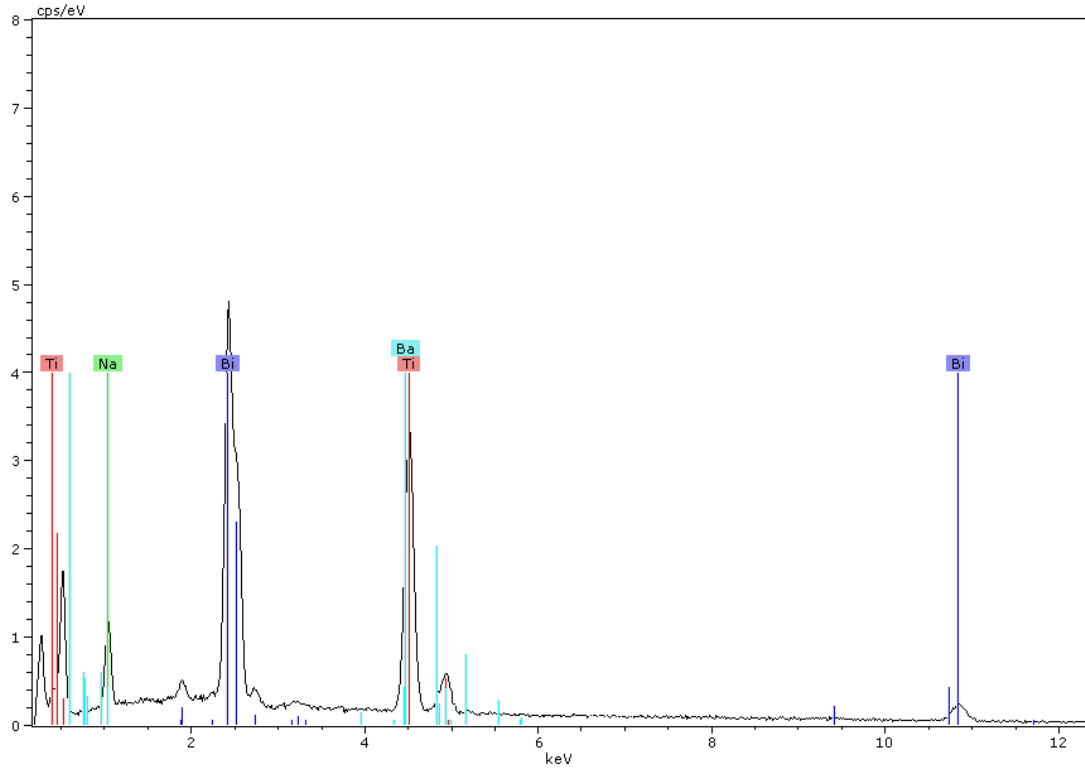
$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ kompozisyonuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Katkısız BNT seramiği için ortalama tane boyutunun $\sim 5 \mu\text{m}$ olduğu ve BT katkılı seramiklere nazaran daha iri tanelere sahip olduğu bilinmektedir. %6 mol Ba^{+2} katkısının tane boyutu oranını daha düşük değerlere taşıdığı anlaşılmaktadır. PZT ve PLZT tabanlı seramiklerde Pb^{+2} yerine Ba^{+2} katkısı yapılarak aşırı tane büyümesinin önüne geçildiği bilinmektedir. Benzer şekilde BNT sisteminde Ba^{+2} katkısı aynı etkiyi yaratmaktadır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 EDX analizi sonucunda elementlerin rastgele seçilen bir bölgede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.4 BNT-BT numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM analizi sonuçları



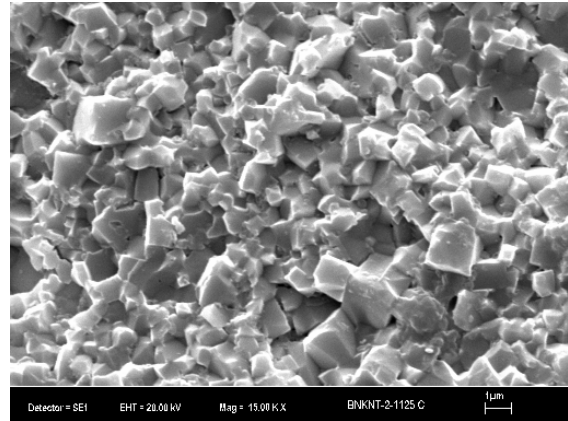
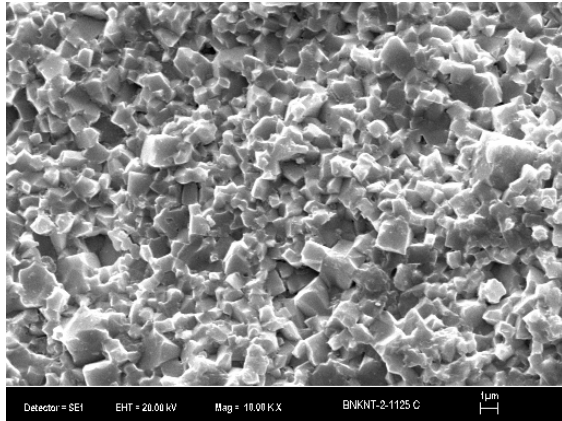
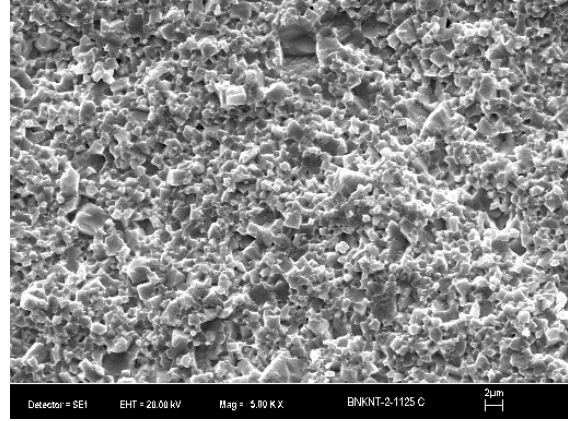
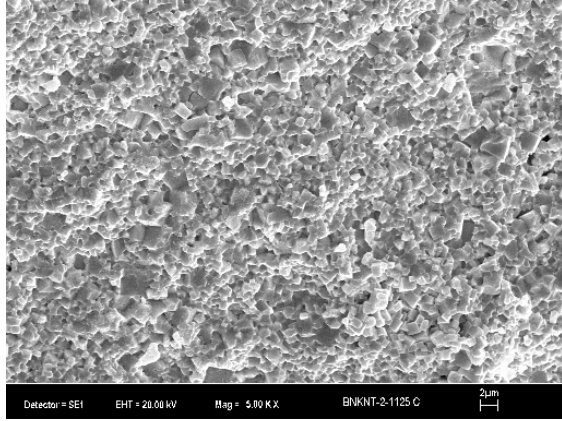
Şekil 4.5 BNT-BT numunesinin EDX alan analizi görüntüsü



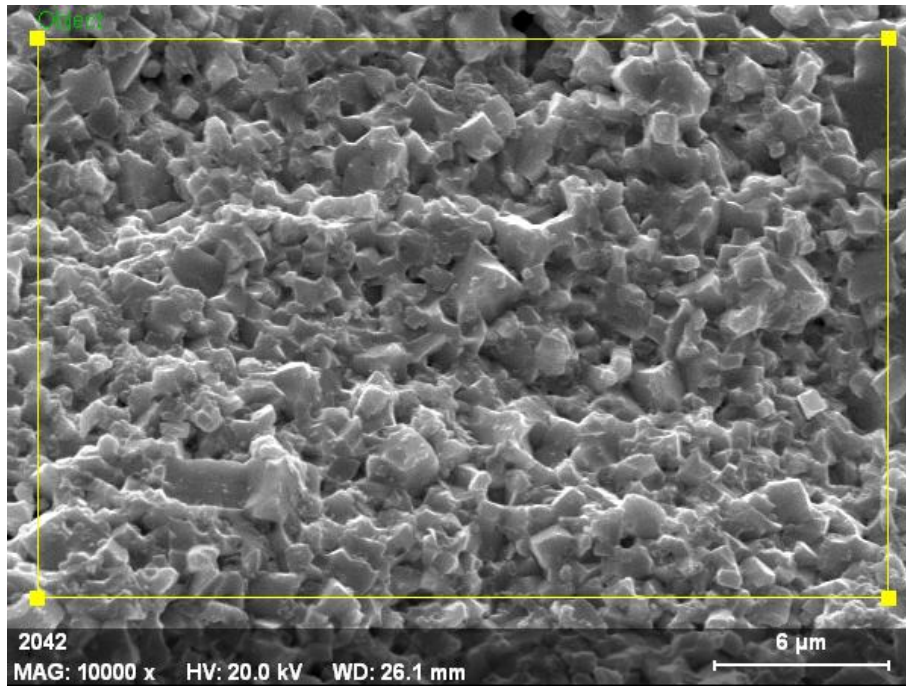
Şekil 4.6 BNT-BT numunesinin EDX alan analizi grafiği

4.2.2 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları

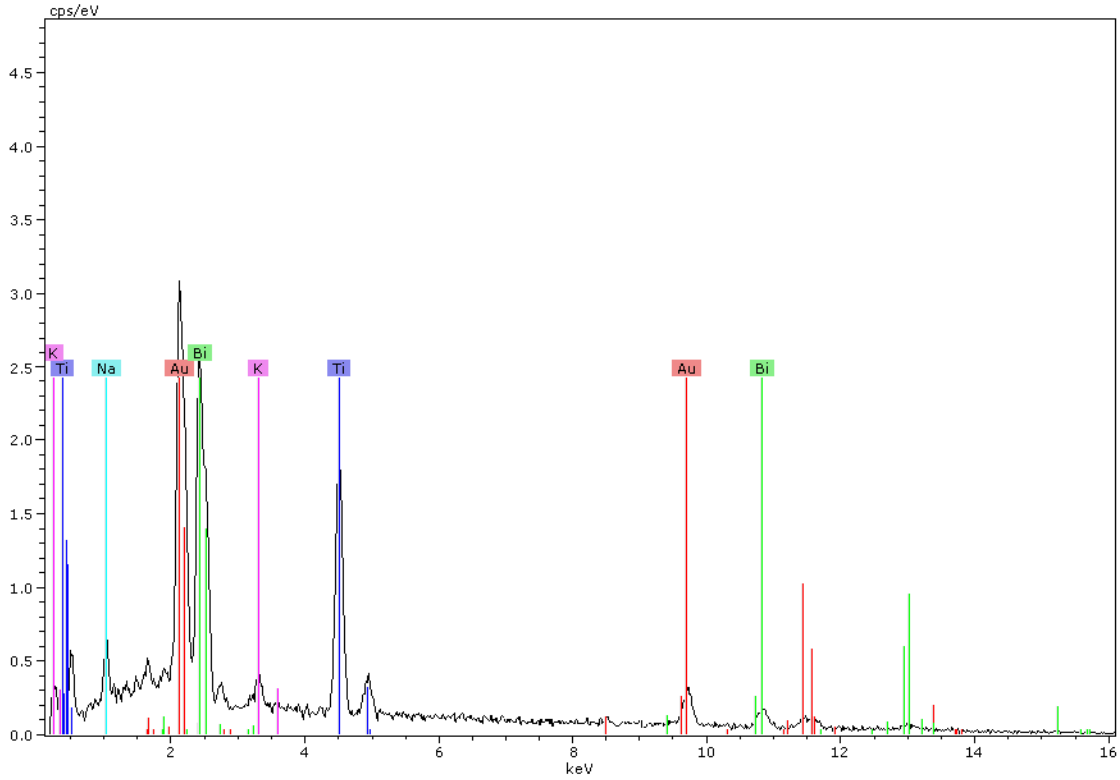
$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ kompozisyonuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Yapının BNT tabanlı seramiklere benzemesi Na, K ve Li iyonlarının yer değiştirmelerinden ve mikro yapıyı etkilememesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 EDX analizi sonucunda elementlerin rastgele seçilen bir bölgede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.7 BNKLT numunesinin SEM analiz sonuçları



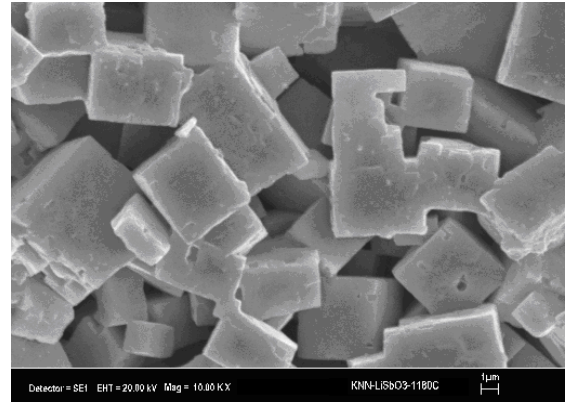
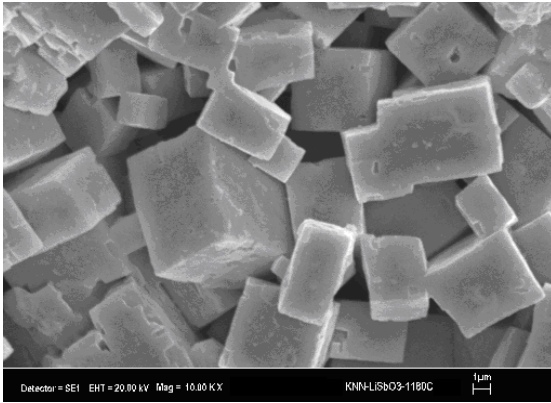
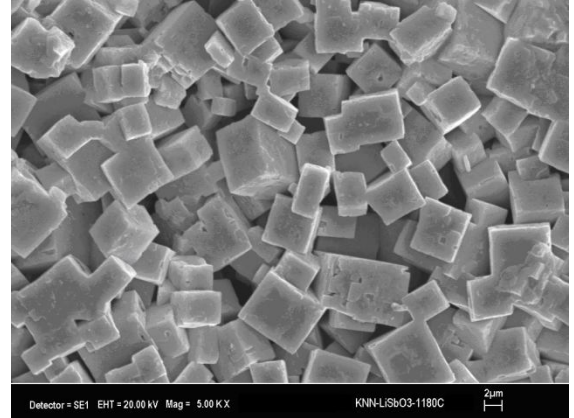
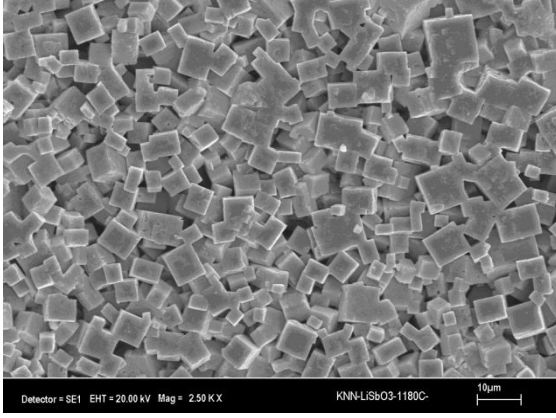
Şekil 4.8 BNKLT numunesinin EDX alan analiz görüntüsü



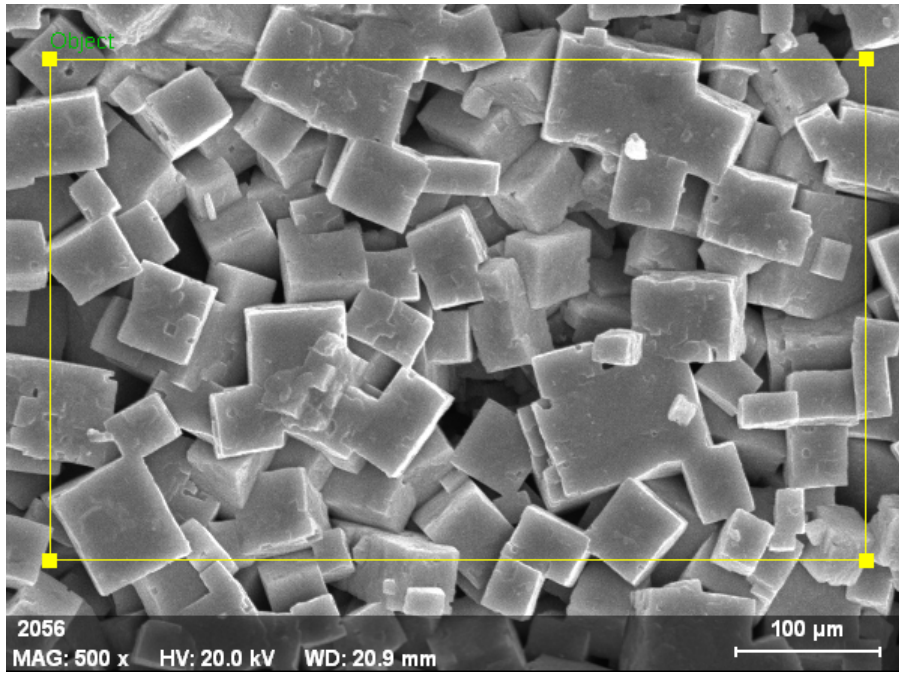
Şekil 4.9 BNKLT numunesinin EDX alan analiz grafiği

4.2.3 ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 - $LiSbO_3$ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları

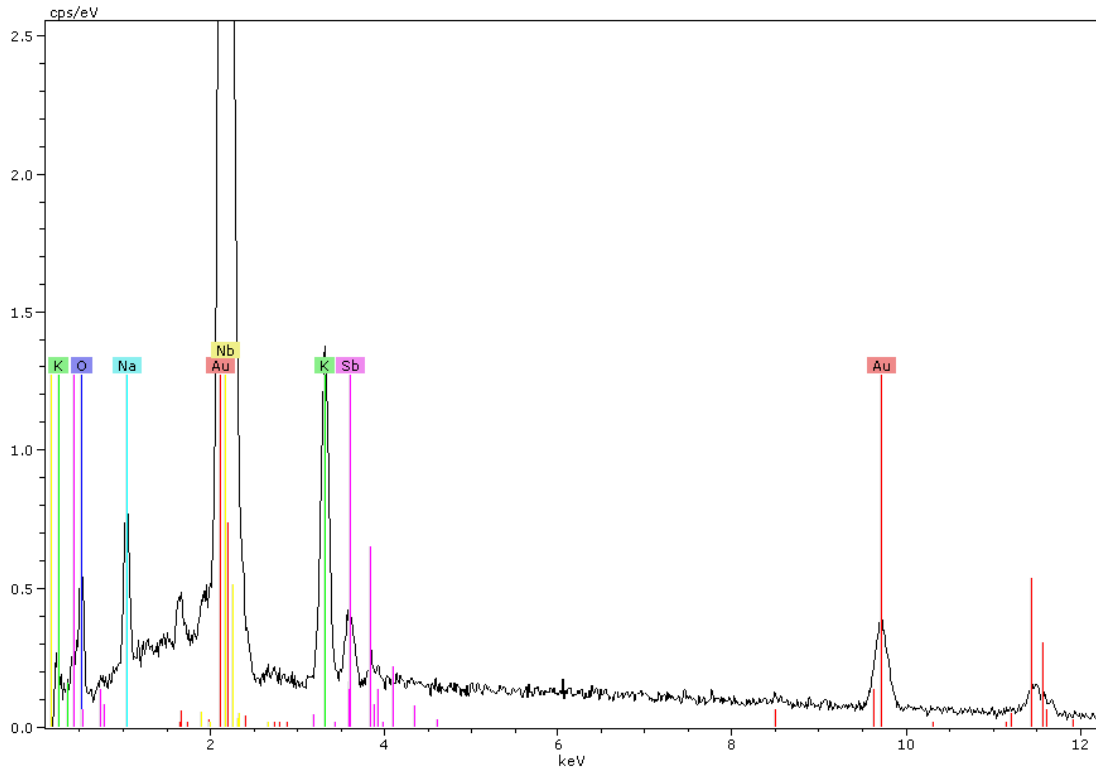
($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 - $LiSbO_3$ kompozisyonuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.10’da verilmiştir. Görüntülerde numunelerin gözenek içerdiği görülmektedir. $LiSbO_3$ katkısı artırılarak morfortrobik faz sınırında olmak kaydıyla sıvı faz oluşumunun artırılması hedeflenmiştir. Buna rağmen istenilen yoğunluk elde edilememiştir. Bu problemle KNN tabanlı seramiklerde sık karşılaşıldığı bilinmektedir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 EDX analizi sonucunda elementlerin rastgele seçilen bir bölgede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.10 KNN-LS numunesinin SEM analiz sonuçları



Şekil 4.11 KNN-LS numunesinin EDX alan analiz görüntüsü



Şekil 4.12 KNN-LS numunesinin EDX alan analiz grafiği

4.3 Numunelerde Ağırlık Kaybı ve Fiziksel Özellikler

4.3.1 Ağırlık Kaybı Bulguları %

Çizelge 4.1 BNKLT, BNT-BT, KNN-LS Numunelerinin % ağırlık kaybı değerleri

	BAĞLAYICI GİDERME SONRASI AĞIRLIK KAYBI %	SİNERLEME SONRASI AĞIRLIK KAYBI %
BNT-BT	5.3	2.528
BNKLT	5.6	2.314
KNN-LS	6.2	2.078

4.3.2 Su Emme Testi Bulguları

Çizelge 4.2 Su emme test sonuçları

Numune	Kuru ağırlık, D	Yaş ağırlık, W	Asılı ağırlık, S	Bulk yoğunluk, B	Görünür Yoğunluk, GY	Kapalı porozite, P	Su emme, SE%
KNN	0.3182	0.3268	0.2447	3.8758	4.3293	0.1048	2.7027
BNT	0.6847	0.6866	0.5636	5.5667	5.6540	0.0154	0.2775
BNKLT	0.4814	0.4844	0.3971	5.5143	5.7106	0.0344	0.6232

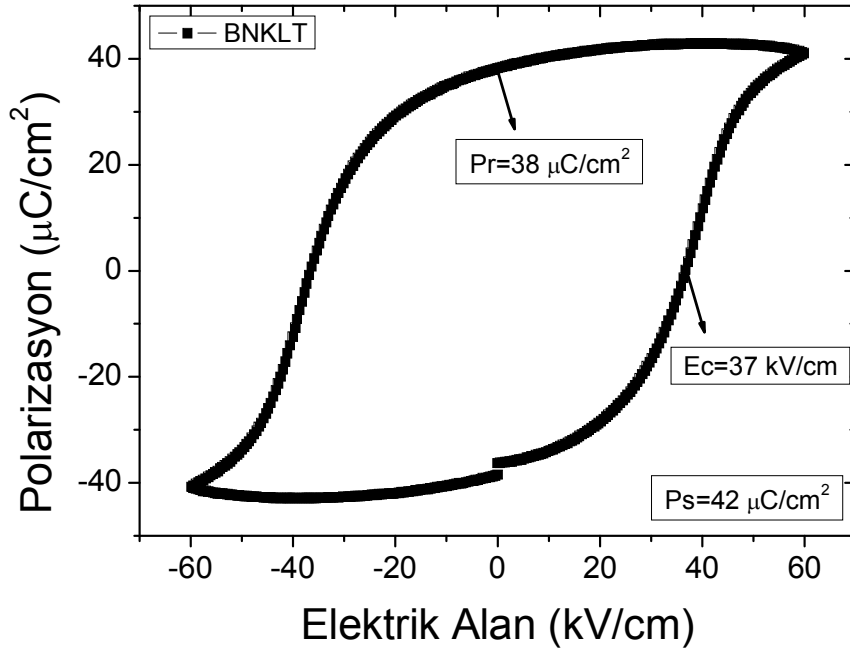
4.4 Piezoelektrik Özellik Analizi Bulguları

4.4.1 Polarizasyon Ölçümleri Bulguları

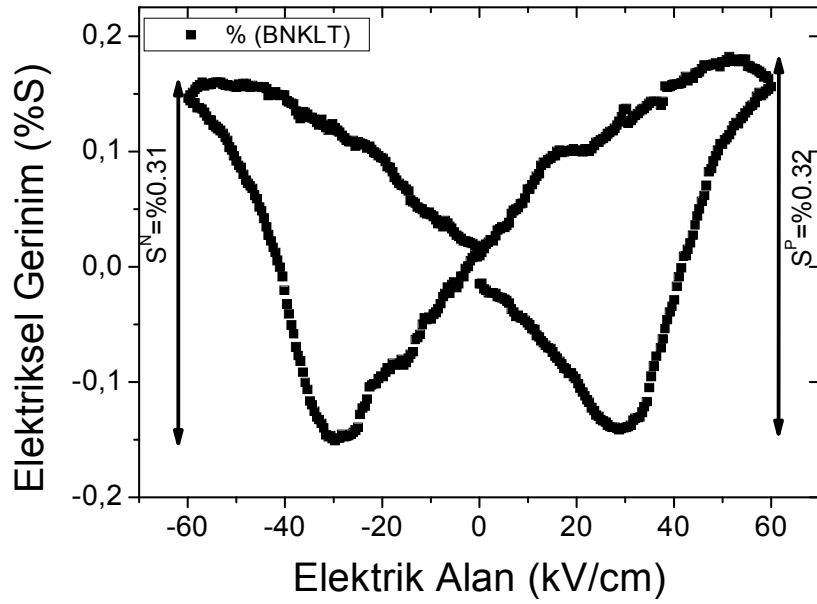
4.4.1.1 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT)

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ kompozisyonu için Polarizasyon-Elektrik alanı (P-E) ve Piezoelektrik şekil değişimi veya gerinim-Elektrik alanı (X-E) eğrileri farklı voltaj değerlerinde Şekil 4.13-14-15-16-17-18’de gösterilmiştir. Burada kurşunsuz piezoelektrik BNKLT için elde edilen *P-E* histeresiz eğrisi (Şekil 4.13) klasik bir piezoelektrik malzeme olan PZT’nin literatürde rapor edilen histeresiz eğrisi (Şekil 2.15) ile kıyaslandığında gerek kalıntı polarizasyon, P_r , gerekse doyum polarizasyonu, P_s , değerlerinin aynı düzeyde olduğu ancak koersif alanın, E_c , biraz daha yüksek olduğu saptanmıştır. Malzemenin elektriksel yük (gerilim) altındaki davranışını iyi analiz edebilmek için düşük voltaj değerlerinden başlanarak kutuplanabilirlik ve piezoelektrik şekil değişimi ölçümleri yapılmıştır. Düşük voltaj değerlerinden başlamanın kalıcı kutuplanma ve numunenin sürekli elektriksel yük altında yorulmasından dolayı negatif etkileri olmuştur. Bu da *P-E* grafiklerinde koersif alanın artmasına neden olur. Çünkü oluşan kalıcı kutuplaşmanın üzerine malzemeyi kutuplayabilmek için daha fazla voltaj uygulanması gerekecektir ve grafikte x eksenini kesen değerleri arttıracaktır.

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ kompozisyonuna ait numunelerde polarizasyonun elektrik alan büyüklüğüne bağlı bir değişken olduğu da görülmektedir. Artan elektrik alanı ile paralel olarak elde edilen polarizasyon değerleri gözlenmiştir. Kalıntı polarizasyon, P_r , değerlerinin elektrik alan, E , ile değişimi grafiği Şekil 4.19’da verilmektedir.

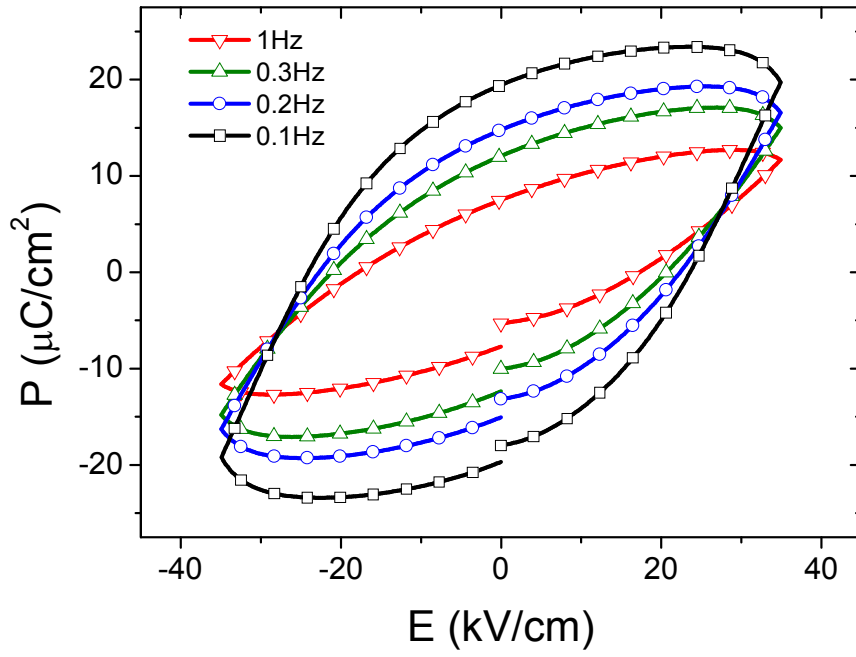


(a)

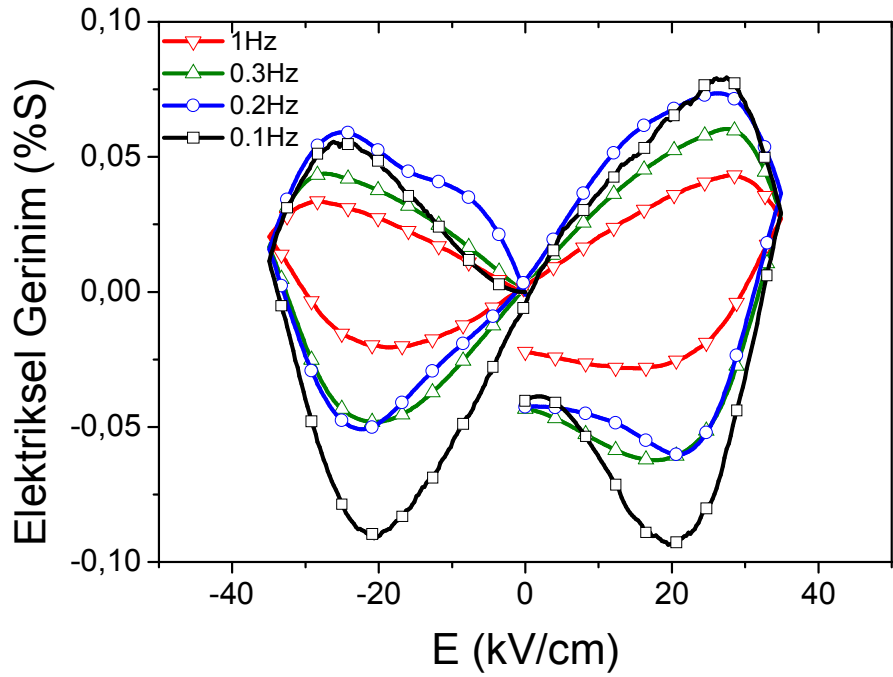


(b)

Şekil 4.13 BNKLT'nin a) Polarizasyon-Elektrik alan (P-E) ve b) Elektriksel gerinim-Elektrik alan (S-E) grafikleri.

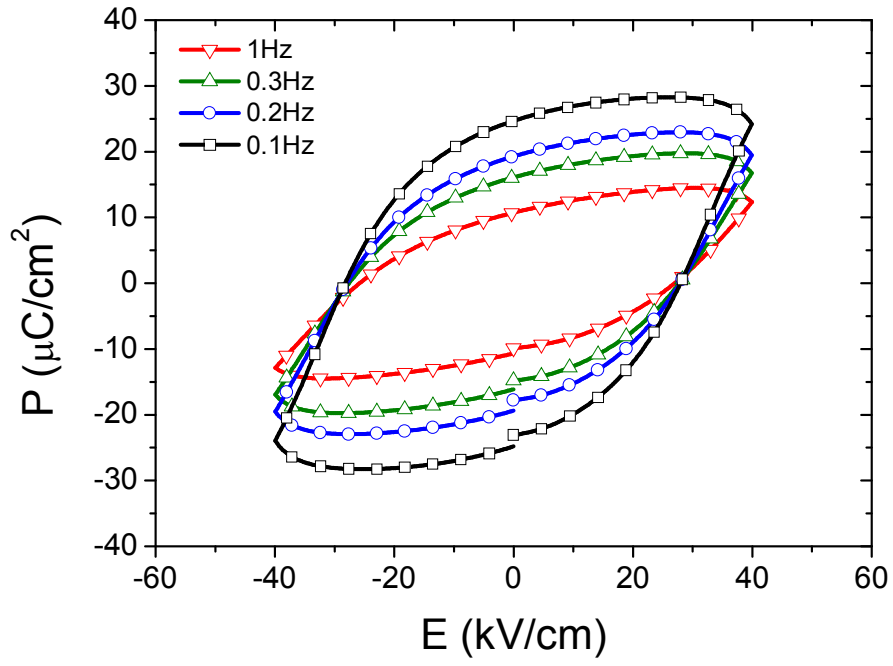


(a)

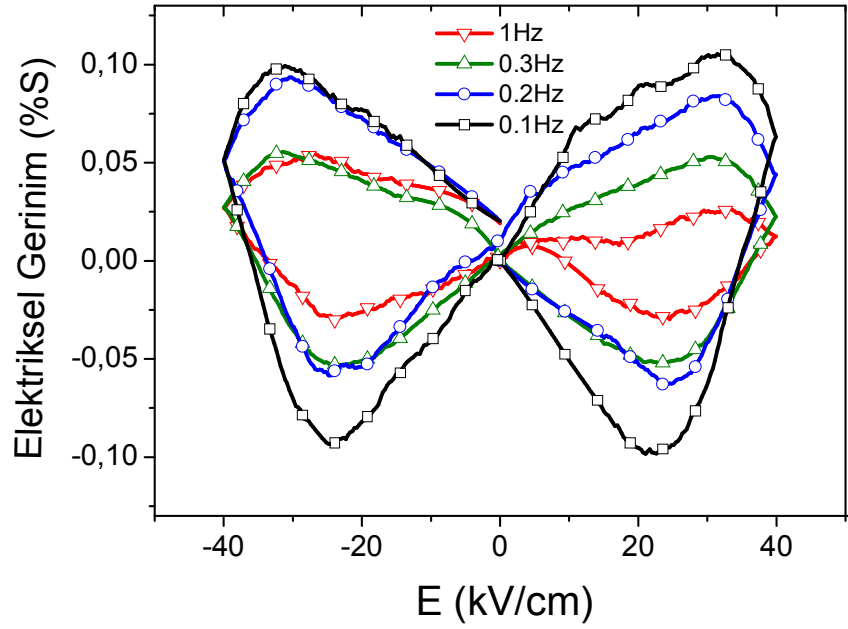


(b)

Şekil 4.14 BNKLT numuneleri için 35 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a)ve X-E(b) histeresiz eğrileri

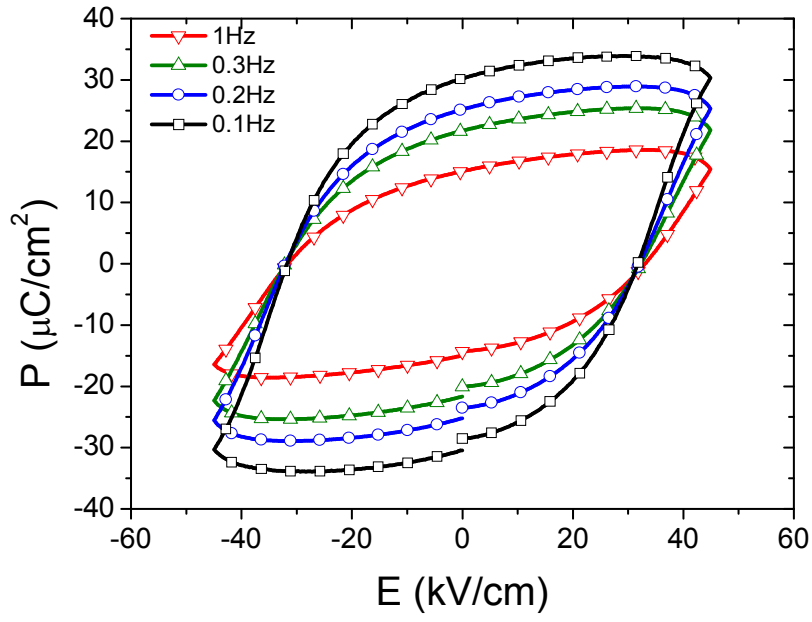


(a)

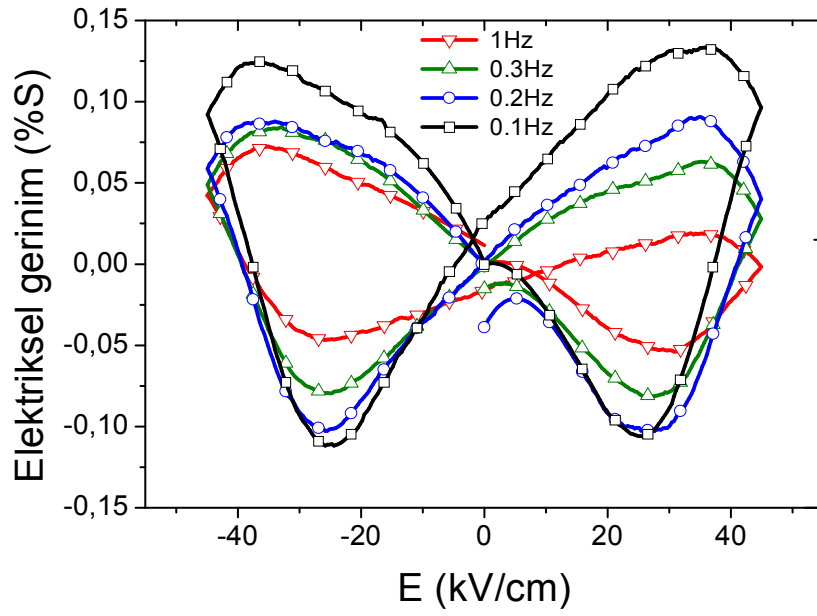


(b)

Şekil 4.15 BNKLT numuneleri için 40 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E (b) histeresiz eğrileri

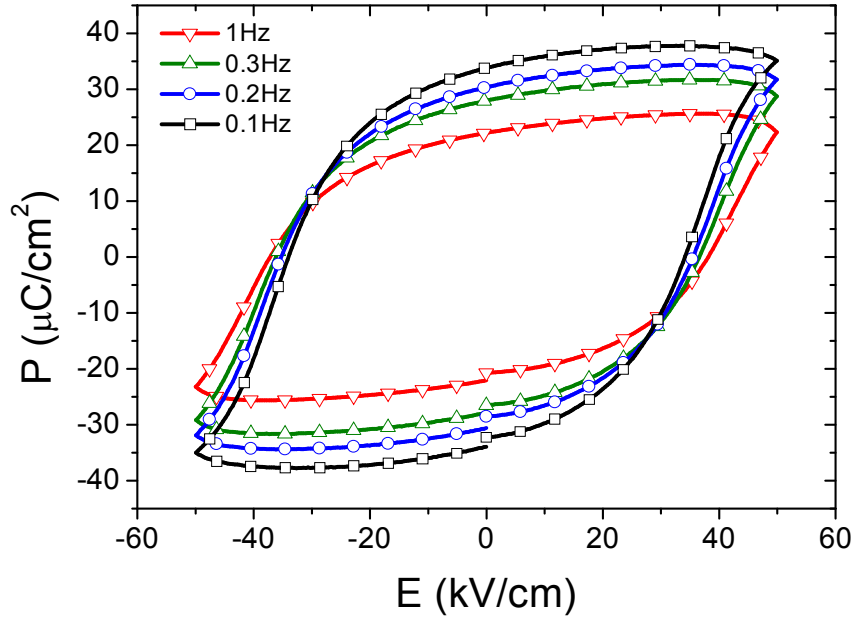


(a)

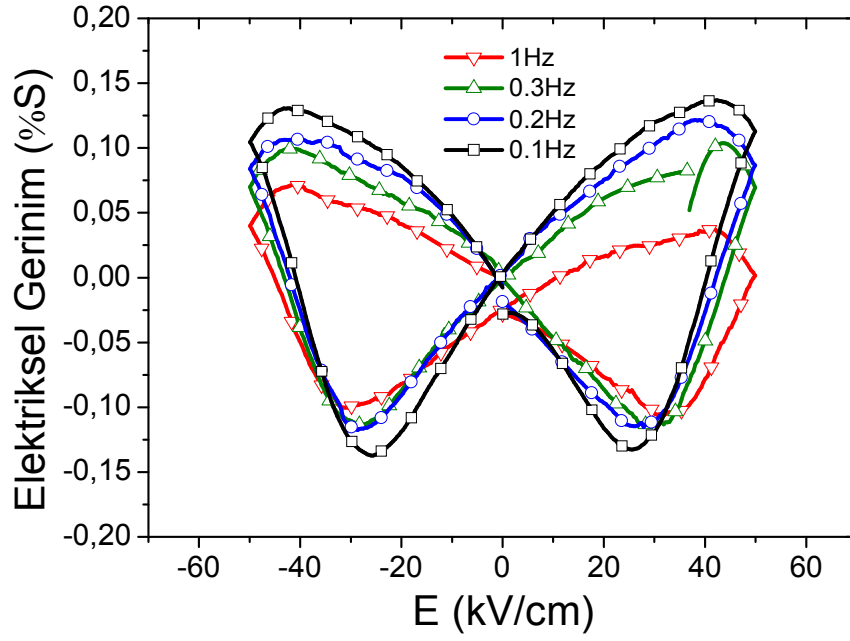


(b)

Şekil 4.16 BNKLT numuneleri için 45 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a)ve X-E (b) histeresiz eğriler

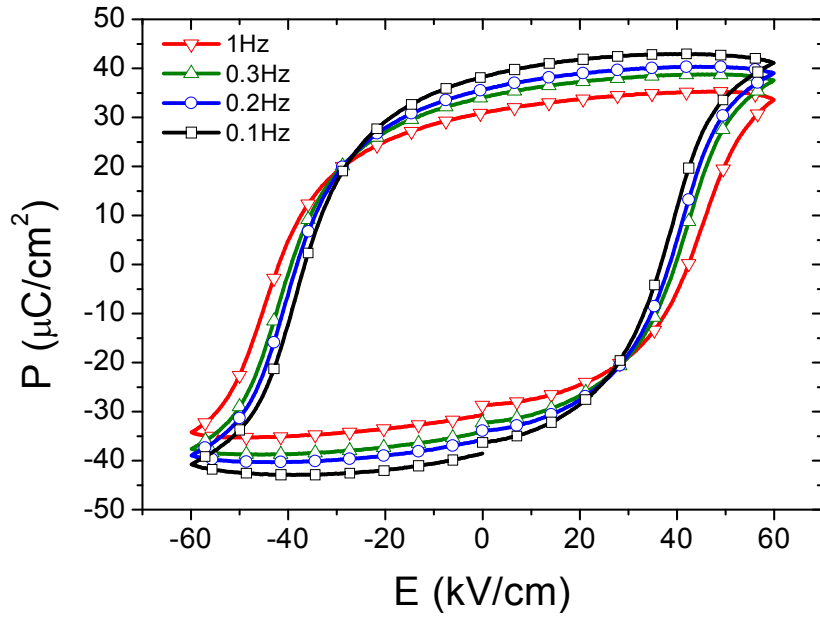


(a)

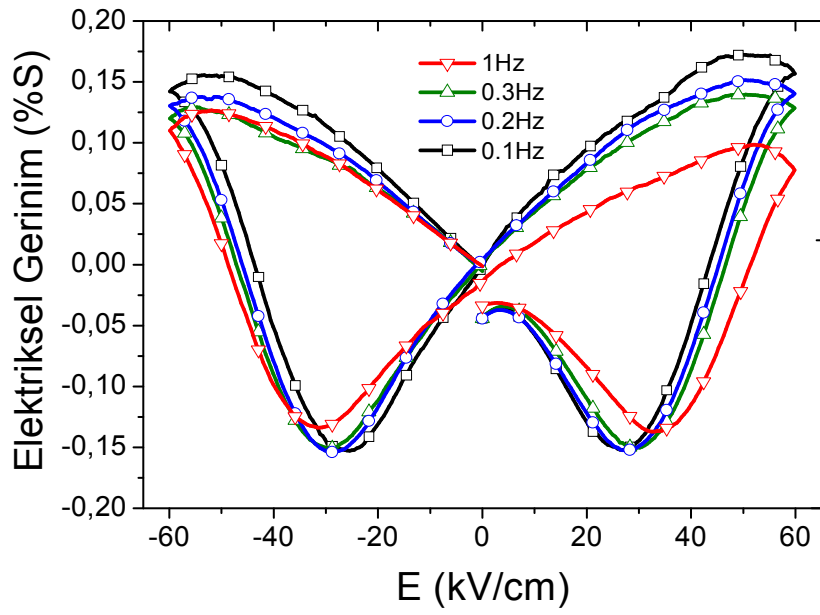


(b)

Şekil 4.17 BNKLT numuneleri için 50 kV/cm elektrik alanında ve farklı frekanslarda P-E (a)ve X-E (b) histeresiz eğrileri

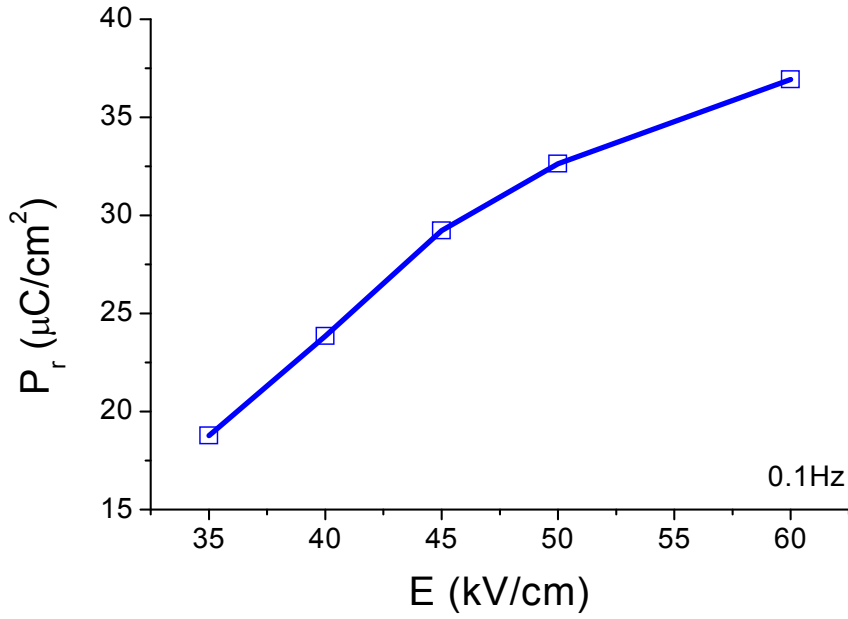


(a)



(b)

Şekil 4.18 BNKLT numuneleri için 60 kV/cm elektrik alanda ve farklı frekanslarda P-E (a) ve X-E (b) histeresiz eğrileri



Şekil 4.19 BNKLT numuneleri için polarizasyonun, P_r , elektrik alanın, E , büyüklüğü ile değişimi.

4.4.1.2 $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)

$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ kompozisyonu için (X-E) eğrileri farklı voltaj değerlerinde Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Malzemenin elektriksel yük altındaki davranışını iyi analiz edebilmek için düşük voltaj değerlerinden başlanarak numunenin şekil değişimi ölçümleri yapılmıştır. (P-E) eğrileri numunelerdeki şekillendirmeden kaynaklandığı varsayılan hatalardan dolayı oluşan çatlaklar nedeniyle elde edilememiştir. Numune uygulanan elektriksel yük altında iletken hale gelmiş ve başarısız olunmuştur. Ancak malzemede piezoelektrik şekil değişimini ifade eden (X-E) eğrileri elde edilebilmiştir (Şekil 4.20).

4.4.1.3 ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 - $LiSbO_3$ (KNN-LS)

($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 - $LiSbO_3$ kompozisyonu için gerek (P-E) ve gerekse (X-E) eğrileri farklı voltaj değerlerinde ölçülmek istenmiş fakat numunelerde düşük yoğunluk ve muhtemelen şekillendirme sırasında oluşan hatalardan kaynaklanan çatlaklar nedeniyle elde edilememiştir. Çok düşük voltaj değerlerinde dahi numune iletken hale gelmektedir ki bu malzemenin yalıtkanlık limiti denilebilecek *dielektrik mukavemetinin* düşük olduğunu gösterir.

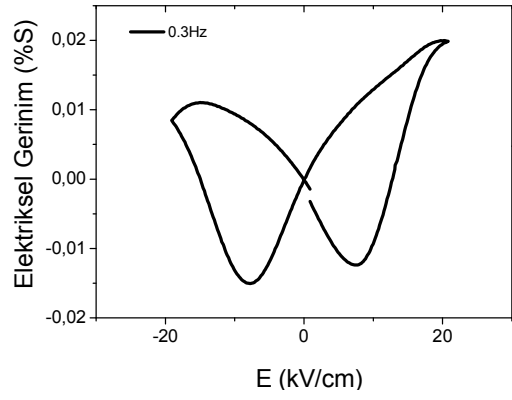
4.4.2 Dielektrik Özellikler ve Piezoelektriklik Sabiti (d_{33}) Bulguları

Üç farklı kompozisyona sahip numuneler için ayrı ayrı bazı temel dielektrik özellikler ve piezoelektrik yük sabiti ölçülmüştür. Elektroseramiklerde ileri düzeyde karakterizasyondan önce ölçülmesi gereken en temel özellikler dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleridir. Elektriksel özelliklerin ölçümü için seçilen, laboratuarda düzgünleştirilmiş yüzeylerine altın iletken kaplama (elektrotlama) uygulanmış numunelerde bu ölçümler oda sıcaklığında bir LCR metre yardımıyla iki ayrı frekansta (100 Hz, 1kHz) ölçülmüştür. Sıcak yağ banyosunda 4000 V DC ile kutuplanan numunelerde d_{33} -metre yardımıyla piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) değerleri de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Bu iki değer (ϵ_r ve $\tan\delta$) numunelerin genel kalitesi hakkında fikir vermektedir. Değişik nedenlerden dolayı sorunlu olan numunelerin diğer ölçüm aşamalarına geçilmeden belirlenmesi son derece önemlidir. Bu özellikleri yetersiz olan numuneler genellikle diğer pek çok elektroseramik özellikler bakımından da istenen düzeyde olmamaktadır. LCR-metre ile doğrudan ölçülen değer kapasitans (C) tır. Dielektrik sabiti hesaplanarak bulunur. Kapasitans ölçüm yapılan numune boyutlarına bağlı bir değerdir. O nedenle malzeme sabiti olarak ölçüt direk ölçülen kapasitans yerine dielektrik sabitidir. Çizelge 4.3’de verilen değerler incelendiğinde dielektrik sabitleri birbirine yakın değerlerdir. Ancak BNKLT seramik numunesinde dielektrik kayıp oranı çok daha düşüktür. Bu olumlu özelliğin piezoelektrik özellik sabiti olan d_{33} değerine (105 pC/N) de yansıdığı görülmektedir ki bu beklenen bir durumdur. Literatürde d_{33} değeri katkısız BNKT için

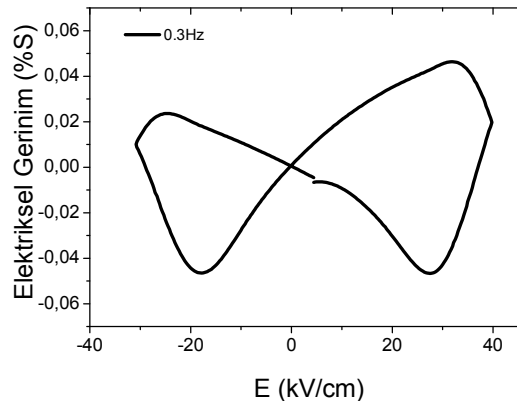
110 pC/N olarak rapor edilmiştir. Li katkısıyla 120 pC/N değerine kadar yükselebileceği ifade edilmiştir (Chen 2009). BNKLT kompozisyonu bu çalışmada ölçülen değer çok üstün olmasa da literatürde rapor edilene yakındır. Ancak polarizasyon özellikleri bakımından çok daha iyi değerler ölçülmüştür. Tüm özellikler kümülatif olarak düşünüldüğünde özellikle kurşun bazlı PZT'ye alternatif olma potansiyeli vardır.

Çizelge 4.3 BNKLT, BNT-BT, KNN-LS Numuneleri için dielektrik ve piezoelektrik özellikler. (C: kapasitans, ϵ_r : dielektrik sabiti, $\tan\delta$: dielektrik kayıp, d_{33} : piezoelektrik yük sabiti)

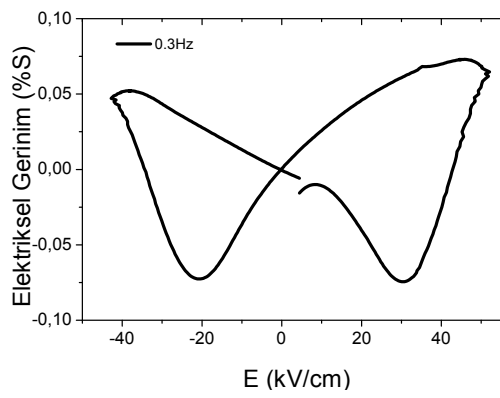
	C (pF) (100 Hz)	C (pF) (1kHz)	ϵ_r (100Hz)	ϵ_r (1kHz)	Tanδ (100Hz)	Tanδ (1kHz)	d33 (pC/N)
BNKLT	322.44	292.07	702.9	636.62	0.0753	0.0773	105
BNT-BT	261.81	240.66	682.55	627.411	0.0835	0.456	63
KNN-LS	586.59	303.83	841.645	435.938	0.5509	0.1109	42



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20 BNT-BT farklı elektrik alan değerleri için X-E histeresiz eğrileri:

a) 20 kV/cm, b) 40 kV/cm, c) 50 kV/cm.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde bu çalışmada üretilen üç farklı sistem arasından en üstün elektriksel özellikleri veren BNKLT’de, ortalama tane boyutu 2 μm ’nin altında iken diğer iki sistemde (KNN-LS ve BNT-BT) 5 μm ’nin üzerinde tane boyutu gözlenmiştir. Elektriksel özelliklerin çok düşük olduğu bu sistemlerde daha büyük heterojen tane boyutları temel teorilerle uyumludur. Genellikle daha ince taneli homojen mikro yapıya sahip olan elektroseramikler daha üstün özelliklere sahiptir. Bunu buradaki gözlemler BNKLT sisteminde ölçülen üstün özelliklerle bir kez daha doğrulamıştır.

2. Elektroseramiklerde özellikleri belirleyen en kritik parametrelerden biri de yoğunluktur. Bu çalışmada sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet yoğunluk prensibine bağlı kalınarak hesaplanmıştır. Üç ayrı sistem için ortalama yoğunluk değerleri KNN-LS, BNT-BT ve BNKLT için sırasıyla 3,88, 5,57, 5,51 g/cm^3 tür. BNKLT ve BNT-BT numunelerinde ölçülen değerler yaklaşık olarak 5,5 g/cm^3 değerinin üzerindedir.

3. KNN-LS kompozisyonunda ise KNN bazlı kompozisyonun genelinde rastlanan yoğunluk problemiyle karşılaşmıştır. Bulk yoğunluk 3,88 gr/cm^3 ortalama değeri hesaplanmıştır. Bu nedenden dolayı numunedeki poroz yapı varlığı yüksek elektrik alanın etkisiyle ayrışan yüklerin muhtemelen numunenin tane sınırlarına yayılması nedeni ile kutuplama başarısız olmuş, histeresiz eğrileri elde edilememiştir.

4. BNKLT kompozisyonuna ait P-E ve X-E histeresiz eğrilerinde görüldüğü üzere en yüksek polarizasyon değeri 40 $\mu\text{C/cm}^2$ ve şekil değişimi değeri ise 2,5-3 micron civarındadır. Simetrik görünüm numunenin birbirine zıt her iki yönde de yer değiştirdiğini göstermektedir.

5. Yapılan P-E ve X-E histeresiz ölçümlerinden elde edilen sonuçlar nispeten düşük elektrik alan etkisinde numunelerin polarizasyon ve elektriksel etki sonucu oluşan şekil değişimi miktarının iki kutuplu (bipolar) elektriksel alan frekansıyla önemli

ölçüde değiştiğini göstermektedir. En yüksek elektrik alan uygulandığında ise frekansın ölçülen özelliklere etkisi minimum olmaktadır. Bu olay dipol yönlenmesine bağlı polarizasyon kinetiği ile açıklanabilir. Daha güçlü elektrik alan dipolleri daha etkin ve hızlı bir şekilde yönlendirmektedir. Sonuç olarak en üstün özellikler en düşük frekans ve en yüksek elektrik alan etkisinde ölçülmüştür.

6. Bu çalışmanın temel amacı en başta 1950'lerden bu yana elektronik endüstrisinin en yaygın kullanılan piezo/ferroelektrik malzemesi olan ancak son yıllarda artan çevre bilincine paralel olarak insana ve çevreye zararlı toksik kurşunun tüm üretim proseslerinden çıkarılmasını zorunlu kılan yasal düzenlemeler nedeniyle PZT seramiklerin yerini alabilecek malzeme geliştirmek olarak belirlenmişti. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar polarizasyon değerinin ($40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), PZT'nin üzerinde olduğunu ortaya koymuştur. Bu BNKLT sisteminin PZT'ye alternatif çevre dostu bir piezoelektrik malzeme olabileceğini ortaya koyar.

7. BNKLT sisteminin PZT'ye alternatif olma potansiyelinden dolayı tüm yönleri ile karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada en temel malzeme özellikleri ölçülmüştür.

8. BNKLT sisteminin göstermiş olduğu elektriksel özellikler ile PZT sisteminin yerini alabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

9. BNKLT sisteminde KNN-LS ve BNT-BT sistemlerine oranla yoğunluk problemi çok daha az yaşanmaktadır.

10. KNN-LS sisteminde yoğunluk büyük problem oluşturmaktadır. Dolayısı ile hem mekanik hem elektriksel özellikler diğer sistemlere nazaran düşüktür.

11. Kurşunsuz sistemlerin kurşunlu sistemler gibi toksik olmayışı bu malzemelerin güvenle kullanımının önünü açmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ahtee, M.; Glazer, A.M. 1976, "Lattice-parameters and Tilted Octahedra in Sodium-Potassium Niobate Solid-solutions", *Acta Crystallogr. A* 32, 434-446.
- Aparna, M.; Rachavender, M.; Prasad, G.; Kumar, G.S. 2006, 'Electromechanical Characterization of Lanthanum-Doped Sodium Bismuth Titanate Ceramics" *Mod. Phys. Lett. B* 20, 475-480.
- Bernard J., BenWan A., Rojac T., Holc J., Mali W. B., and Kosec M., 2008 "Low-Temperature Sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [7] 2409–2411
- Cady, W.G., 1946, "Piezoelectricity" McGrawHill, New York.
- Carazo A.V. 2000, " Novel Piezoelectric Transducers for High Voltage Measurements" Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona 29-48.
- Chen P., Chen-Chia C., Tseung-Yuen T., and Haydn H. D. C., 2009 " Impedance Spectroscopic Study on Li-Doped BNKT Piezoelectric Ceramics" *Ferroelectrics*, 381:100–104
- Chenggang X.; Dunmin L.; Kwok K.W. 2008, "Structure, Electrical Properties and Depolarization Temperature of BNT-BT Lead Free Piezoelectric Ceramics". *Science Direkt Letters* , 934-940.
- Cross L.E., 1993 *Ferroelectric Ceramics-Tutorial Reviews, Theory, Processing and Applications*
- Curie, J., and Curie, P., 1880, "Development Par Compression De L'Electricite Polaire Dans Les Cristaux Hemiedres A Faces Inclinees", *Bulletin de la Societe Mineralogique de France*, 3, 90-93,.
- Elena Aksel and Jacob L. Jones, 2010, "Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators", *Sensors*, 10, 1935-1954
- Ergun C., Yılmaz Ş., Özdemir E., Gül Ö., Kalenderli Ö., 2006, "Piezoelektrik Malzemeler ve Uygulama Alanları", Denizli Uluslar arası Malzeme Konferansı, Pamukkale, Türkiye
- Friend, C., 1996, "Smart Materials: The Emerging Technology, *Materials World*", 4. 16-18.

- Gahdhi, M.V. and Thompson, B.S., 1992, "Smart Materials and Structures", Chapman & Hall, New York.
- Guo, Y.P.; Kakimoto, K.; Ohsato, H. 2004, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃-LiNbO₃ Ceramics". Appl. Phys. Lett. 85, 4121-4123.
- Guo, Y.P.; Kakimoto, K.; Ohsato, H., 2005, "(Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃-LiTaO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics". Materials Letters 59, 241-244.
- Hiruma, Y.; Nagata, H.; Takenaka, T. 2009, "Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics". J. Appl. Phys. 105,
- Hollenstein, E.; Davis, M.; Damjanovic, D.; Setter, N. 2005, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-modified (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃ Ceramics". Appl. Phys. Lett. 87.
- IEEE Standard 176-1978, Standard on Piezoelectricity
- Isupov, V.A.; Kruzina, T.V. 1983, "Some Physical-properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ferroelectric". Izv. Akad. Nauk Sssr Fiz. 47, 616-618.
- Jaeger R. E. And Egerton L., 1962 "Hot Pressing of Potassium–Sodium Niobates", J. Am. Ceram. Soc., 45 [5] 209–13
- Jaffe, B.; Cook, W.R.; Jaffe, H. 1971, "Piezoelectric Ceramics".; R.A.N. Publishers: Marietta, OH, USA, 317.
- Jona F. And Shirane G. 1962, "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, Oxford.
- Jones, G.O.; Thomas, P.A. 2002, "Investigation of The Structure and Phase Transitions in The Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃". Acta Crystallogr. B-Struct. Sci. 58, 168-178.
- Kantha, P., 2009 Curr. Appl. Phys. 9, 460–466.
- Kao K. C., 2004 "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes" Elsevier, Inc.
- Li, J.F.; Wang, K.; Zhang, B.P.; Zhang, L.M. 2006, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering". J. Amer. Ceram. Soc. 89, 706-709.
- Li, Y.M., 2007 Ceram. Int. 33, 95–99.
- Lines M.E. and Glass A.M. 1977, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford .

- Maeder, M.D.; Damjanovic, D.; Setter, N. 2004, "Lead free piezoelectric materials". J. Electroceram., 13, 385-392.,
- Megaw H.D. 1957, "Ferroelectricity in Crystals", Methuen and Co., London.
- Nye J.F. 1957, "Physical Properties of Crystals", Oxford University Press, Oxford.
- Ogawa T., Nakamura K.; 2001, "Bipolar Pulse Poling and Space Charge Field in Lead Zirconate Titanate Ceramics", Journal of the European Ceramic Society 21, 1391-1394.
- Onaran K., 1993, "Malzeme bilimi" ,Bilim Teknik Yayınevi, Eskişehir.
- Ozgul M., 1998, "Electrochemical Phenomena in Piezoelectric Ceramics Leading to Polarization Fatigue", M.Sc. thesis at Pennsylvania State University.
- Ozgul M., 2003, "Polarization Switching and Fatigue Anisotropy in Relaxor-Lead Titanate Ferroelectric Single Crystals", Ph.D. thesis at Pennsylvania State University.
- Richerson D. W., 2006 "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design" 3rd edition, Taylor & Francis
- Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T., Nakamura, M. 2004, "Lead-free piezoceramics. Nature" 432, 84-87.
- Sakata, K.; Masuda, Y. 1974, "Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃-SrTiO₃ Solid-solution Ceramics". Ferroelectrics, 7, 347-349.
- Saxena, K., 2010, "Synthesis and characterization of lead free NBT-BT Ceramic" Thesis at the National Institute of Technology, Rourkela, p.12.
- Setter N.; Waser R.; 2000, "Elektroceramic Materials", 151 -178.
- Shrout T.R. ;Zhang S.J. 2007, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?" , Journal of Electroceramics 19,113-126.
- Smolenskii, G.A.; Isupov, V.A.; Agranovskaya, A.I.; Krainik, N.N. 1961, "New Ferroelectrics of Complex Composition". IV. Sov. Phys.-Solid State, 2, 2651-2654.
- Suchanicz, J.; Ptak, W.S. 1990, "On the phase-transition in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃". Ferroelectrics Lett. Sect. 12 ,71-78.

- Suchanicz, J.; Jezowski, A.; Poprawski, R. 1998, "Low-temperature Thermal and Dielectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ". *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* 169, 209-215.
- Suchanicz, J.; Kwapulinski, J. 1995, "X-ray Diffraction Study of The Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ". *Ferroelectrics*, 165, 249-253.
- Tressler, J. F., Alkoy, S., Newham, R. E., 1995, "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials", *Journal of Electroceramics* 2:4, 277-272.
- Tu, C.S.; Siny, I.G.; Schmidt, V.H. 1994, "Sequence of Dielectric Anomalies and High-Temperature Relaxation Behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ". *Phys. Rev. B* 49, 11550-11559.
- Uchino K., Giniewicz J. R., 2003, "Micromechatronics" Marcel Dekker, Inc.
- Valasek J. 1921, *Phys.Rev.* 17, 475.
- Xiao, D.Q.; Lin, D.M.; Zhu, J.G.; Yu, P. 2008, "Studies on New Systems of BNT-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics". *J. Electroceram.* 21, 34-38.
- Xu Y., 1991, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland Elsevier Sci.Publ., Amsterdam.
- Xu, C.G., 2008, *Solid State Sci.* 10, 934-940.
- Yang, Z., 2009, "Structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of Alloys and Compounds* 480, 246-253.
- Zang, G.Z.; Wang, J.F.; Chen, H C.; Su, W.B.; Wang, C.M.; Qi, P.; Ming, B.Q.; Du, J.; Zheng, L.M. 2006, "Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ Lead-free Piezoceramics". *Appl. Phys. Lett.* 88.
- Zang S.; Xai R.; Shrout T.R.; Zang G.; Wang J. 2007, "Characterization of Lead-free KNN-LS" Piezoceramic. 675-679.
- Zheng H., Reaney I. M., and Lee W. E.; 2002, "Effects of Octahedral Tilting on the Piezoelectric Properties of Strontium/Barium/Niobium-Doped Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** 2337-44.

İnternet Kaynakları

1. http://www.ceramicindustry.com/ci/cda/articleinformation/features/bnp__features__item/0,61633,00+en-uss_01dbc.html
2. <http://www.cnnturk.com/2009/bilim.teknoloji/teknoloji/01/09/sac.telinden.ince.malzemeyle.elektrik.urettiler/508222.0/index.html>
3. www.bdtic.com/Ramtron/FRAM/index.html
4. http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html
5. www.physikinstrumente.com (Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. Germany, Aralık 2006, Piezo- Tutorial, Germany)
6. <http://www.piezokinetics.com> (Piezo Kinetics Inc., Ocak 2007, PKI Catalog, USA)
7. [http:// www. morganelectroceramics.com](http://www.morganelectroceramics.com) (Morgan Electro Ceramics, Ocak 2007, Piezo Ceramics Tutorial, USA)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serhat TIKIZ

Doğum Yeri : Eskişehir

Doğum Tarihi : 29.09.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Yunusemre Süper Lisesi-2002

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Fen/Edebiyat Fakültesi-Fizik

Bölümü- 2007

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü-Seramik

Mühendisliği A.B.D.-2010

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Afyon Kocatepe Üniversitesi-2009

Yayınları (SCI ve diğer)

-M. Ozgul, S. Tikiz, S. Troler-McKinstry, and C.A. Randall, Alternative Strategies To Control Electrical Fatigue in Piezoelectric Ceramics, Proceedings of SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, 12-14 October 2009, Eskişehir.p.1189.

Diğer konular