

**KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERDE ELEKTRİKSEL YAŞLANMA**

Birkız Dilek KARGI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSİLİĞİ
ANABİLİM DALI
Ekim-2012

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE ELEKRİKSEL YAŞLANMA

Birkız Dilek KARGI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ekim-2012

TEZ ONAY SAYFASI

Birkız Dilek KARGI tarafından hazırlanan “**Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Elektriksel Yaşlanma**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca **14/09/2012** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Metin ÖZGÜL

Başkan : Doç.Dr. Hüseyin Ali YALIM

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,

Üye : Yrd.Doç.Dr. Uğur FİDAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

Gün/Ay/Yıl

İmza

Ad ve Soyadı

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Tarihçe	4
2.2 Teorik Bilgi	7
2.2.1 Ferroelektrik Özellik ve Polarizasyon	7
2.2.2 Piezoelektrik Özellik.....	8
2.2.3 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon.....	9
2.2.3.1 Polarizasyon (Kutuplama)	9
2.2.3.2 Piezoelektrik Sabiti.....	14
2.2.4 Piezoelektrik seramiklerin kararlılığı.....	15
2.3 Piezoelektrik Seramik Malzemeler	18
2.3.1. BaTiO ₃ (BT)	19
2.3.2 PbZrTiO ₃ (PZT)	22
2.4 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanıldığı Yerler/Uygulama Alanları.....	25
2.4.1 Sensörler.....	25
2.4.2 Üreteçler	26
2.4.3 Aktuatörler	26
2.4.4 Transdüserler	27
2.5 Kurşunsuz Piezoelektrik Sistemler	28
2.5.1 Sodyum Bizmut Titanat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler (Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃).....	28

2.5.2 Sodyum Potasyum Niyobat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$)	30
3. MATERYAL VE METOD	34
3.1 Deney Programı	34
3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	38
3.2.1 Kimyasal Tozlar	38
3.2.1.1 Antimuan (III) Oksit (Sb_2O_3)	38
3.2.1.2 Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3)	38
3.2.1.3 Lityum Karbonat (Li_2O_3)	38
3.2.1.4 Niyobyum (V) Oksit (Nb_2O_5)	38
3.2.1.5 Potasyum Karbonat (K_2CO_3)	39
3.2.1.6 Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	39
3.2.1.7 Titanyum (IV) Oksit (TiO_2)	39
3.2.1.8 Bakır Oksit	39
3.2.1.9 Polivinilalkol (PVA)	40
3.2.1.10 Aseton (CH_3COCH_3)	40
3.2.1.11 Etanol (CH_3CH_2OH)	40
3.3 Numune Hazırlama	40
3.3.1 Toz Hazırlama	40
3.3.1.1 Ateş Zaiyatının Hesaplanması	40
3.3.1.2 Öğütme	41
3.3.1.3 Kalsinasyon	41
3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi	44
3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma	45
3.3.4 Sinterleme	46
3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması	47
3.4 Numunelere Uygulanan Testler	47
3.4.1 Mineralojik (Faz) analiz (X-Işını Kırınımı, XRD)	47
3.4.2 Mikro Yapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Analizi	48
3.4.3 Su Emme Testi	49

3.4.3.1 Bulk Yoğunluğu	49
3.4.3.2 Görünür Yoğunluk.....	50
3.4.3.3 Görünür Porozite	50
3.4.3.4 Su Emme Değerleri	50
3.4.4 Piezoelektrik Özelliklerin Ölçümü	51
3.4.4.1 Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d33) Ölçümleri	51
3.4.4.2 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümleri	51
4. BULGULAR.....	52
4.1 Mineralojik (Faz) analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları.....	52
4.1.1 0.948(K0.5 Na0.5) NbO3 - 0.052LiSbO3 Kompozisyonunun XRD Analizi Sonuçları	52
4.1.2 Bi0.5 (Na0.75 K0.20 Li0.05)0.5TiO3 Kompozisyonun XRD Sonuçları.....	53
4.1.3 0.948(K0.5 Na0.5) NbO3 - 0.052LiSbO3 +%1mol Cu Kompozisyonun XRD Sonuçları	54
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları.....	55
4.2.1 (K0.5 Na0.5) NbO3 - LiSbO3 Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları ...	55
4.2.2 Bi0.5 (Na0.75 K0.20 Li0.05)0.5TiO3 Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları	58
4.2.3. 0.948(K0.5 Na0.5) NbO3 - 0.052LiSbO3 +%1mol Cu Kompozisyonun SEM Analizi Bulguları	61
4.3 Numunelerde Ağırlık Kaybı ve Fiziksel Özellikler	62
4.3.1 Ağırlık Kaybı Bulguları %	62
4.3.2 Su Emme Testi Bulguları	62
4.4 Piezoelektrik Özellik Analizi Bulguları	62
4.4.1 Dielektrik Özellikler ve Piezoelektriklik Sabiti (d33) Bulguları.....	62
4.4.2 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümü Bulguları	64
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	69
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	71
ÖZGEÇMİŞ	76

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURŞUNSUZ PİEZOLEKTRİK SERAMİKLERDE ELEKTRİKSEL YAŞLANMA

Birkız Dilek KARGI

Afyon Kocatepe Üniversitesi,

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Metin ÖZGÜL

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) ve modifikasyonları uzun yıllardır kullanılan ve oldukça iyi elektriksel özelliklerinden dolayı tercih edilen piezoelektrik seramiklerdir. Ancak kurşunun (Pb) zehirleyici etkisinden dolayı PZT üretimi ve kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Bu nedenle kurşunsuz ancak özellikleri PZT ile eşdeğer malzemeler arayışına girilmiştir. Bu çalışmada perovskit kristal yapılı kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin yüksek saflıktaki oksit tozlardan $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3$ (KNN-LS) ve %1 mol Cu katkılı KNN-LS-Cu ($0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3+\%1$ mol Cu) katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır ilavesinin KNN esaslı seramiklerde karşılaşılan densifikasyon sorununa sinterleme sırasında sıvı faz oluşumu sayesinde çözüm olabileceği ve buna bağlı olarak fiziksel ve elektriksel özelliklerin geliştirileceği düşünülmüştür. Faz yapısı X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle kontrol edilen perovskit yapılı tozlardan soğuk izostatik presleme (CIP) ile disk şekilli numuneler elde edilmiştir. Bileşime göre 1040-1200°C aralığında sinterlenen numunelerin yüzeyi altın (Au) kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemiyle yapılan numunelerde elektrotlama işlemini takiben oda sıcaklığında dielektrik özellik ölçümleri LCR-metre ile yapılmıştır. Ayrıca yüksek voltaj güç kaynağı yardımıyla sıcak yağ banyosunda 110°C'ye ısıtılan numuneler 3-5 kV arasında değişen farklı DC gerilim etkisinde kutuplama işleminden geçmiştir. Kutuplama sonrası bir d_{33} -metre yardımıyla piezoelektrik yük sabiti ölçülmüştür. Kutuplama işlemiyle elde edilen üstün özelliklerin kararlı olması da bu malzemelerin uygulamaları için kritik bir

önem taşımaktadır. Çünkü kullanılan elektronik parçalarda kararlılık oldukça önemlidir. Piezoelektrik malzemelerde zamanla oda sıcaklığında depolarizasyona bağlı olarak özelliklerde düşme görülmekte ve bu düşüş ısınmaya bağlı sıcaklık artışıyla daha da artmaktadır. Bu bakımdan bu çalışmada üretilen kurşunsuz sistemlerde depolarizasyon ya da “yaşlanma” davranışı da incelenmiştir. Kutuplanan numunelerin piezoelektrik ve dielektrik özellik ölçümleri (10^5 saniyeye kadar) belirli zaman aralıklarında yapılmış bu şekilde zamana bağlı olarak oluşan depolarizasyon davranışı incelenmiştir. KNN esaslı seramiklerde yoğunlaşma problemine rağmen piezoelektrik özellikler (d_{33}) BNKLT’den daha iyidir. Cu katksının KNN-LS bileşimindeki seramiklerde hem dielektrik hem de piezoelektrik özelliklerde önemli ölçüde artış sağladığı görülmüştür. Yaşlanma davranışı bakımından da KNN esaslı seramikler daha iyi bir performans göstermiştir.

2012,xii+76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz Piezoelektrik, Piezoelektrik Sabiti, Dielektrik sabiti, Depolarizasyon, Yaşlanma

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ELECTRICAL DEPOLARIZATION IN LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMICS

Birk1z Dilek KARGI

Afyon Kocatepe University,

Institute for the Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science And Engineering

Supervisor: Asst.Prof.Dr. Metin ÖZGÜL

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) based ceramics have been the most commonly known and used piezoelectric materials providing the best piezoelectric properties. However due to the toxicity of lead (Pb) content, synthesis and use of PZT ceramics were started to be regulated in many countries for environmental concerns. For this reason piezoelectric materials research started to focus on finding alternatives to lead-based systems in recent years. Perovskite type lead-free piezoelectric Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.20}Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ (BNKLT), 0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.052LiSbO₃(KNN-LS), and 0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.052LiSbO₃+%1 mol Cu (KNN-LS-Cu) ceramics were synthesized by solid state method using high purity oxide powders in this study. Cu doping is anticipated to improve sintering behavior of KNN based ceramics as a result of liquid phase formation. This would provide a solution to densification problems and thus improve physical and electrical properties. Following perovskite phase verification by X-ray diffraction (XRD) method, cold isostatic pressing was used to obtain disc shaped samples. Samples sintered at the range of 1150-1200°C depending on the composition were then sputter coated with gold (Au) and microstructural analyses were made in a scanning electron microscope (SEM). After the density measurements by Archimedes method, room temperature dielectric properties were measured by LCR-meter in gold electroded samples. For the piezoelectric measurements samples were also poled in a hot (110°C) silicon oil bath by applying DC from 3 to 5 kV. Piezoelectric charge coefficient (d₃₃) values were determined by a d₃₃-meter in samples after poling. It is critical for many applications that the obtained piezoelectric properties should be

retained after the poling process. This is important for the stability of electronic devices. However it is well known that due to depolarization processes piezoelectric properties degrade in time following the poling at room temperature. This effect can be called “aging” and more pronounced when the materials heat up. Room temperature depolarization or aging behavior were also studied in lead free piezoelectric samples produced in this research. After the poling change in time was monitored both in dielectric and piezoelectric properties up to 10^5 second. The obtained results show that KNN-LS and Cu doped KNN-LS ceramics exhibits higher piezoelectric properties in comparison to BNKLT based ceramics. Eventhough no improvement in densification is achieved, dielectric constant and piezoelectric coefficient vales remarkably increased in KNN-LS ceramics when doped with 1 % Cu. Aging of piezoelectric properties were also much less in KNN based ceramics.

2012,xii+76 pages

Keywords: Lead-Free Piezoelectric, Piezoelectric coefficient, Dielectric constant, Depolarization, Aging

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca bilgilerinden faylanadığım ayrıca tecrubelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL'e, ve değerli arkadaşım Serhat TIKIZ'a, göstermiş oldukları büyük sabır ve maddi manevi katkılarıyla beni asla yalnız bırakmayan aileme, her zaman yanımda olan sonsuz sabrıyla desteğini hiç esirgemeyen M Erdem SERT'e ve çalışmalarım sırasında yardımcı olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

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 ($\mu\text{C/cm}^2$)

$P_{\max}$: 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

KISALTMALAR

PZT: Kurşun -zirkonat-titanat ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$)

PTC: Pozitif Sıcaklık Sabitli

VDF: Vinilidin florür

PVA: Polivinil Alkol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Histeresiz Döngüsü	8
Şekil 2.2 Perovskite baryum titanatın kristal yapısı	10
Şekil 2.3 Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi.....	11
Şekil 2.4 PZT'nin dielektrik histeresiz eğrisi.	12
Şekil 2.5 Modifiye edilmiş KNN sistemleri için bir sıcaklık fonksiyonu olarak Piezoelektrik katsayıları ve Bağlanma faktörleri.....	15
Şekil 2.6 KNN-LS için bir sıcaklık fonksiyonunun Dielektrik geçirgenliği.....	15
Şekil 2.7 d_{33} katsayısı (a) ve dielektrik sabiti nin zamana bağlı değişimi	17
Şekil 2.8 Perovskit Kristalinin Şematik Görüntüsü	19
Şekil 2.9 Şematik gösterim.....	20
Şekil 2.10 BaTiO ₃ kristalinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin değişimi	21
Şekil 2.11 PbZrO ₃ -PbTiO ₃ katı çözeltisi olan PZT faz diyagramı.....	22
Şekil 2.12 PZT Yapısı.....	23
Şekil 2.13 Curie Sıcaklığına göre PZT'de Meydana Gelen Yapısal Dönüşümler.	23
Şekil 2.14 PbZrTiO ₃ (PZT) seramik için katkısız ve Sr katkılı olarak polarizasyon-elektrik alan, P-E histeresiz eğrileri.	24
Şekil 2.15 Temel Piezoelektrik Sensör Çeşitleri	25
Şekil 2.16 Piezoelektrik Eleman Kullanılarak Oluşturulan Elektrik Enerjisi	26
Şekil 2.17 Temel Aktuatör Çeşitleri.	27
Şekil 2.18 Curie Sıcaklığı ve “ d_{33} ” Sabiti.	28
Şekil 2.19 Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ sisteminin kristal yapısının şematik gösterimi	30
Şekil 2.20 NBT-BT ikili faz diyagramı, NBT-BT-KBT üçlü faz diyagramı	32
Şekil 2.21 [Li _x (Na _{0.5} K _{0.5}) _{1-x}]NbO ₃ ait değişik lityum konsantrasyonlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin değerleri.....	33
Şekil 3.1 Piezoelektrik seramik üretimi akış şeması.....	36
Şekil 3.2 Elektriksel karakterizasyon süreçleri	37
Şekil 3.3 Kalsinasyon fırın rejimi.....	42
Şekil 3.4 Bağlayıcı uzaklaştırma fırın rejimi	46

Şekil 4.1 KNN-LS sisteminin XRD analiz sonucu.....	52
Şekil 4.2 BNKLT sisteminin XRD analiz sonucu	53
Şekil 4.3 KNN-LS-Cu sisteminin XRD analiz sonucu.....	54
Şekil 4.4 KNN-LS numunesinin SEM analiz sonuçları	56
Şekil 4.5 KNN-LS numunesinin EDX alan analiz görüntüsü	57
Şekil 4.6 KNN-LS numunesinin EDX alan analiz grafiği	57
Şekil 4.7 BNKLT numunesinin SEM analiz sonuçları.....	59
Şekil 4.8 BNKLT numunesinin EDX alan analiz görüntüsü	60
Şekil 4.9 BNKLT numunesinin EDX alan analiz grafiği	60
Şekil 4.10 KNN-LS-C numunesinin SEM analiz sonuçları.....	61
Şekil 4.11 BNKLT numunesinin zamana bağlı yaşlanma grafiği	65
Şekil 4.12 KNN-LS numunesinin zamana bağlı yaşlanma grafiği.....	66
Şekil 4.13 KNN-LS-C numunesinin zamana bağlı yaşlanma grafiği	67
Şekil 4.14 BNKLT, KNN-LS, KNN-LS-C numunelerinin yaşlanma grafiği.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller	9
Çizelge 2.2 Bazı piezoelektrik seramiklerin özellikleri	24
Çizelge 3.1 BNKLT seramiğinin reçetesi	43
Çizelge 3.2 KNN-LS seramiğinin reçetesi	43
Çizelge 3.3 KNN-LS-Cu seramiğinin reçetesi	43
Çizelge 4.1 Ağırlık kaybı değerleri	62
Çizelge 4.2 Su emme test sonuçları	62
Çizelge 4.3 Nununelerin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri	63
Çizelge 4.4 BNKLT, KNN-LS-C, KNN-LS için yaşlanmada zamanın etkisi	64
Çizelge 4.5 BNKLT numunesinin zamana bağlı d_{33} ölçümleri	65
Çizelge 4.6 KNN-LS numunesinin zamana bağlı d_{33} ölçümleri	66
Çizelge 4.7 KNN-LS-C numunesinin zamana bağlı d_{33} ölçümleri	67

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Ferrolektrik bellek (FeRAM)	6
Resim 3.1 MSE-BM/ 01 markalı bilyalı değirmen	41
Resim 3.2 MSE-CIP 3000WB markalı CIP	45
Resim 3.3 Shimadzu XRD -6000 markalı XRD	48
Resim 3.4 LEO 1430 vp markalı SEM.....	49

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, 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. (Carazo 2000).

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.

Bu malzemelerin ayrıca ayak ve vücut hareketlerinden elektriğin üretilebileceğini ve böylece kendini ısıtan kıyafetlerin yapılabilmesi konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir. Yada ısı ve titreşim olarak kaybedilen enerjinin bir bölümünü dönüştürerek kendi enerjisini üreten otomobiller yapılabilmesi, 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, 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 ödülllerinden 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.1).

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, Cu 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).

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 mozaik şekline 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 başladıklarını 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 şuanda 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.

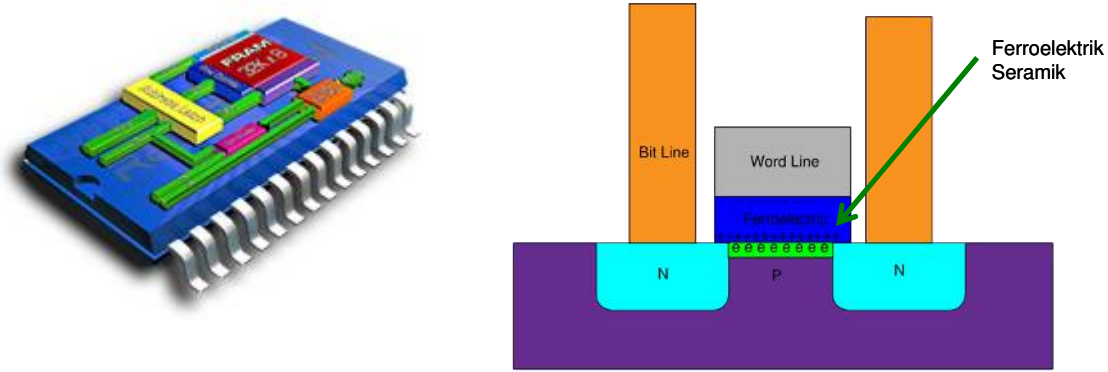
Genellikle PZT sistemine yeni bileşenler eklenerek farklı kompozisyonlar oluşturulmuş ve PZT'nin özelliklerini geliştirmek için yapılan bu işlemin sonuçları rapor edilmektedir.

1969 yılında tek bir ekseninde yorulmuş ve uygun bir elektrik alanda kutuplanmış polyvinylidene 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 gurubu 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 gerinim-elektrik alanı (S-E) histeresiz döngülerinin oluşumunun temel nedenidir. Bu tür davranış gösteren malzemeler elektriksel alan kaldırılrsa bile kutuplanma özelliklerini

ytirmediğinden yeni tür “uçucu olmayan rasgele erişimli belleklerin” (Non-volatile Ferroelectric Random Access Memory: FeRAM) geliştirilmesinde değerlendirilmektedir. Resim 2.1. de bir FeRAM görülmektedir.



Resim 2.1. Ferroelektrik bellek (FeRAM) (Ramtron Co.) (İnt. Kyn.2).

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 malzemedeki 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).

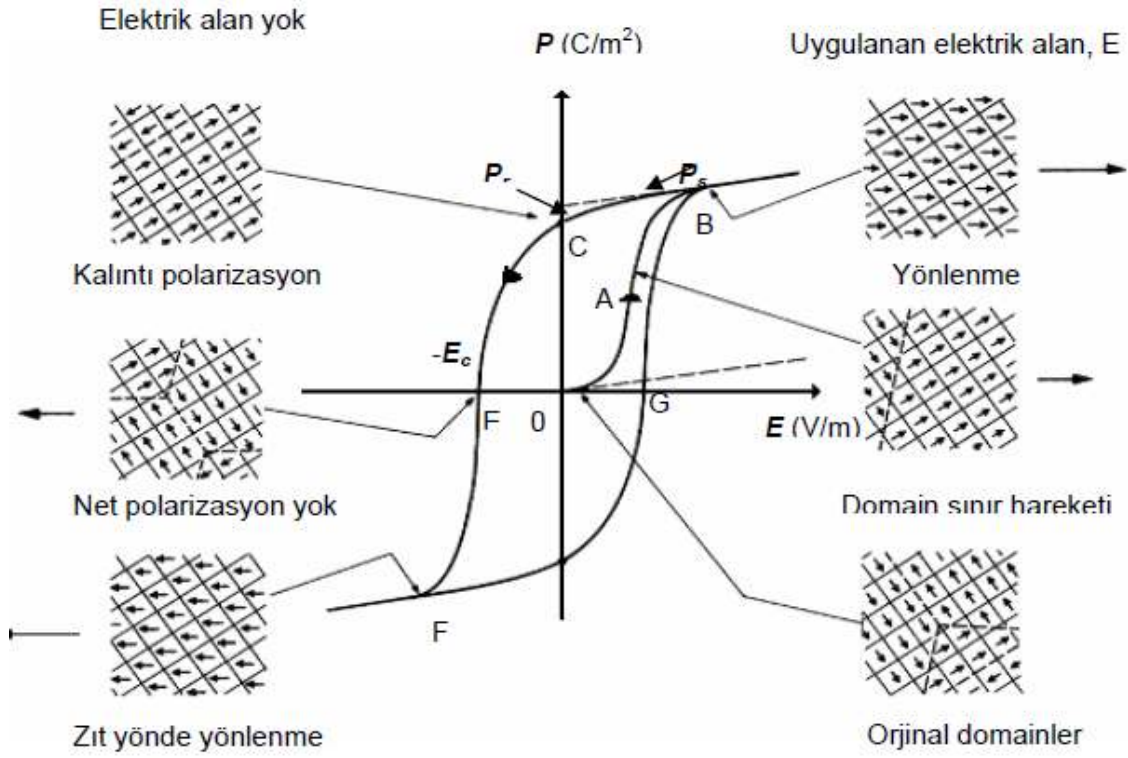
2.2 Teorik Bilgi

2.2.1 Ferroelektrik Özellik ve Polarizasyon

32 kristal sınıfı içerisinde 20 tanesi merkezi simetriye sahip değildir ve bu kristaller piezoelektriklerdir. Bu gruptan 10 tanesi ise birim hücre içerisinde elektrostatik kuvvetlerden etkilenen dipollere sahip kristallerdir ve bu kristaller kendiliğinden polarizasyon gösterirler. Bu gruptaki kristaller payroelektrik olarak adlandırılır. Payroelektrik malzemeler üzerlerinden geçen termal enerji akışına tepki olarak bir elektrik yükü meydana getirirler. Bu durum termal genleşmenin ikincil bir etkisi olarak tanımlanır (Fraden J. 1981). Bütün payroelektrik kristaller aynı zamanda piezoelektriklerdir fakat tüm piezoelektrik kristaller payroelektrik değildir. Payroelektrikler içerisinde kendiliğinden polarizasyon yönleri elektrik alanla değiştirilebilen malzemelere ferroelektrik denir (Uchino K. 2000).

Histerisis döngü ferroelektrik seramik malzemenin elektrik davranışını karakterize etmede kullanılan önemli bir karakterizasyon metodudur. Elektrik alana karşı polarizasyon grafiği olan bu döngüsel davranış ferromanyetik malzemelerdeki manyetik döngüye (manyetik alana karşılık magnetizasyon grafiği) benzemesi dolayısıyla ferroelektrik adını almıştır. Düşük elektrik alanlarında, polarizasyon ile elektrik alan arasındaki ilişki doğrusaldır. Elektrik alan şiddetinin artırılması ile elektrik alanın yönünden farklı yönlere sahip domainler elektrik alanın yönüne paralel olmaya çalışırlar. Bu olay sonucunda polarizasyon artar. Polarizasyondaki bu artış tüm domainlerin yönlendirilmesine kadar sürer. Şekil 2.1 deki B noktasına isabet eden elektrik alan şiddetinde kristaldeki domainlerin çoğu yönlendirilmiştir. Kristal burada doyuma ulaşmıştır. Doyumdan sonra elektrik alan şiddetinin azalmasına bağlı olarak kristalin polarizasyonu da azalmaya başlar (BC eğrisi). Elektrik alan kaldırıldığında kristalde bazı domainler eski haline dönerken bazı domainler yönlendirmelerini korurlar. Bu yüzden C ile ifade edilen polarizasyonun büyüklüğü Kalıntı (remanent) Polarizasyon (P_r) olarak tanımlanır. Elektrik alanın yönü aksi yönde değiştirildiğinde polarizasyon azalacak, işaret değiştirecek ve yine belli bir elektrik alan değerinde doyuma ulaşacaktır (CEF

eğrisi). E veya G büyüklüğü ile tanımlanan elektrik alan değerine Zorlayıcı (coercive) Alan (E_c) denir. E_c polarizasyon değerini sıfıra getirmek için gerekli elektrik alanının büyüklüğüdür. BCEFGB eğrisine ise Histerisis Döngüsü denir (Callister W. D., 1997 & Smolenskii G. A., 1984).



Şekil 2.1.Histeresiz Döngüsü

2.2.2 Piezoelektrik Özellik

Tüm ferroelektrik malzemeler potansiyel olarak aynı zamanda piezoelektrik özellik de gösterirler. Uygulanan mekanik gerilim altında, simetri merkezine sahip olmayan kristal yapısındaki malzemeler içerisinde kutuplaşmanın meydana gelmesi ve tersi olarak da aynı kristal yapıya sahip malzemelerde, uygulanan elektrik alan altında şekil değişiminin meydana gelmesi piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerde görülen bir davranıştır. Uygulanan mekanik gerilme altında malzeme içerisinde elektriksel kutuplaşmanın oluşumu düz etki, uygulanan elektrik alan altında malzemedeki şekil değişimi ise ters etki olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$P_i = d_{ij} T_j$ (Düz etki)

$s_j = d_{ij} E_i$ (Ters etki)

P_i = Polarizasyon, C/m²

d_{ij} = Piezoelektrik katsayı, C/N

T_j = Gerilim, N/m²

s_j = Gerinme, m/m

E_i = Elektrik alan, V/m

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

Adı ve Kimyasal Formülü	$T_c (^{\circ}C)$	$P_s (\mu C/cm^2)$	Yıl
Rochelle Tuzu $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	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* $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	~350	>40	1952

*polikritalin seramik

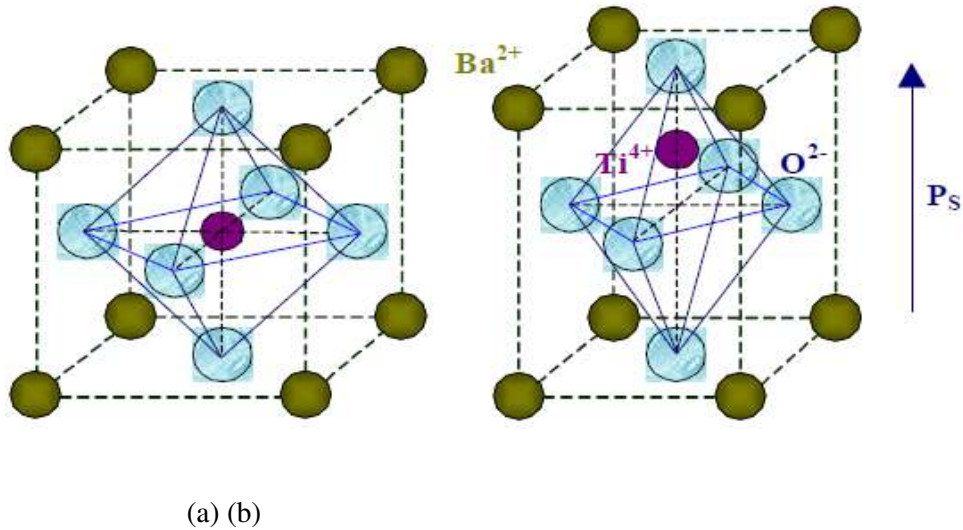
2.2.3 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon

2.2.3.1 Polarizasyon (Kutuplama)

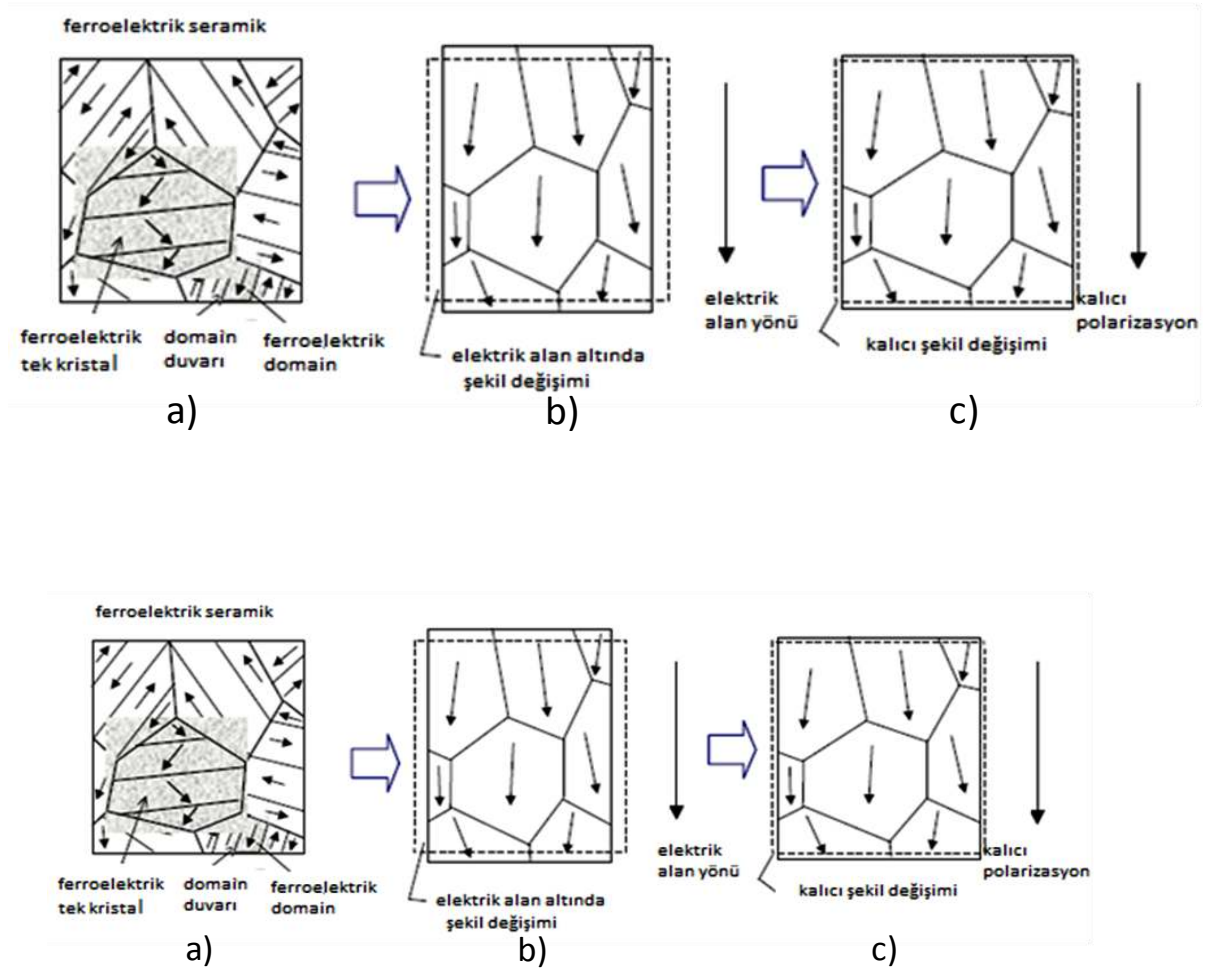
Şekil 2.3 baryum titanatın kristal yapısını göstermektedir. 120 °C lik Cruie sıcaklığı denilen belli bir sıcaklığın üzerinde, Şekil 2.3 (a)'da gösterildiği gibi küp köşelerinde Ba^{+2} iyonları, yan yüzlerin merkezinde O^{-2} iyonları ve yapının merkezinde de Ti^{+4} iyonlarıyla prototip kristal yapısı kübiktir. Curie sıcaklığı altında, yapı az miktarda deforme olur, Şekil 2.3 (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 elektrikselsel 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 (ısıl elektrik) etkisi denir. Ferroelektrik malzemelerde büyüklük ve P_s yönü dışarıdan verilen bir elektrik alanıyla tersine çevrilebilir (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 yönlenmiş 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 yönlenmesi vektörel toplamalarının yaklaşık olarak sıfır olması ve net bir polarizasyonun elde edilememesine neden olmaktadır.



Şekil 2.2. 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).

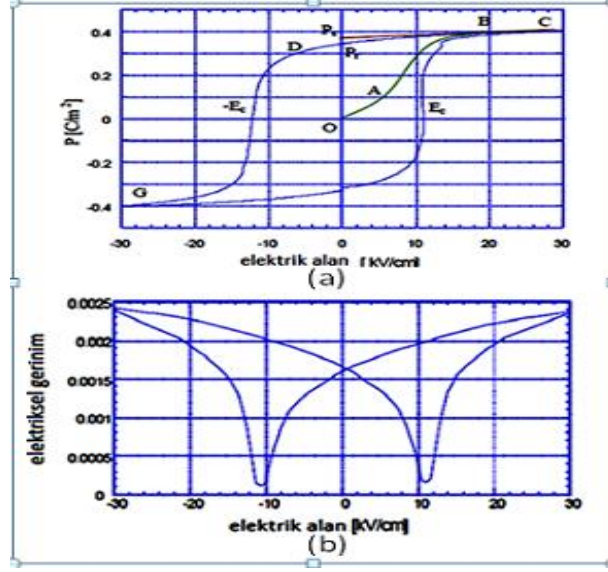


Şekil 2.3. Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi a) Ferroelektrik seramik-Ferroelektrik tek kristal / bölgecik (domain) duvarı / ferroelektrik bölgecik b) Alanın neden olduğu deformasyon (uzama) / DC elektrik alanı c) Kalıcı deformasyon / kalıcı kutuplaşma, Pr (Carazo 2000).

Malzemeye güçlü bir elektriksel alan (DC) uygulandığında her biri bir vektörel büyüklük olan tüm dipoller yine bir vektörel kuvvet olan elektrik alan yönüne yönlenebilir. 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 yönlendirilmesi 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 bir şekil değişimine de yol açar (Şekil 2.3.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 2.3.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 2.3. 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 2.3 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 2.3. a'da piezoelektrik seramik bir malzemeye uygulanan bir elektrik alan sonucunda oluşan tipik histersiz ve Şekil 2.3 b'de malzemenin boyut değişimi verilmiştir (İnt. Kyn. 3).



Şekil 2.4. 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 2.4 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 2,4 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 2.4 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 hızlıca artar (AB bölümü). Bu kristalin sadece tek bir bölgecikten oluştuğu satürasyon (doygunlaşma) noktası durumudur. Bu durumda malzemenin satürasyon kutuplaşmasına ulaştığı söylenir.

Akımın gücü azaldıkça, kutuplaşma genellikle azalır ancak sıfıra geri dönmez (Şekil 2.4 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 2.4 a grafiğinde çizilen eğri histeresiz eğrisi olarak bilinir. Grafiğin şekli farklı PZT malzemelerine göre değişir (Şekil 2.4 PZT5 malzemesi için yapılan histeresiz eğrisidir), fakat kalıcı kutuplaşma tüm PZT malzemeleri için genellikle $0.3-0.35 \text{ C/m}^2$ civarındadır.

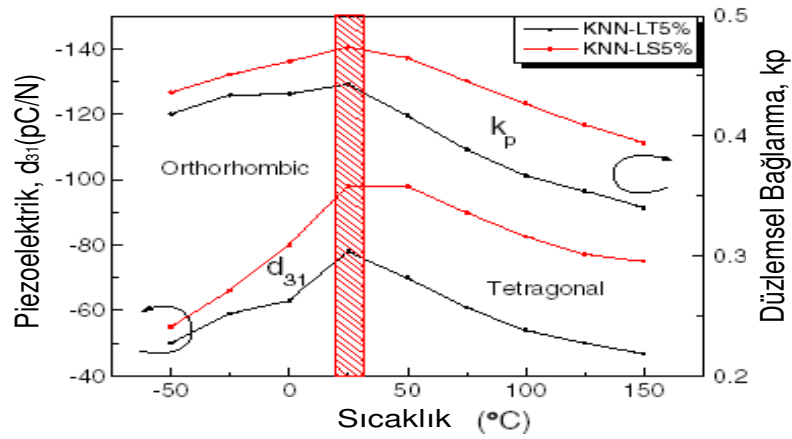
Şekil 2.4 b örneğin elektrik akımına göre gösterdiği deformasyon S_3 (kutuplaşma yönünde) değişimini göstermektedir ve ayrıca kutuplaşma için gözlenen etkiye tam olarak karşılık gelen gecikme etkisini de ortaya koyduğu görülebilir (Carazo 2000).

2.2.3.2 Piezoelektrik Sabiti

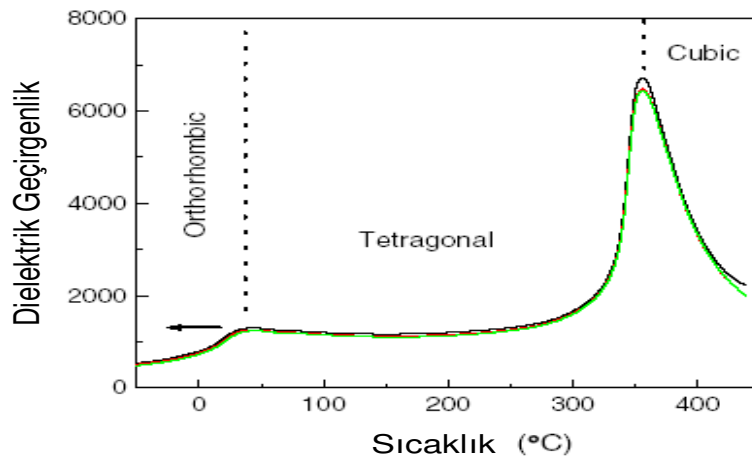
Piezoelektrik katsayı d_{ij} aynı zamanda piezoelektrik gerinim katsayısı olarak da bilinir. d katsayısı düz ve ters piezoelektrik etki için ayrı ayrı formüle edilebilir. Bu eşitlikler (2.1) ve (2.2)' de gösterilmektedir.

$$d_{ij}^{\theta} = \begin{cases} = \left[\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right]_{D,\theta} & = \frac{m}{V} & \text{Ters etki (sensör)} & (2.1) \\ = \left[\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right]_{S,\theta} & = \frac{C}{N} & \text{Düz etki (aktüatör)} & (2.2) \end{cases}$$

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 ve dielektrik sabiti gibi bazı özelliklerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir.



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).

2.2.4 Piezoelektrik seramiklerin kararlılığı

Ultrasonik motorlarda kullanılan piezoelektrik malzemelerin, kullanım sıcaklığı ve süreçlerinin değişken olması fiziksel özelliklerinde değişken olduğunu söyler. Bazen bu değişkenlik cihazların yetersiz olmasına yol açabilir. Bu nedenle piezoelektrik seramiklerde kararlılık son derece önemlilik arz eder.

a)Yaşlanma kararlılığı: Piezoelektrik seramiklerde zamanın geçmesiyle ve sıcaklığın değişmesiyle değişen kararlılığa sırasıyla yaşlanma ve sıcaklık kararlılığı denir. Yaşlanma etkisi ile oluşturulan fiziksel özelliklerdeki değişiklik giderek yavaşlayarak seramiklerde polarizasyon kalır.

Genellikle yaşlanmanın bir sonucu olarak, numunelerin dielektrik sabiti düşer, dielektrik kayıp, piezoelektrik katsayısı ve elastik uyum ve mekanik kalite faktörü ve frekans faktörü artar. Aynı zamanda bu tür değişikliklerin zamanla kabaca orantılı olduğu tespit edilmiştir.

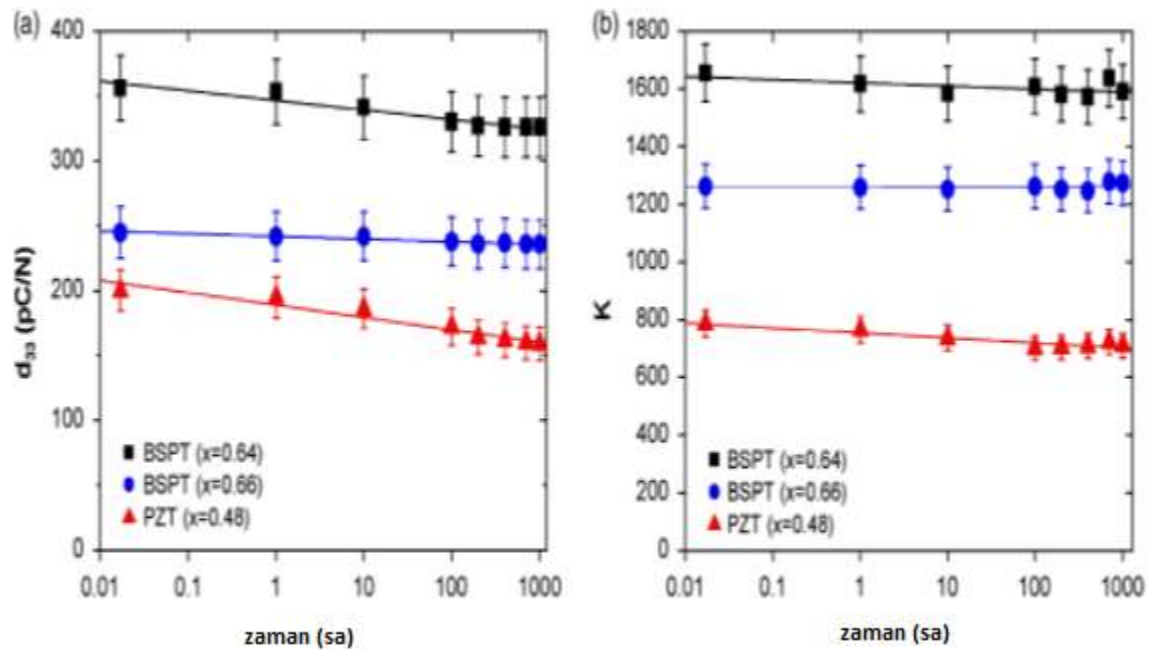
Kutuplu piezoelektrik seramiklerin yaşlanma eğrisine çevresel faktörler tarafından müdahale edilebilir. Kutuplanmış seramiği stabilize edip olası bozukluklarla başa çıkmak için öncesinde yapay yaşlandırmayla çevresel etkilerle özelliklerinde değişiklik olması engellenir. Pratikte piezoelektrik seramikler ısıtılma ya da ısı döngüsü ile yaşlanır. Önceki ısıtılma işlemleri, seramiğe gelen diğer ısı uyarılarına karşı yardımcı olabilir. Bu kararlılık; mekanizmaya kaydedilen domain hareketleri ve yapay yaşlandırma işlemi sırasında büyük ölçüde serbest iç gerilmeler geliştirilmiştir. Elektrikli yaşlanma, mekanik yaşlanma ve röntgen ışınlarının maruz kalma, gibi diğer yapay yöntemlerle de benzer etkiler elde edilebilir.

b)Termal depolarizasyon: Termal depolarizasyon piezoelektrik seramiklerin ısıtılması esnasında oluşur. Sıcaklığın yükselmesiyle aynı zamanda kötüleşen performansla dipollerde bozulma olur. Sıcaklık Curie noktasının üzerinde ulaştığında, piezoelektriklik iyice kaybolur, ultrasonik motorda geri dönüşümsüz tahribat oluşur. Sonuç olarak, bu cihazlarda Curie noktasının çok altındaki sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir. Piezoelektrik seramiklerde, sıcaklık sınırlaması curie sıcaklığının

yaklaşık olarak yarısına ayarlanabilir ve piezoelektrik faaliyetlerinde belirgin bir azalma olmadan güvenle çalışılabilir.

c)Elektriksel depolarizasyon: Eğer kutuplanmış seramik üzerine güçlü bir ters elektrik alan uygulanırsa seramikte elektriksel depolarizasyon olur. Elektrik alanın malzeme içinde ne derece ciddi depolarizasyona neden olup olmayacağı malzemeye ve elektrik alanı uygulama süresinin yanı sıra malzemenin bulunduğu sıcaklığına bağlıdır. Depolarizasyona neden olan direnç eşiği doğru akım elektrik alanda 500-1000V/mm civarındadır.

d)Mekanik depolarizasyon: Aşırı mekanik gerilme piezoelektrik performansta dipollerin düzenini bozabilir. Bu işlem mekanik depolarizasyon olarak adlandırılır. Piezoelektrik seramiklerin farklı kompozisyonları farklı kısıtlamalarda güvenli mekanik gerilmeye olanak sağlayabilir. Güvenilir veri ve bilgi aktarımı malzemelerin uygun kullanımıyla yapılmalıdır (Zhao C., 2011).



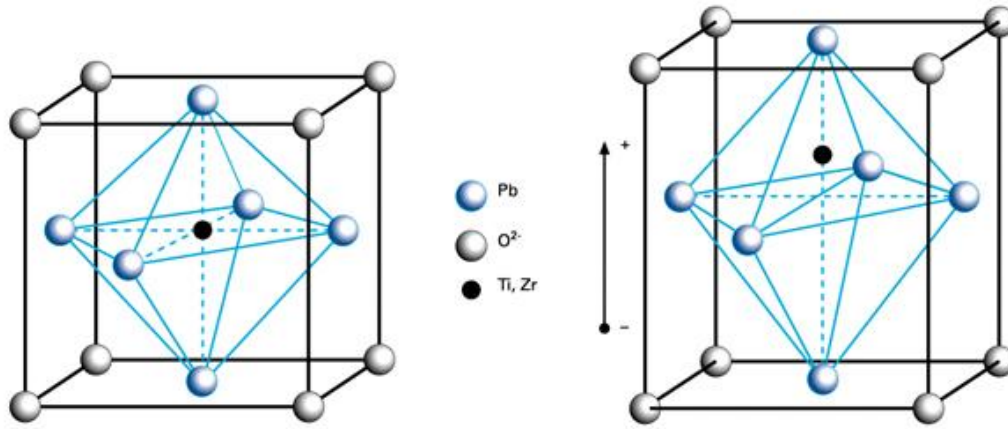
Şekil 2.7. d_{33} ve dielektrik sabitinin zamana değişimi PZT ve BSPT (Sunil W. v.d. 2010).

Bu çalışmada $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (BSPT) seramiği ile PZT seramiği nin piezoelektrik ve dielektrik sabitinin zamanla ilişkisi karşılaştırılmış ve BSPT seramiği PZT den üstün özelliklerde bulunmuş yaşlanmasının daha geç olduğu tespit edilmiştir.

2.3 Piezoelektrik Seramik Malzemeler

Piezoelektrik etki kuvars, rochelle tuzu gibi bazı doğal kristallerde polimerlerde ve seramiklerde görülen bir etkidir (Tressler J.F, 1998). En geniş kullanım alanına sahip piezoelektrik malzemeler seramik malzemelerdir. Ancak seramik malzemeler kırılgan, esnekliği olmayan ve büyük boyutlarda üretimi zor olan malzemedir (Jassim S, 2001). Piezoelektrik seramikler; elastik, elektrik ve piezoelektrik sabitlerindeki çeşitlilik sebebi ile ultrasonik enerji dönüştürücü cihazları için en uygun özellikteki malzemelerdir. Bu seramikler birkaç oksidin katı hal reaksiyonundan sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmesiyle oluşur. Piezoelektrik seramikler rastgele yönelmiş ferroelektrik kristalit kümelerinden oluşmuş malzemelerdir. Aynı yöne sahip dipollerin oluşturduğu kristalit kümelerinden her birine domain adı verilir. Sinterlemeden sonra piezoelektrik seramikler domainlerin rastgele yönelimlerinden dolayı izotropiktir, bu nedenle piezoelektrik etki göstermezler. Piezoelektrik seramik malzemeler kutuplama (poling) denilen işleme tabi tutularak piezoelektrik etkiyi gösterirler. Kutuplama işleminde malzeme üzerine seçilen bir yönde elektrik alan uygulanır, kutup çiftlerinin yönleri uygulanan elektrik alan doğrultusunda yönelir ve kristal yapı içerisinde atomik kaymalar meydana gelir (Gallego J. A., 1989). Şekil 2.2’de uygulanan elektrik alan altında kutuplama öncesin kübik perovskit yapıya sahip PZT’nin tetragonal kristal yapıya dönüştüğü görülmektedir (McPherson J., Stemmer S., 2002). Piezoelektrik özellik Pierre ve Jacque Curie kardeşler tarafından 1890 yılında keşfedilmesine rağmen, uzun bir süre bu etkinin pratik bir uygulaması yapılamamıştır. İlk önemli uygulama P. Langevin tarafından gerçekleştirilmiştir. P. Langevin kuvars kristali kullanarak akustik ses dalgası oluşturan bir enerji dönüştürücü geliştirmiştir. Geliştirilen bu enerji dönüştürücü I. Dünya Savaşında su altı dinleme cihazı olarak Alman denizaltılarının saptanmasında kullanılmıştır (Mason W. P., 1981). Kolayca üretilen piezoelektriklerin performans karakteristikleri keşfedildikçe piezoelektrik cihaz araştırmaları hız kazanmıştır. Günümüzde bu tür malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Piezoelektrik malzemelerin bazı kullanım alanları şunlardır:

- Su altı sonar (Su altı görüntüleme, dinleme ve haberleşme)
- Tıbbi ultrason (Teşhis ve tedavi) ve ultrasonik yıkama banyoları
- Tahribatsız muayene (Hata ve süreksizlik saptama)
- Malzemede özellik saptama (Yoğunluk, vizkozite, elastisite modülü)
- Sensörler (Gaz, basınç, nem) ve transformatörler
- Gaz ateşleyiciler (Otomatik ateşleme sistemleri)
- Mekatronik (Ultrasonik motor uygulamaları)



Şekil 2.8. Perovskit Kristalinin Şematik Görüntüsü

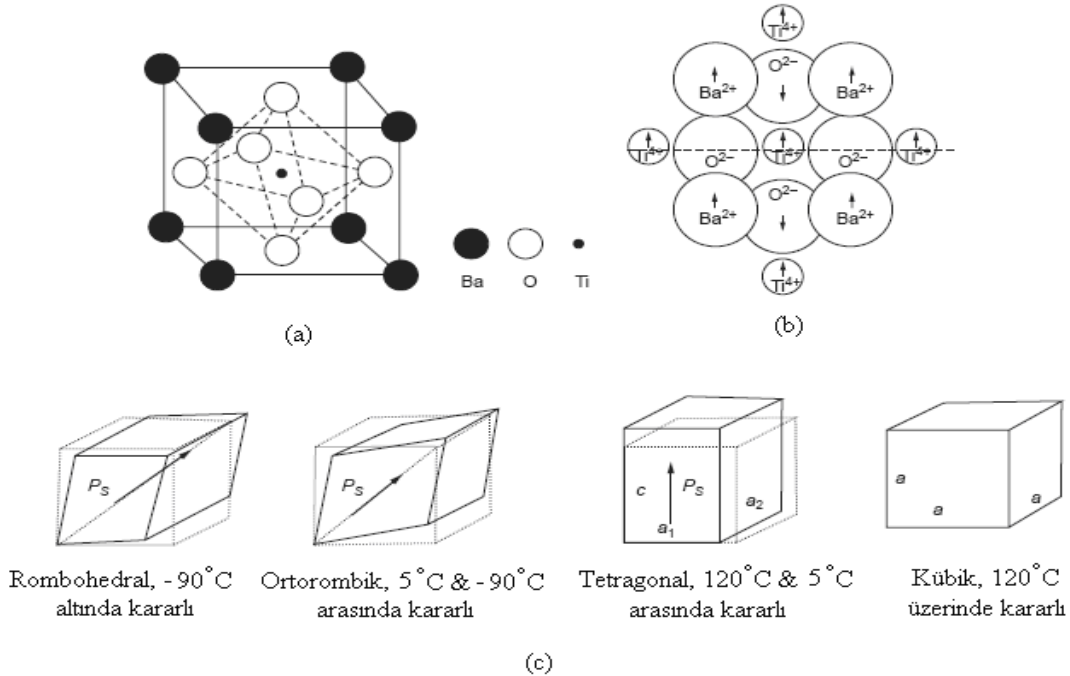
Piezoelektrik seramik bir malzeme hazırlamak için, ince toz halindeki başlangıç metal oksit tozları belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra homojen bir toz karışımı elde etmek için ısıtılırlar. Elde edilen toza organik bir bağlayıcı eklenerek disk, tel, bar, levha, vb. şekillerde yapısal elemanlara 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 kararludur ve bu yapı dielektrik ve piezo özellikler gösterir. Curie sıcaklığının üzerinde ise kübik yapı kararludur 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).

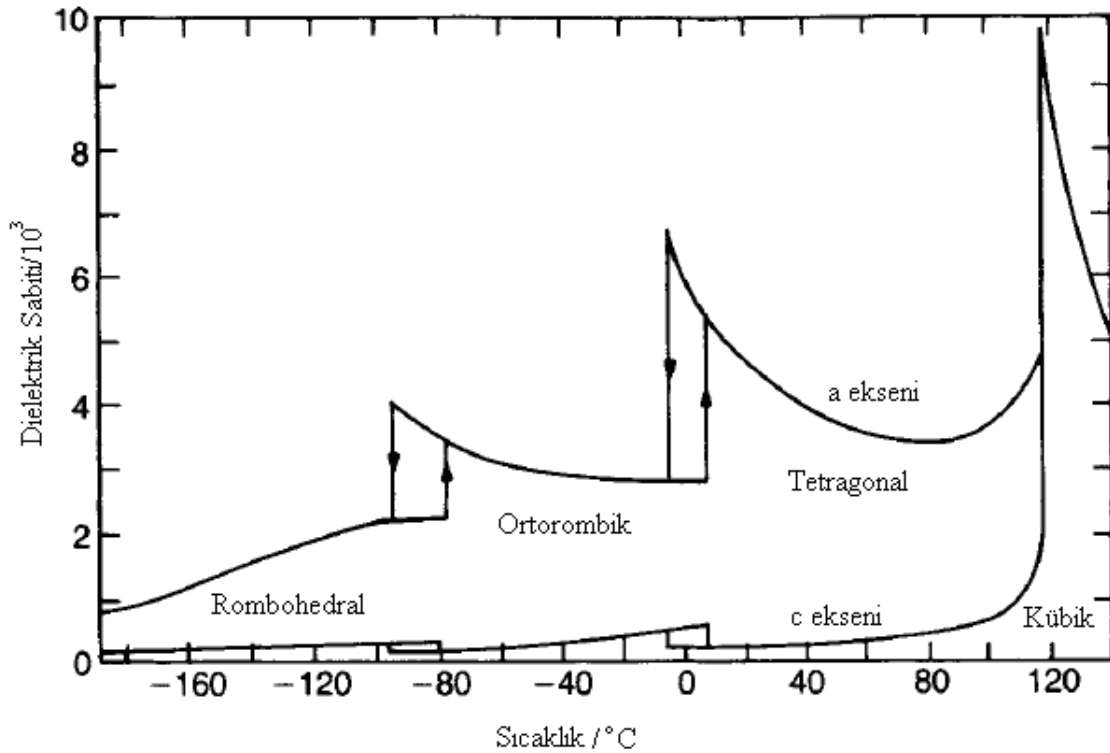
Tüm ferroelektrik malzemelerin Curie noktası (T_c) adı verilen bir geçiş sıcaklığı vardır. Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kristaller ferroelektrik özellikler gösterirken Curie sıcaklığının üzerinde ise göstermezler. Üstün özelliklerine rağmen baryum titanat seramiklerde Curie sıcaklığı düşüktür. 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 hücresinin sıcaklığa bağlı olarak yapısında meydana gelen değişimler Şekil 2.9'da gösterilmektedir. BaTiO₃ kristali için Curie sıcaklığı 120°C olup bu sıcaklığın üzerinde kristal kübik yapıdadır (Şekil 2.9a). 120°C altında ise kristal yapının deforme olmasıyla O²⁻ iyonlarına göre Ba²⁺ ve Ti⁴⁺ iyonları yer değiştirmiştir (Şekil 2.9b).



Şekil 2.9. 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)

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 2.9c).

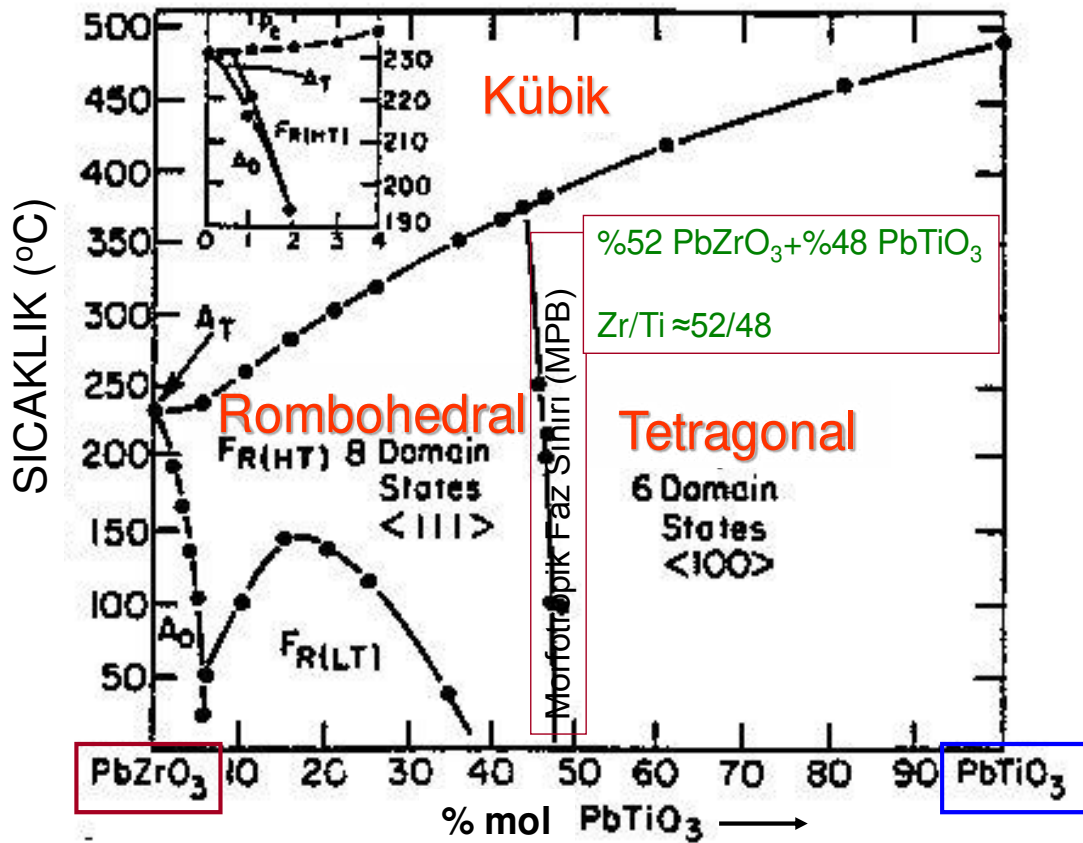
BaTiO₃ kristalinin paraelektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazlarına geçişi sırasında dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.10). Dielektrik, elastik, optik gibi termodinamik özellikler Curie noktası yakınlarında kristalin faz yapılarının değişimi ile anormal davranışlar gösterir.



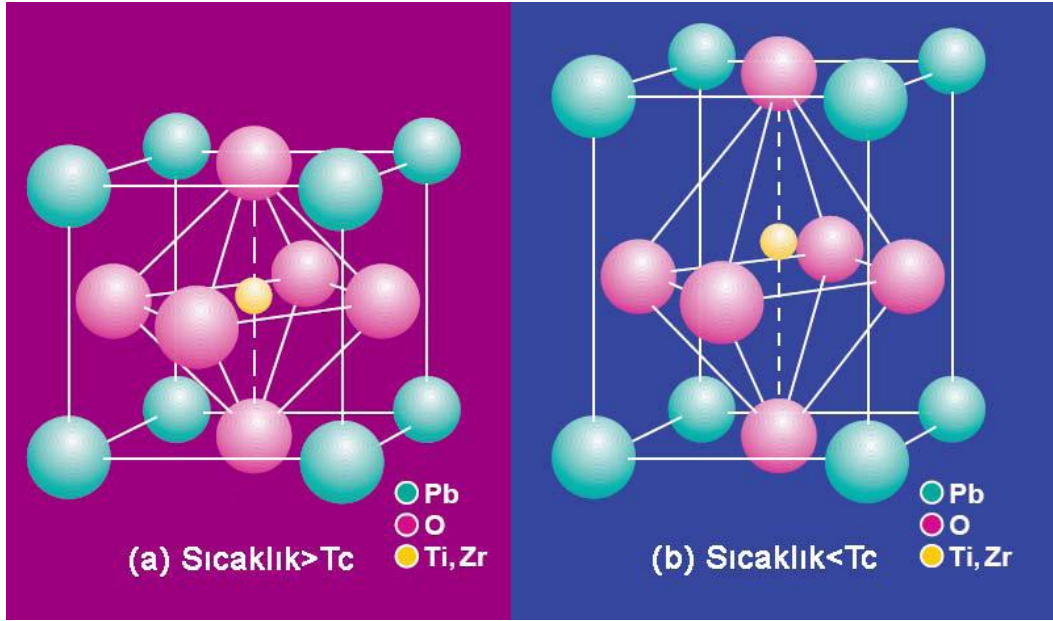
Şekil 2.10. BaTiO₃’ün sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin değişimi (Richerson 2006)

2.3.2 PbZrTiO₃ (PZT)

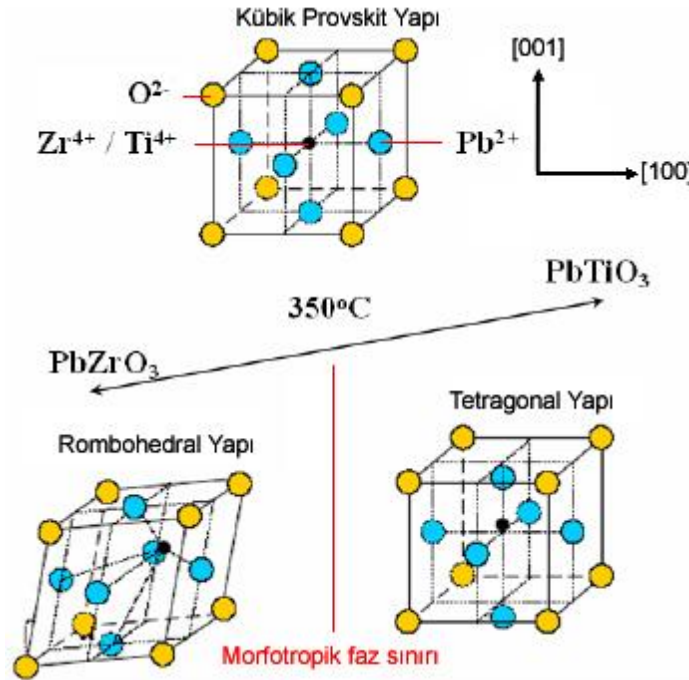
Piezoelektrik seramik sensörlerin çoğu PZT esaslıdır. PZT dediğimiz $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (kurşun- zirkonat- titanat) piezoelektrik seramik Clevite firmasının tescilli ürünüdür. PZT faz diyagramı Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu ürün %52-54 mol PbZrO_3 (kurşun zirkonat) ve %46-48 mol PbTiO_3 (kurşun titanat)’ın oluşturdukları katı çözeltilerin genel adı haline gelmiştir. PZT, perovskit yapıda olan ferroelektrik bir malzemedir (Şekil 2.12) (Tressler v.d. 1995). PZT’nin birim kafes yapısında kurşun atomları kafes köşelerinde, oksijen atomları ise yüzey merkezine yerleşmiş durumdadırlar (Şekil 2.12). 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 2.11. PbZrO_3 - PbTiO_3 katı çözeltilisi olan PZT faz diyagramı (Cross 1993)



Şekil 2.12. PZT Yapısı, (a) $T > T_c$, (b) $T < T_c$ (İnt. Kyn. 6)



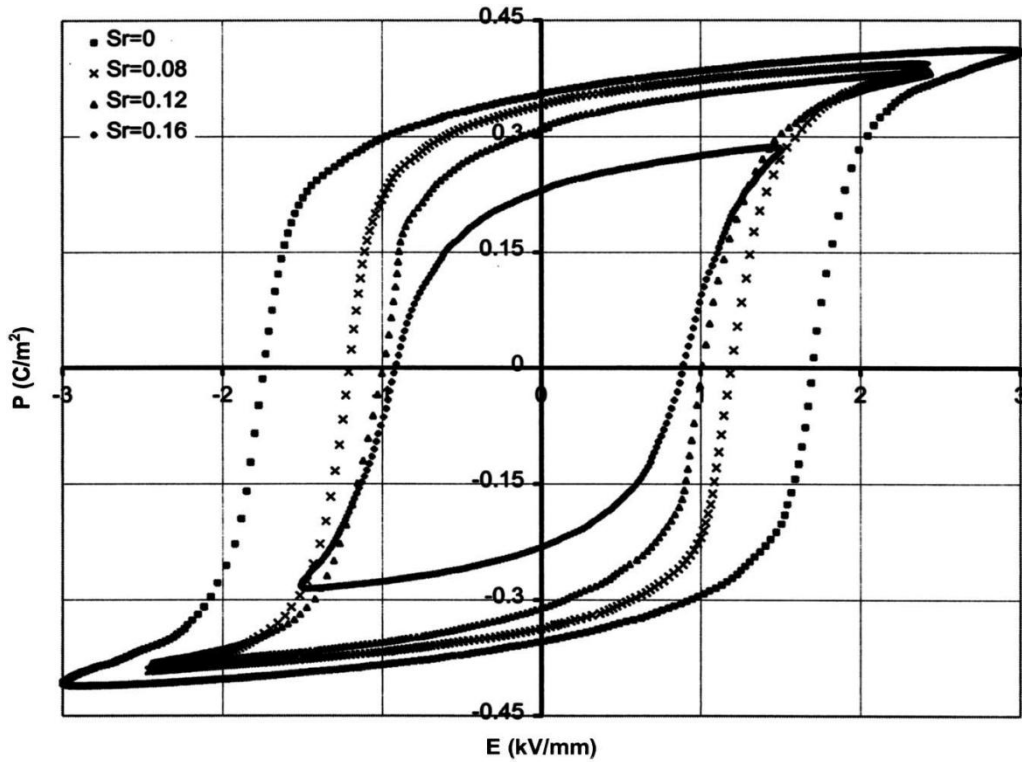
Şekil 2.13. Curie Sıcaklığına göre PZT'de Meydana Gelen Yapısal Dönüşümler (Nye 1957)

Yüksek sıcaklıktaki bir PZT soğutulduğunda, PZT'nin kristal yapısı bir faz dönüşümünün etkisi altına girer. Bu faz dönüşümü sırasında yaklaşık olarak $0.1\text{\AA}$ '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 2.13'te 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	-



Şekil 2.14 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)

Şekil 2.14’de Sr katkısının PZT seramiklerde polarizasyon histeresiz eğrisine etkileri gösterilmiştir. Katkısız PZT için P_r değeri yaklaşık $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c değeri $17 \text{ kV}/\text{cm}$ iken artan %Sr ilavesinin sonucu bu değerlerin sırasıyla yaklaşık $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $9 \text{ kV}/\text{cm}$ ’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.

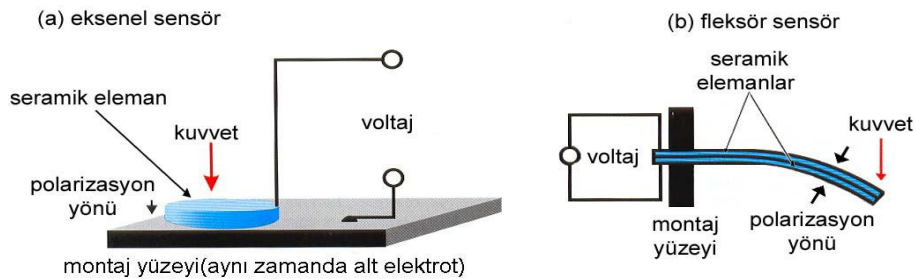
2.4 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanıldığı Yerler/Uygulama Alanları

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).

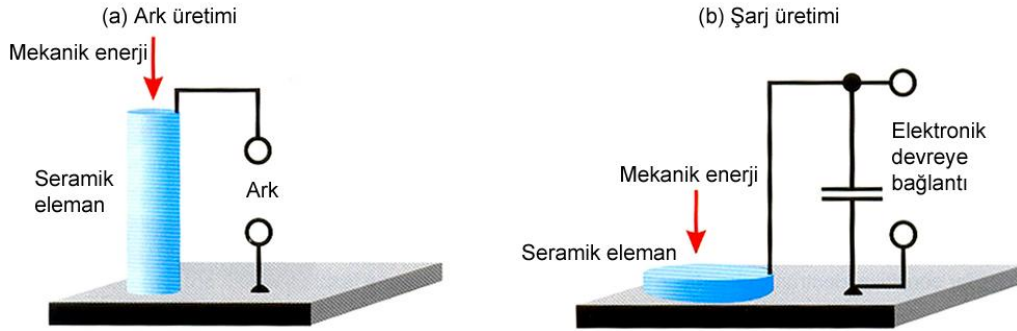
Piezoelektrik eleman kullanılarak yapılan sensörlerin eksenel ve fleksör olmak üzere iki temel çeşiti mevcuttur. Bu sensörlerin basitçe yapıları Şekil 2.15’te verilmiştir (İnt. Kyn. 4).



Şekil 2.15. Piezoelektrik sensör çeşitleri, (a) Eksenel sensör, (b) Fleksör sensör (İnt. Kyn. 3)

2.4.2 Üreteçler

Üreteç olarak dizayn edilen piezoelektrik malzemeler, gerilim (voltaj) üretirler. Bu özelliklerinden ötürü herhangi bir elektrot aralığında ark oluşturabildiklerinden (Şekil 2.16) yakıt ateşleyicilerinde, gaz sobaları, kombi gibi cihazlarda, kaynak ekipmanlarında ve daha birçok cihazda piezo-çakmak (ateşleme aparatı) olarak kullanılırlar.



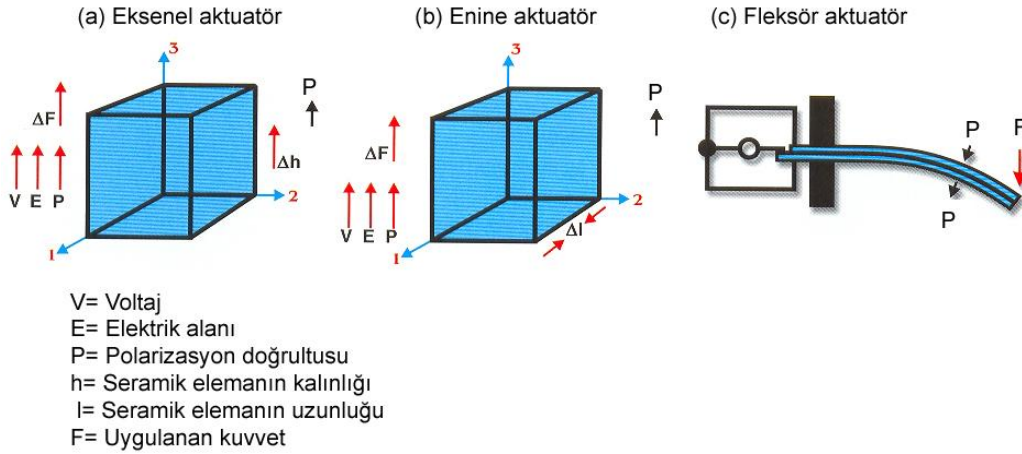
Şekil 2.16. (a) Ark üretimi, (b) Şarj üretimi (İnt. Kyn. 4)

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 üretilen üreteçler (Şekil 2.16b) elektronik devreleri beslemede kullanılan kuru pilleri oluşturmak için kullanılmaya çok elverişlidirler (İnt. Kyn. 3).

2.4.3 Aktuatörler

Tetikleyici veya tahrikçi olarakta adlandırılabilen aktuatörler, elektrik sinyalini yüksek çözünürlükte (hassas) ötelenmeye (yer değişimine) çevirirler. Aktuatörler, temel olarak eksenel, enine ve fleksör aktuatörler olarak gruplandırılırlar (Şekil 2.17). 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. 3).



Şekil 2.17. Temel aktuatör çeşitleri (a-c) (İnt. Kyn. 3)

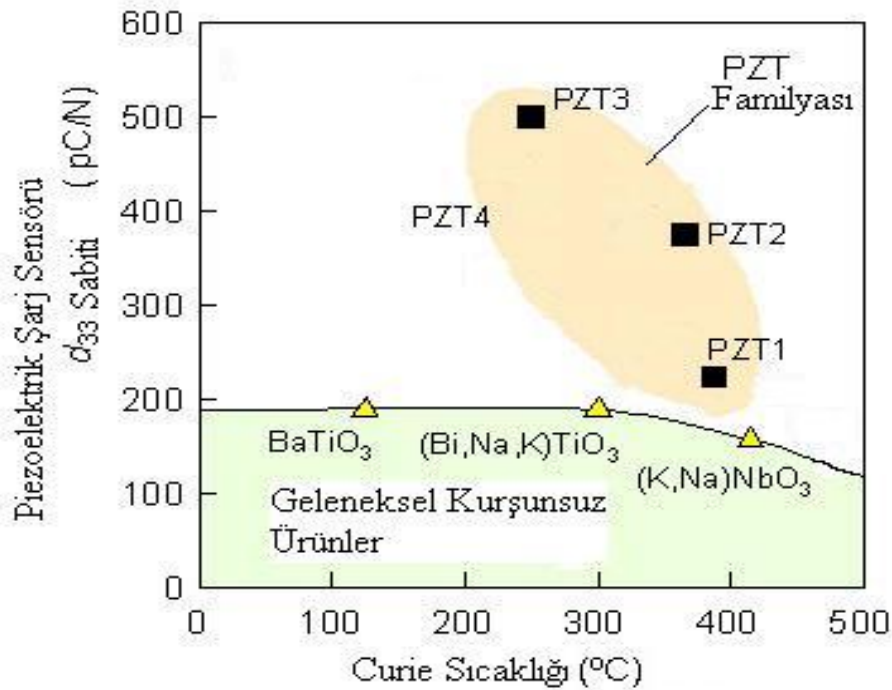
2.4.4 Transdüserler

Piezoelektrik transdüserler, elektrik enerjisini ses veya sesüstü titreşen mekanik enerjiye çevirebilirler. İşitilebilen ses meydana getiren transdüserlerin, aynı şekilde ses üreten elektromanyetik cihazlara göre; kompaklık, 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. 3).

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 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18. Curie Sıcaklığı ve “ d_{33} ” Sabiti (Lines ve Glass 1977)

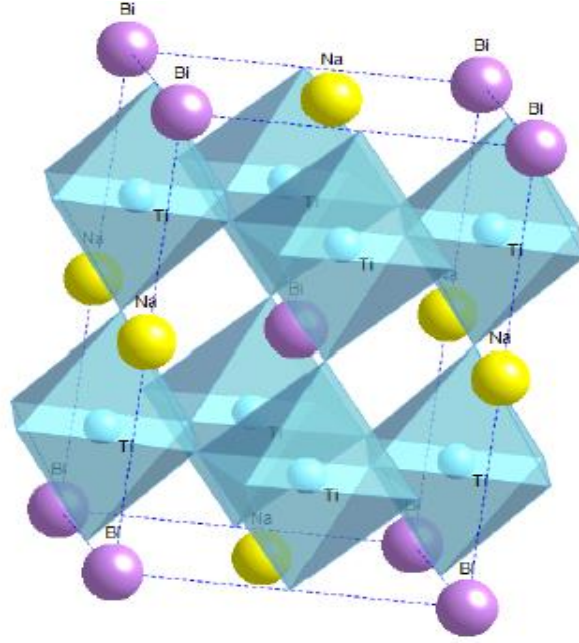
2.5.1 Sodyum Bizmut Titanat Tabanlı Piezoelektrik Malzemeler ($\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$)

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 Cruie 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 2.19’ da 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 2.20’de NBT’nin KBT ve BT ile oluşturduğu ikili ve üçlü faz diyagramları gösterilmiştir. NBT katkıları göz önüne alındığında birçok 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 katkıların etkileri birçok 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 2.19. (NBT) sisteminin kristal yapısının şematik gösterimi.(Elena 2010).

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

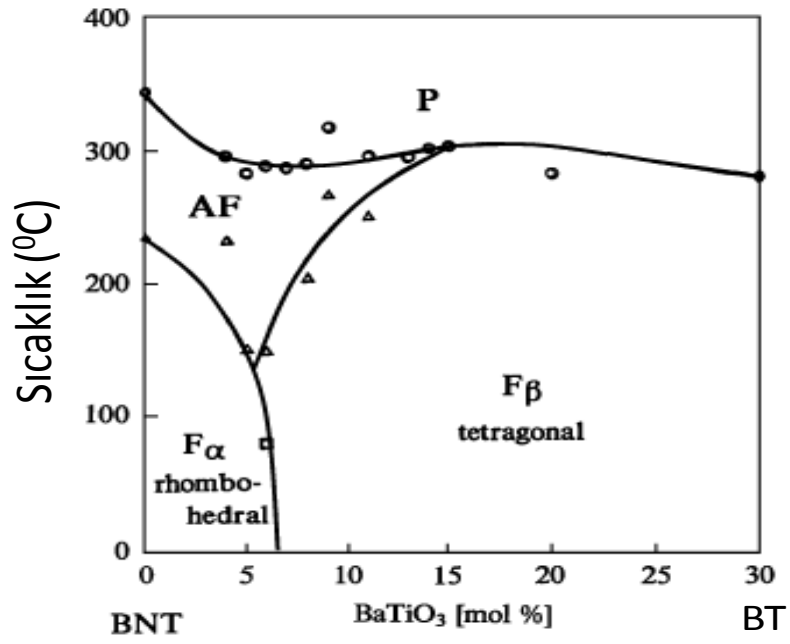
KNN sistemi bismut tabanlı NBT ve KBT kompozisyonlarının özel bir formu olan (50/50) NaNbO_3 ve KNbO_3 katı hal solüsyonlarının eşsiz bir formudur. Bu kompozisyon morfortrobik faz sınırı (MPB) PZT' nin kine benzer şekilde NaNbO_3 antiferroelektrik (AFE) olduğu ve KNbO_3 ferroelektrik (FE) (Ahtee vd. 1976, Maeder vd. 2004) olduğu iki ortorombik faz bölgesi arasında yer almaktadır. Malzemenin yapısı 50/50 kompozisyonunda ortorombiktir. KNN' nin piezoelektrik katsayısı katkılanmamış 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 2.21'de ortorombik yapıdan tetragonal yapıya geçen polimorfik faz geçişi 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.

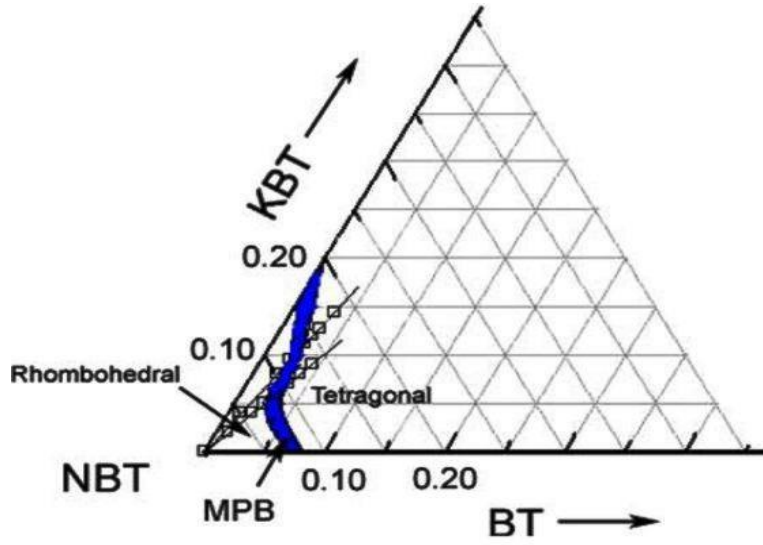
$$d_{ij} \sim 2Q_{ij}\epsilon_r\epsilon_0P_i \quad (2.3)$$

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.

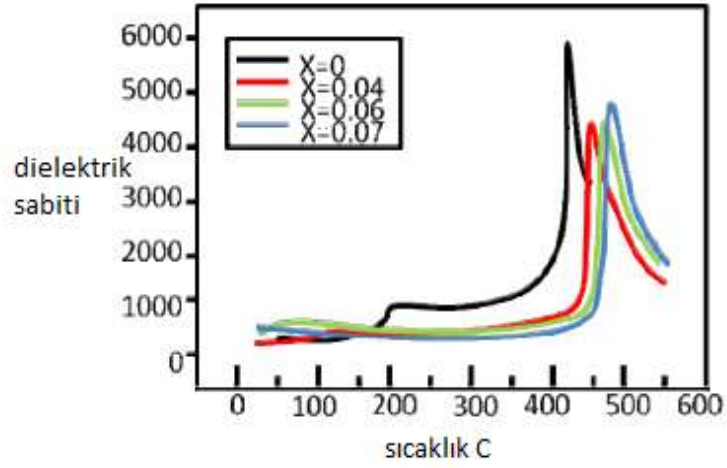


(a)



(b)

Şekil 2.20. (a) NBT-BT faz diyagramı (a) (Shrout ve Zhang) ve (b) NBT-BT-KBT faz diyagramı (Saito v.d. 2004).



Şekil 2.21. $[\text{Li}_x (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}]\text{NbO}_3$ ait değişik lityum konsantrasyonlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin değerleri (Guo vd. 2004).

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 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

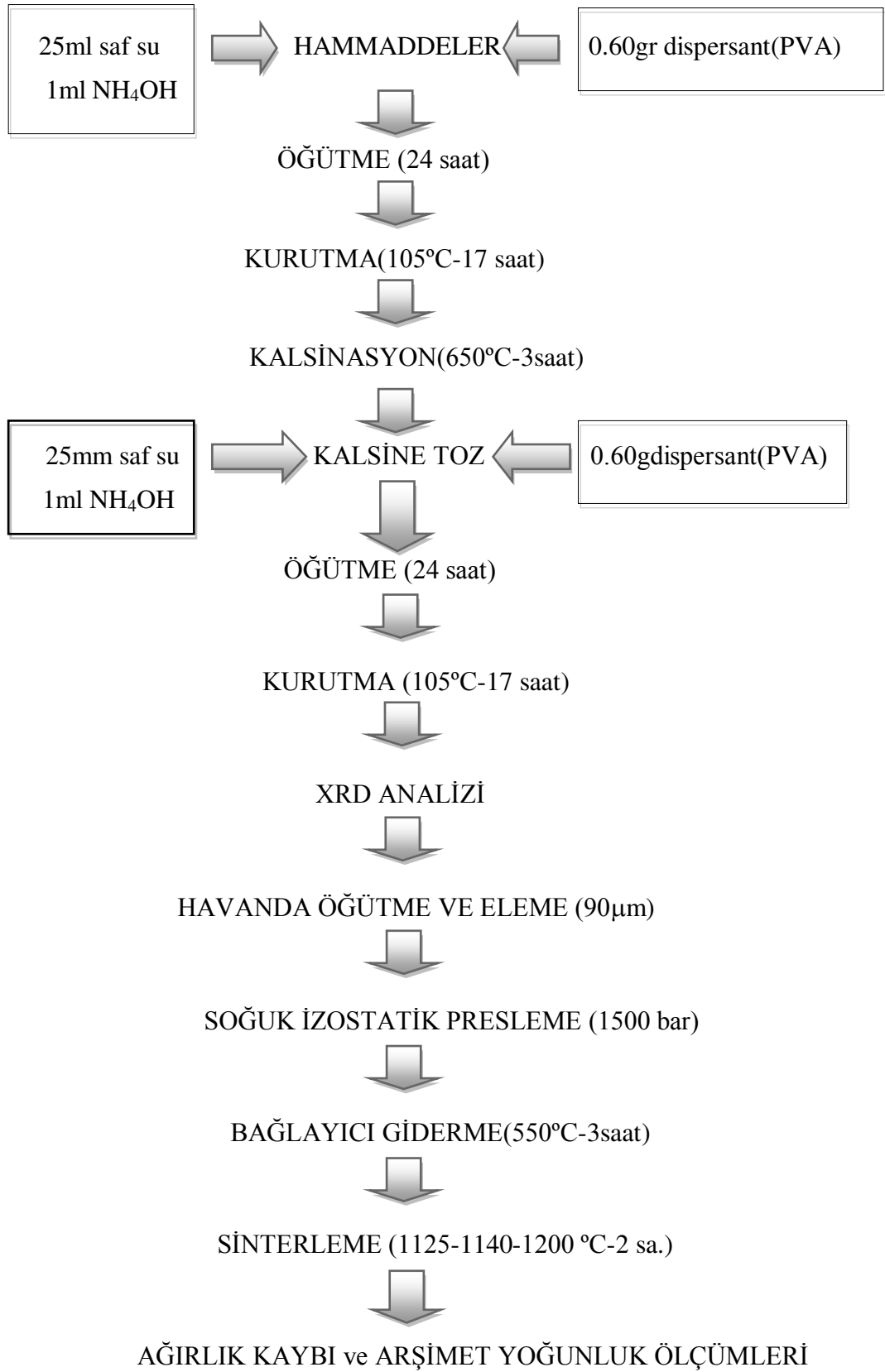
Şekil 3.1 ve 3.2’de tüm üretim ve malzeme karakterizasyon süreçleri akış şemasıyla özetlenmiştir.

1) $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.20}Li_{0.05})_{0.5}TiO_3$, $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.052LiSbO_3$, $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.052LiSbO_3+1\text{mol Cu}$ piezoelektrik malzemelerin reçeteleri hazırlanarak uygun hammaddelerin temini sağlanmıştır.

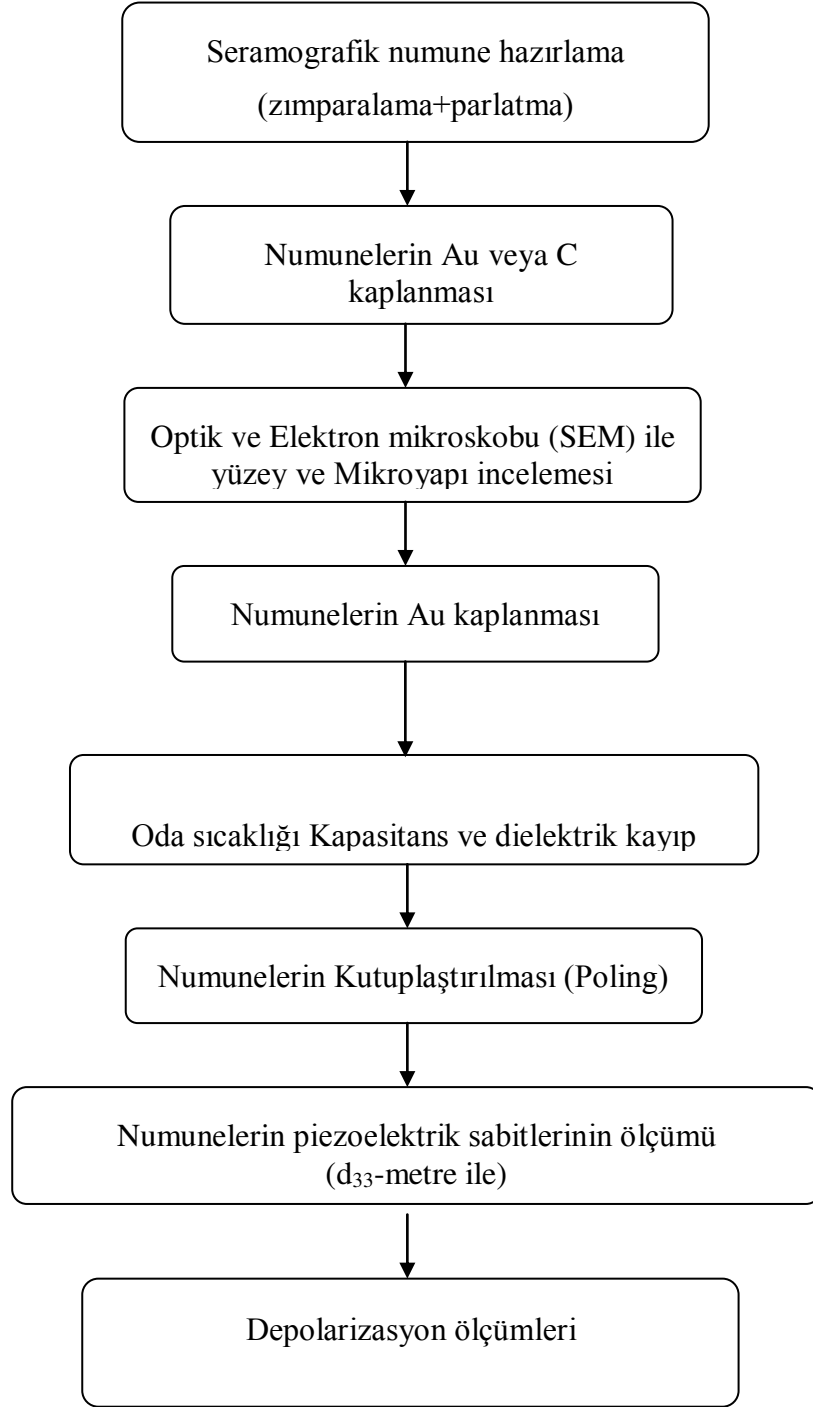
2) Reçetelere uygun olarak toz karışımları hazırlanmış ve uygun görülen sürelerde, saf su veya alkol ortamında bilyeli yatay değirmende öğütülmüştür.

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.
- 12) Sinterlenmiş numunelere kutuplama işlemi yapılmıştır.
- 13) Mikro yapı (SEM) analizi, piezoelektrik sabiti ölçümü, dielektrik sabiti ve kapasitans değeri ölçümü, depolarizasyon analizi, su emme testleri 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.

3.2.1.1 Antimuan (III) Oksit (Sb₂O₃)

0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃+%1mol Cu ve 0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃ (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Antimuan (III) Oksit (Sb₂O₃) tozu 230898 katalog numarasına sahiptir ve Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiştir. Ortalama toz boyutu 5µm ve saflığı % 99 olarak rapor edilmiştir.

3.2.1.2 Bizmut (III) Oksit (Bi₂O₃)

Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ (BNKLT) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Bizmut (III) Oksit (Bi₂O₃) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretimi ve satışı yapılmaktadır. 223891 katalog numaralı toz ortalama 10µm tane boyutuna ve % 99,9 saflığa sahiptir.

3.2.1.3 Lityum Karbonat (Li₂O₃)

0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃+%1mol Cu, Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ (BNKLT), 0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃ (KNN-LS) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Lityum Karbonat (Li₂O₃) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 255823 katalog numaralı toz % 99’ un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.4 Niyobyum (V) Oksit (Nb₂O₅)

0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃+%1mol Cu ve 0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃-0.052 LiSbO₃ (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.

3.2.1.5 Potasyum Karbonat (K_2CO_3)

$0.948(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.052 \text{LiSbO}_3 + \%1 \text{mol Cu}$, $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.052 \text{LiSbO}_3$ (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.

3.2.1.6 Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)

$0.948(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.052 \text{LiSbO}_3 + \%1 \text{mol Cu}$, $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.052 \text{LiSbO}_3$ (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.

3.2.1.7 Titanyum (IV) Oksit (TiO_2)

$\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.75} \text{K}_{0.20} \text{Li}_{0.05})_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNKLT) numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Titanyum (IV) Oksit (TiO_2) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 241741 katalog numaralı toz % 99' un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.8 Bakır Oksit

$0.948(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.052 \text{LiSbO}_3 + \%1 \text{mol Cu}$ numunelerinin üretimi için hammadde olarak kullanılan Bakır Oksit (II) (CuO) tozu Sigma-Aldrich firması tarafından üretilerek satışı yapılmaktadır. 248576 katalog numaralı toz % 99' un üzerinde saflığa sahiptir.

3.2.1.9 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.

3.2.1.10 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.

3.2.1.11 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

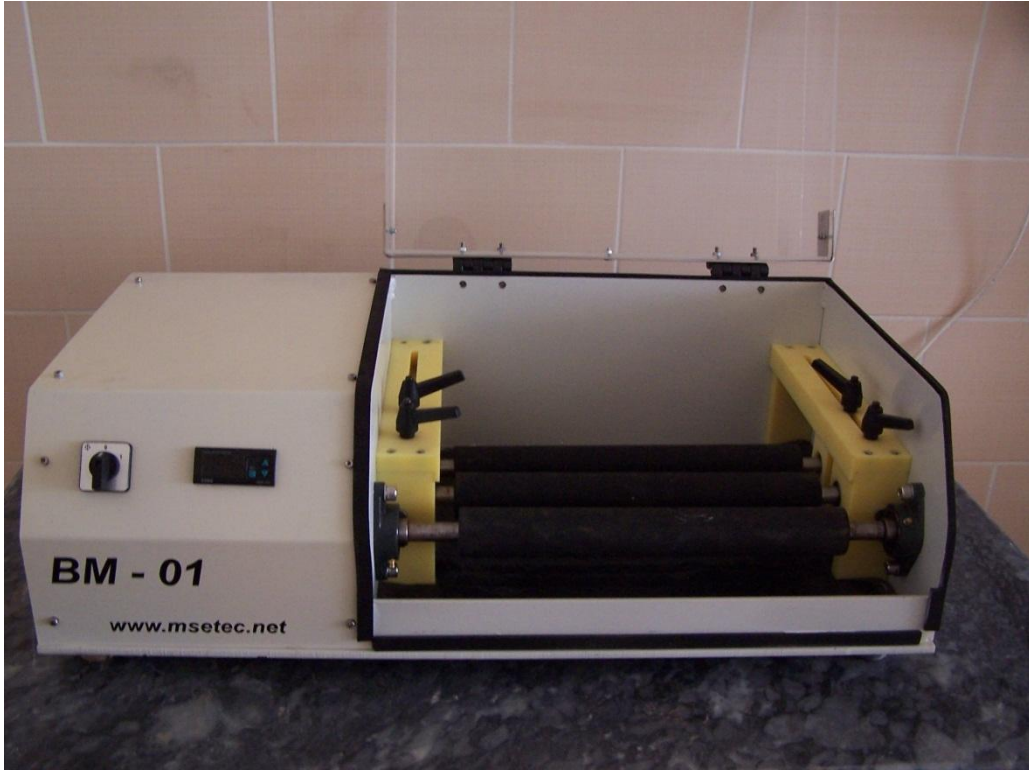
3.3.1.1 Ateş Zaiyatının Hesaplanması

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.

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

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 $\frac{1}{4}$ 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.



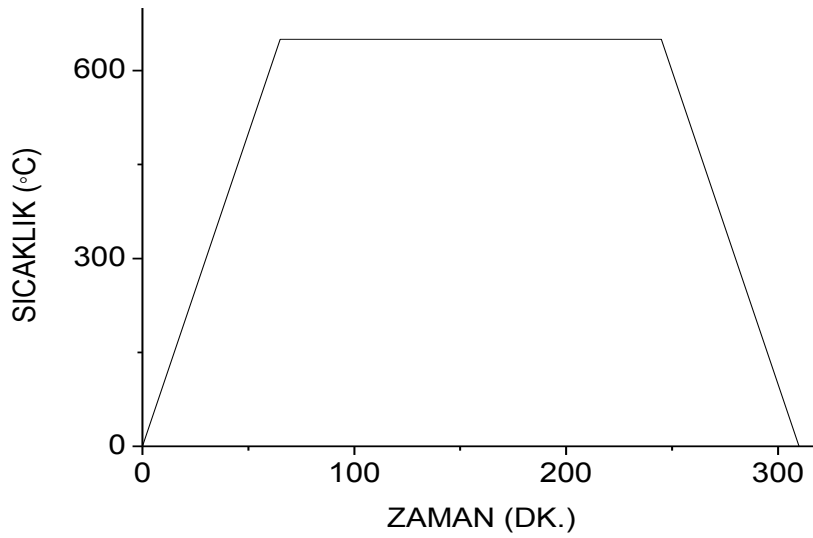
Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen

3.3.1.3 Kalsinasyon

Tüm reçeteler için kalsinasyon sıcaklığı 650 °C olarak belirlenmiş ve 3 saat süre ile Protherm-PLF 150/5 markalı fırında ısı işlem 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 , $\frac{1}{4}$ 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. Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ seramiğinin reçetesi

	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Bi ₂ O ₃	0.5	0.25	465.95	116.4892	51.986	0.01586	1.0002	51.9973
Na ₂ CO ₃	0.375	0.1875	105.98	19.873	8.8688	3.0058	1.03099	9.14368
TiO ₂	1	1	79.867	79.867	35.648	0.00158	1.0001	35.6516
K ₂ CO ₃	0.1	0.05	138.20	6.9102	3.0838	4.0870	1.04261	3.21529
Li ₂ CO ₃	0.025	0.0125	73.89	0.923625	0.4121	3.4698	1.035945	0.42700
				224.0738	100			100.043

Çizelge 3.2. 0.948 (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - 0.052 LiSbO₃ seramiğinin reçetesi

	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Sb ₂ O ₃	0.052	0.026	291.517	7.579442	3.919726	0.00179	1.0002	3.919
Na ₂ CO ₃	0.474	0.237	105.988	25.119156	12.99043	3.0058	1.03099	13.39
Nb ₂ O ₅	0.948	0.474	265.807	125.992518	65.15734	0.001	1.0001	65.22
K ₂ CO ₃	0.474	0.237	138.204	32.754348	16.9389	4.0870	1.04261	1766
Li ₂ CO ₃	0.052	0.026	73.89	1.92114	0.99352	3.4698	1.035945	1.029
				193.366604	100			101.2

Çizelge 3.3. 0.948 (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - 0.052 LiSbO₃+%1 mol Cu seramiğinin reçetesi

	Komp.	Mol	M.A.	Ağ.	%Ağ.	%AZ	1/1-AZ	Nihai ağırlıklar
Sb ₂ O ₃	0.052	0.026	291.517	7.579442	3.919726	0.00179	1.0002	3.91972
Na ₂ CO ₃	0.474	0.237	105.988	25.119156	12.99043	3.0058	1.03099	13.393
Nb ₂ O ₅	0.948	0.474	265.807	125.992518	65.15734	0.001	1.0001	65.2225
K ₂ CO ₃	0.474	0.237	138.204	32.754348	16.9389	4.0870	1.04261	176607
Li ₂ CO 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

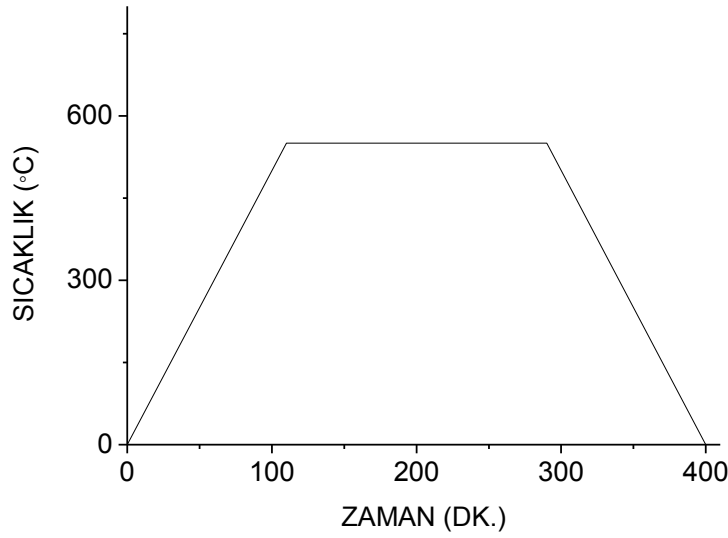
Kurşunsuz sistemlerin PZT'ye kıyasla en temel sorunlarından biri yüksek yoğunluk elde etmenin güç oluşu ve porozitenin tam olarak elimine edilememesidir. Bu da elektriksel özellikler bakımından olumsuz bir durumdur. Bu çalışmada tek eksenli kuru preslemeye kıyasla daha yüksek ham yoğunluk amacı güdülerek 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.Şekil3.2) markalıdır ve Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunmaktadır.



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 ısıl 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 3.4. 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.

BNKLT numuneleri için ise bu değerler 1125 °C de ve 2 saat, KNN-LS-C numuneleri için 1040 °C de 2 saat, KNN-LS numuneleri de 1140 °C de ve 2 saat süre boyunca sinterleme işlemi gerçekleşmiştir. KNN-LS numunelerinde referans olarak alınan Shujun Zhang ve ekibine ait 2007 yılında yayınlanan Characterization of lead free (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃-LiSbO₃ 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.

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



Resim 3.3. Shimadzu XRD-6000 markalı XRD

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 değerinde 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 değerleri 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 Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d33) Ölçümleri

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

$$\epsilon_r = \frac{C \times h}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.6)$$

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

Piezoelektrik Sabiti (d33) Ölçümleri için yüzeyleri iletken kaplanmış numunelerin piezoelektrik sabiti ölçümleri olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Piezo d₃₃ Test cihazında yapılmıştır.

3.4.4.2 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümleri

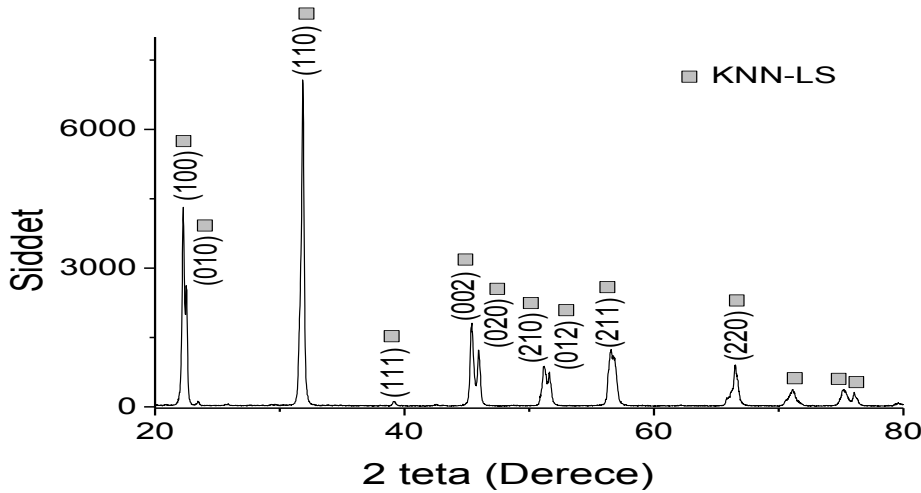
Kaplanmış numuneler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan kutuplama cihazında 60° C’de silikon yağı ortamında kutuplanmıştır. Kutuplanan numunelerin Piezoelektrik Sabiti (d33) ölçümler belirli zaman aralıklarıyla ölçülmüş yaşlanma davranışı incelenmiştir.

4. BULGULAR

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

4.1.1 0.948(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - 0.052LiSbO₃ Kompozisyonunun XRD Analizi Sonuçları

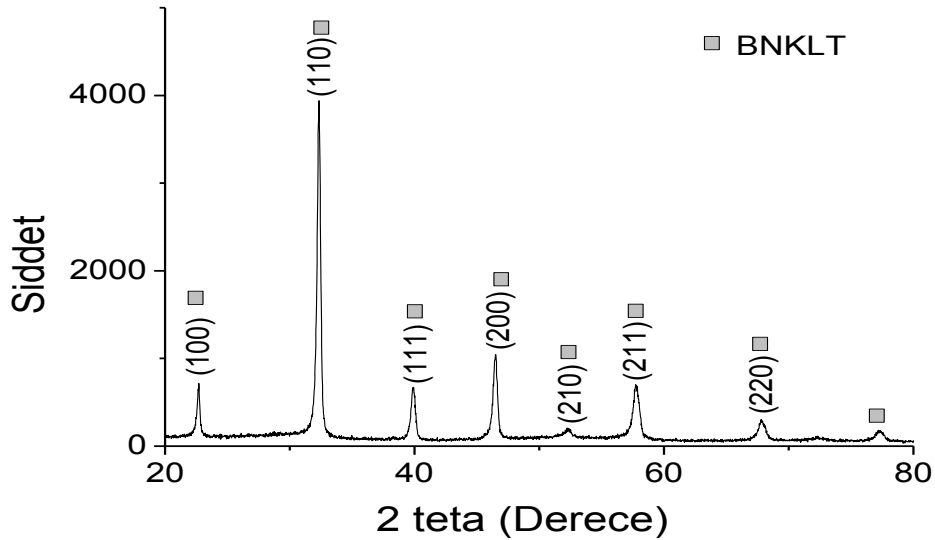
Şekil 4.1’de (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - LiSbO₃ (KNN-LS) sisteminin XRD analiz sonucu verilmiştir. KNN-LS kompozisyonu kalsine edildikten sonra yapılan XRD sonuçlarında ikincil fazların bulunmadığı sadece istenilen perovskit fazların var olduğu görülmektedir. A-yerleşiminde bulunan (K_{0.5} Na_{0.5})⁺ 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 4.1’te görüldüğü gibi Yaklaşık 2θ=47° de bir pik ayrışması söz konusudur. Bu da daha önce değinildiği gibi yapının tetragonal simetriye sahip olduğunu ifade eder. Saito 2006 %5 Li katkısının KNN-LS sisteminde ortorombik-tetragonal morfotropik (iki fazlı) kompozisyon olduğunu ifade etmiştir. Burada yapılan gözlemler kompozisyonun muhtemelen Sb ilavesiyle birlikte tetragonale kaymış olduğu şeklindedir.



Şekil 4.1. KNN-LS sisteminin XRD analiz sonucu

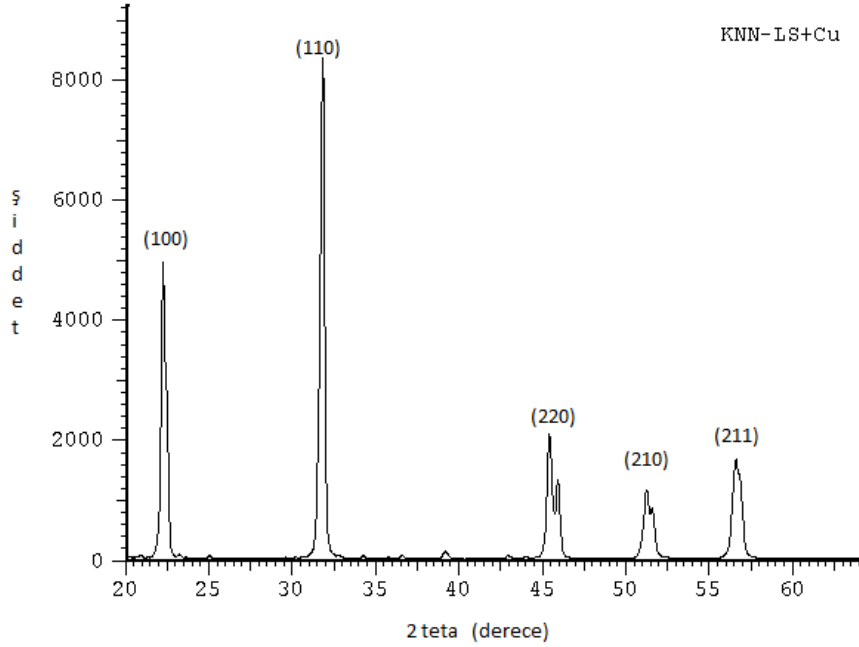
4.1.2 Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ Kompozisyonun XRD Sonuçları

Şekil 4.2’de 650°C’de 3 saat süreyle kalsine edilmiş Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ (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 ABO₃ şeklinde ifade edildiği bilinmektedir. BNT bazlı kompozisyonlarda PZT esaslı kompozisyonlardan farklı olarak A-yerleşiminin değiştirilmesi piezoelektrik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır. A-yerleşiminde bulunan (Bi_{0.5} Na_{0.5})⁺² iyonları yerine Ba⁺², (Bi_{0.5} K_{0.5})⁺², Ba⁺² - (Bi_{0.5} 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}) NbO₃ - 0.052LiSbO₃ + %1mol Cu Kompozisyonun XRD Sonuçları



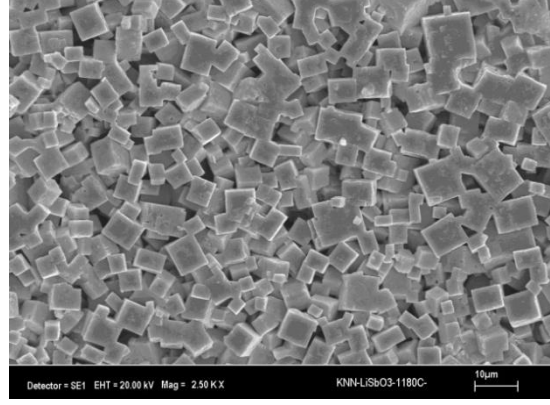
Şekil 4.3. KNN-LS-Cu sisteminin XRD analiz sonucu

Şekil 4.3'te (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - LiSbO₃ - %1mol Cu (KNN-LS-Cu) sisteminin XRD analiz sonucu verilmiştir. KNN-LS-Cu 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 2θ=47° de bir pik ayrışması söz konusudur. Bu da daha önce değinildiği gibi yapının tetragonal simetriye sahip olduğunu ifade eder. Saito 2006 %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.

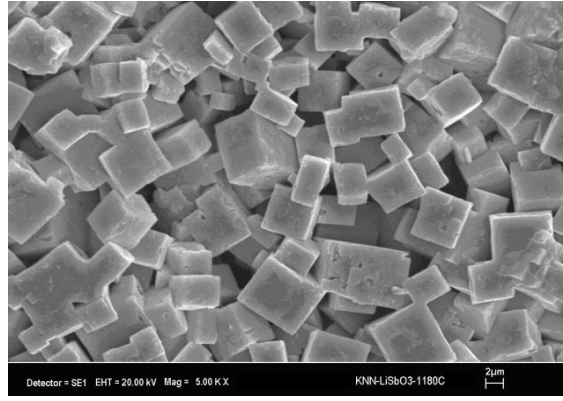
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları

4.2.1 (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - LiSbO₃ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları

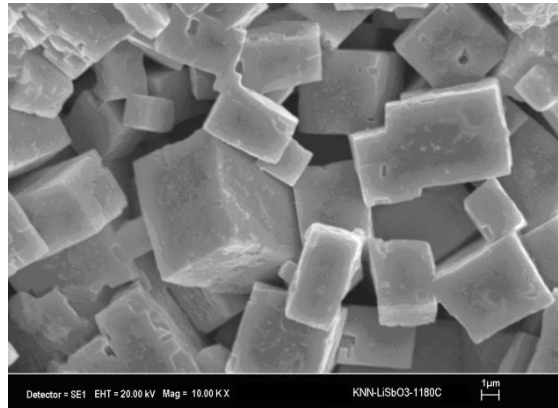
(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ - LiSbO₃ kompozisyonuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.4'da verilmiştir. Görüntülerde numunelerin gözenek içerdiği görülmektedir. LiSbO₃ katkısı artırılarak morfotrobik faz sınırında olmak kaydıyla sıvı faz oluşumunun artırılması hedeflenmiştir. Buna rağmen istenilen yoğunluk elde edilememiştir. Bu problemle KNN tabanlı seramiklerde sık karşılaşıldığı bilinmektedir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 EDX analizi sonucunda elementlerin rastgele seçilen bir bölgede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



(a)

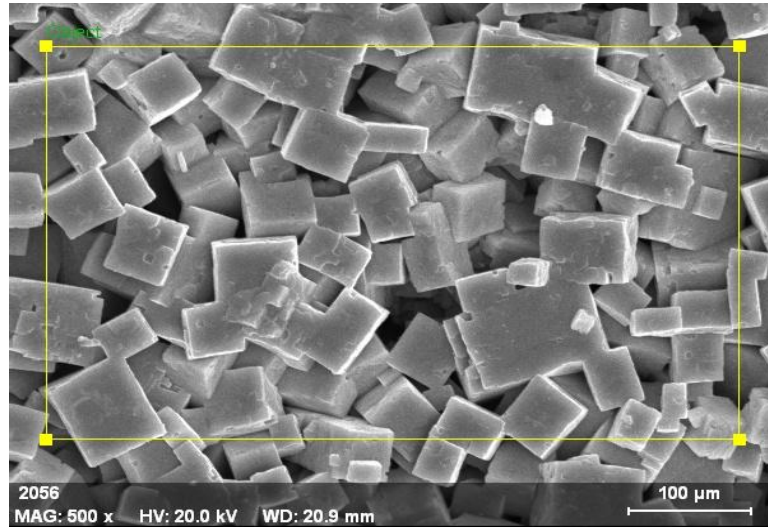


(b)

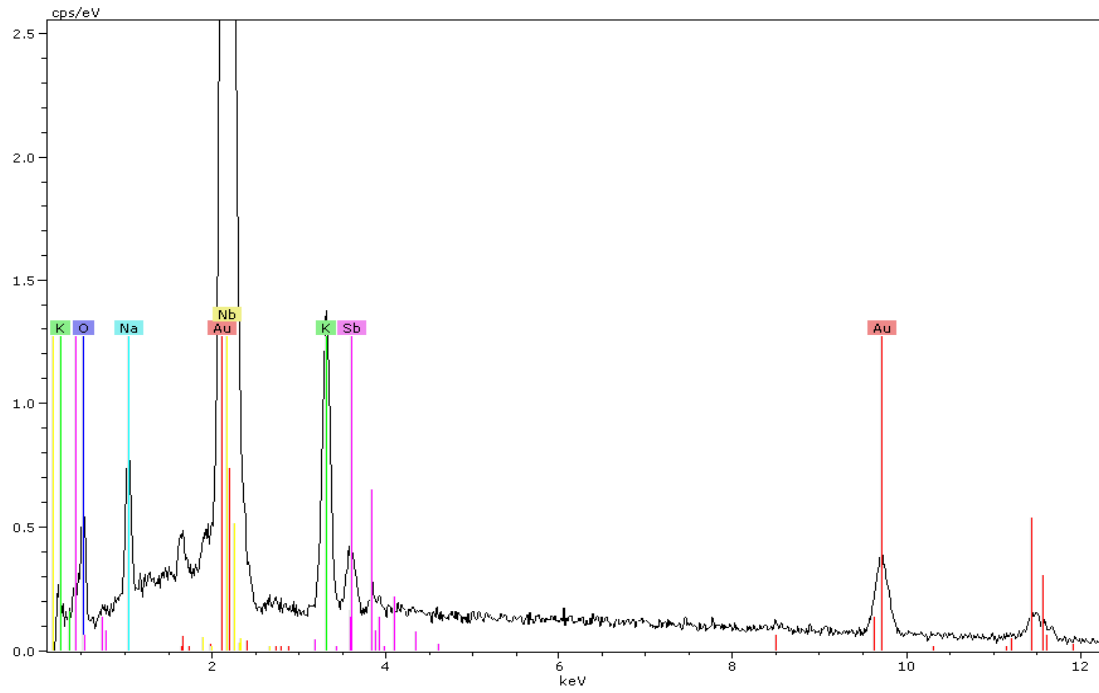


(c)

Şekil 4.4. a)5.00KX b)15.00KX c)10.00KX büyütme 1140°C’de sinterlenmiş KNN-LS numunesinin SEM analiz sonuçları



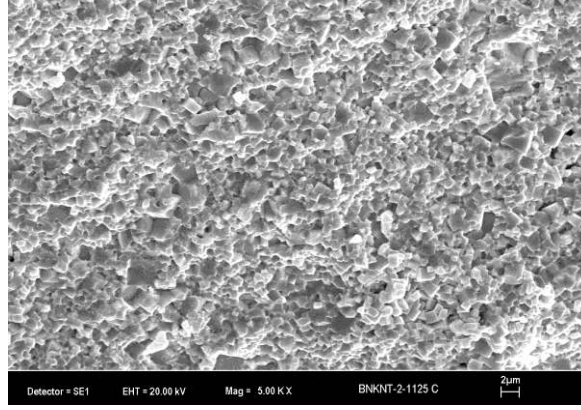
Şekil 4.5. KNN-LS numunesinin EDX alan analiz görüntüsü



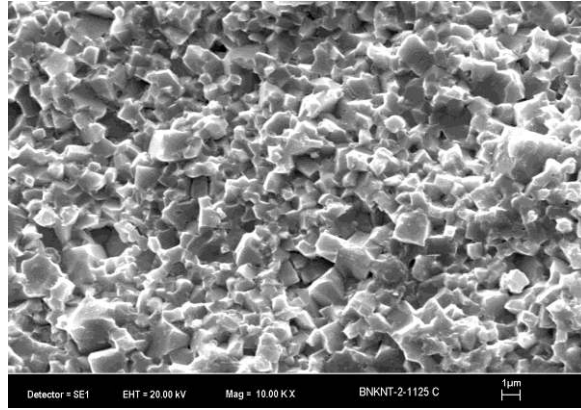
Şekil 4.6. KNN-LS numunesinin EDX alan analiz grafiği

4.2.2 Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ Kompozisyonunun SEM Analizi Bulguları

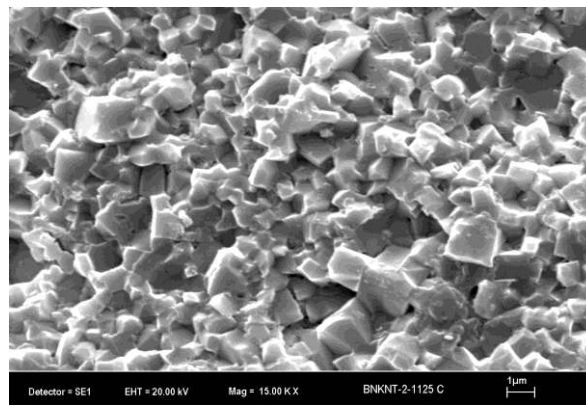
Bi_{0.5} (Na_{0.75} K_{0.20} Li_{0.05})_{0.5}TiO₃ kompozisyonuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Yapının BNT tabanlı seramiklere benzemesi Na, K ve Li iyonlarının yer değiştirmelerinden ve mikro yapıyı etkilememesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 EDX analizi sonucunda elementlerin rastgele seçilen bir bölgede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



(a)

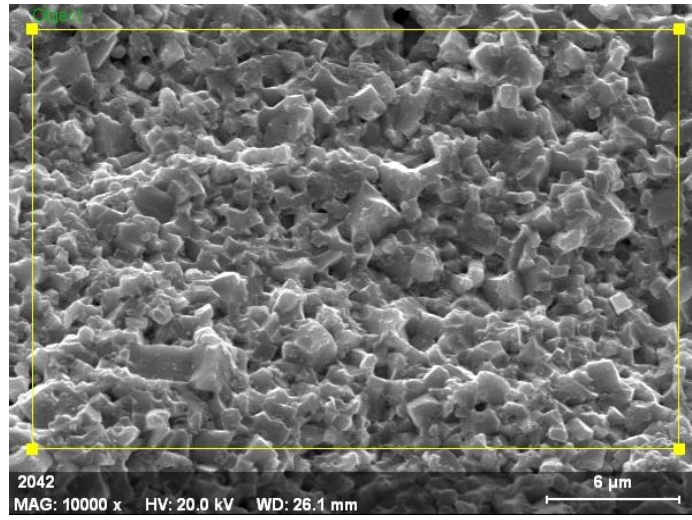


(b)

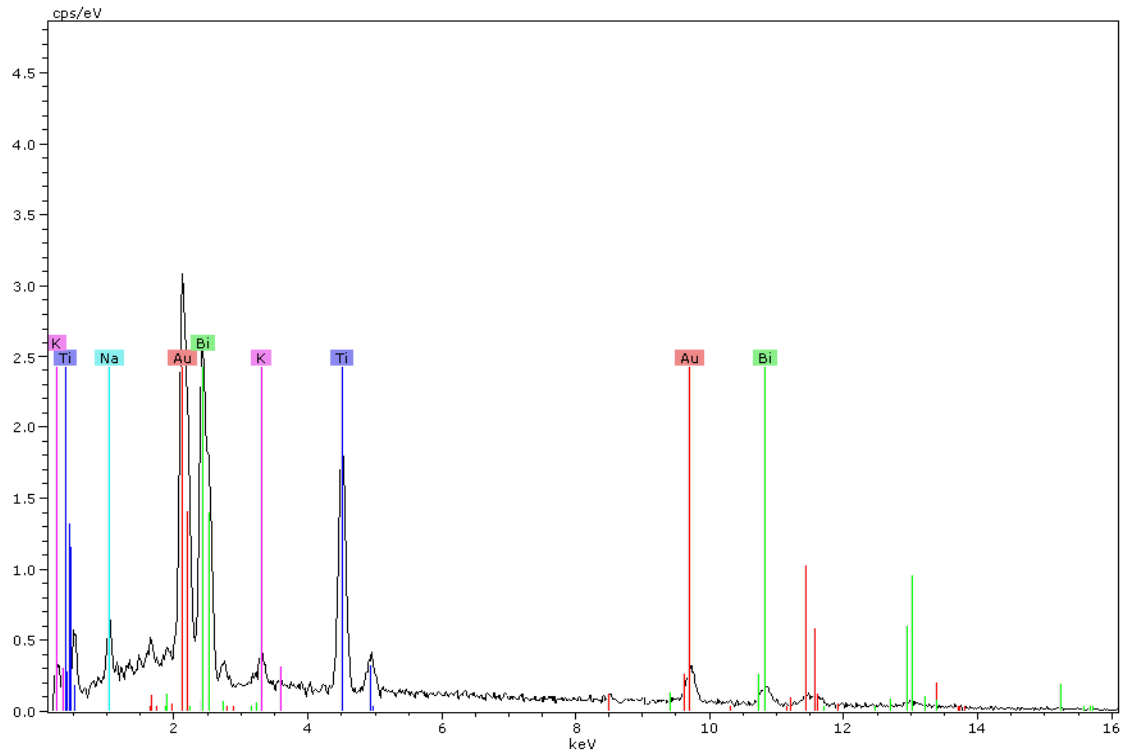


(c)

Şekil 4.7. a)5.00KX b)15.00KX c)10.00KX büyütme 1125°C'de sinterlenmiş BNKLT numunesinin SEM analiz sonuçları

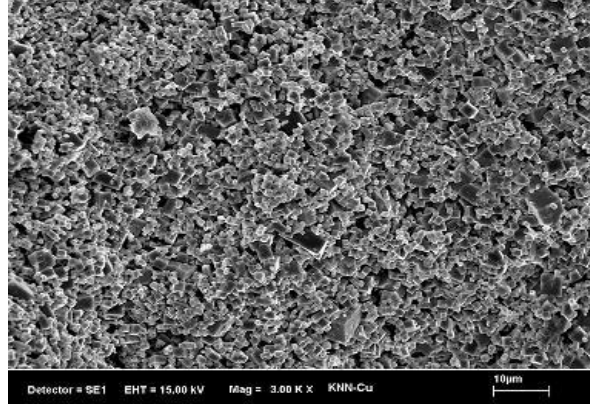


Şekil 4.8. BNKLT numunesinin EDX alan analiz görüntüsü

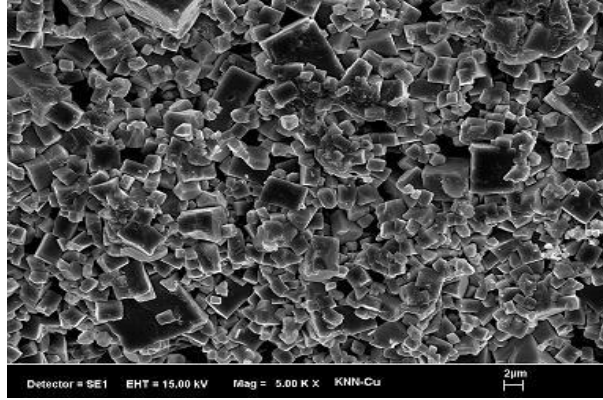


Şekil 4.9. BNKLT numunesinin EDX alan analiz grafiği

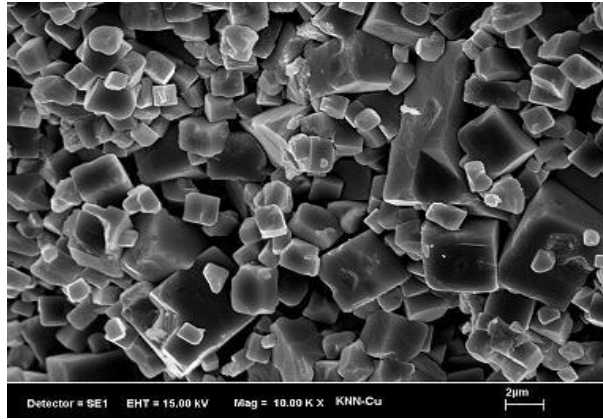
4.2.3. $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3 + \%1\text{mol Cu}$ Kompozisyonun SEM Analizi Bulguları



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.10. a)5.00KX b)15.00KX c)10.00KX büyütme 1040°C 'de sinterlenmiş KNN-LS-C numunesinin SEM analiz sonuçları

4.3 Numunelerde Ağırlık Kaybı ve Fiziksel Özellikler

4.3.1 Ağırlık Kaybı Bulguları %

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

	Bağlayıcı Giderme Sonrası Ağırlık Kaybı, %	Sinterleme Sonrası Ağırlık Kaybı, %
BNKLT	5.6	2.314
KNN-LS	5.9	2.010
KNN-LS-C	6.2	2.078

4.3.2 Su Emme Testi Bulguları

Çizelge 4.2 Su emme test sonuçları

Numune	Kuru ağırlık, D(g)	Yaş ağırlık, W(g)	Asılı ağırlık, S(g)	Bulk yoğunluk, B(g/cm ³)	Görünür Yoğunluk, GY(g/cm ³)	Kapalı porozite, P	Su emme, %SE
BNKLT	0.7087	0.712	0.6003	6.3446	6.5378	0.0295	0.4656
KNN-LS	0.7666	0.816	0.6285	4.0710	5.5510	0.2665	6.5400
KNN-LS-C	0.8356	0.912	0.6501	3.1896	4.5045	0.2919	9.1550

4.4 Piezoelektrik Özellik Analizi Bulguları

4.4.1 Dielektrik Özellikler ve Piezoelektriklik Sabiti (d33) 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 yükselbileceği 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, KNN-LS-Cu, 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)	Tan δ (100Hz)	Tan δ (1kHz)	d33 (pC/N)
BNKLT	337	717	515	1095	0.1146	0.4625	77
KNN-LS	282	355	484	615	0.1030	0.2052	116
KNN-LS-Cu	467	1784	668	2681	0.3748	1.0070	126

4.4.2 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümü Bulguları

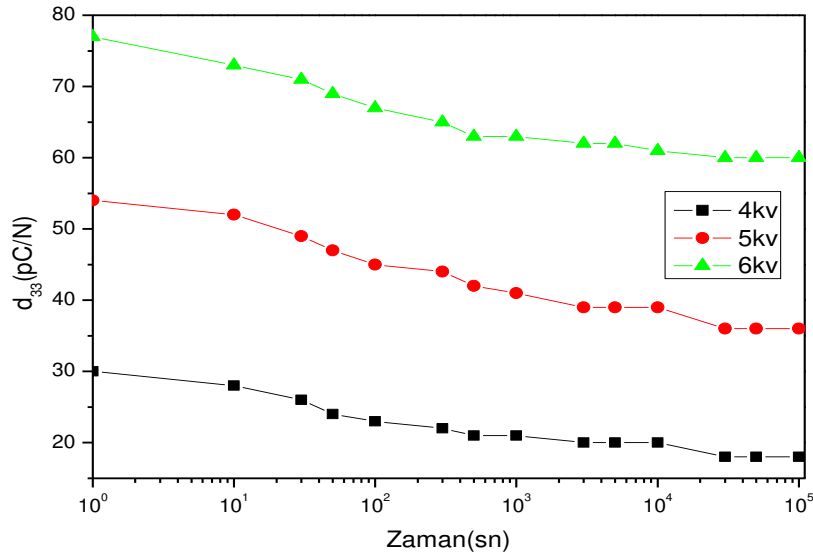
Numuneler 1.-10.-30.-50.-100.-300.-500.-1000.-3000.-5000.-10000.-30000.-50000.-100000.' sn lerde dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve piezoelektrik yük sabiti ölçümleri yapılmış 1.sn'den 100000.sn'ye kadar olan değişim Çizelge 4.4'te yüzde (%) cinsinden ifade edilmiştir.

Çizelge 4.4 BNKLT, KNN-LS-Cu, KNN-LS Numuneleri için depolarizasyonda zamanın etkisi (ϵ_r : dielektrik sabiti, $\tan\delta$: dielektrik kayıp, d_{33} : piezoelektrik yük sabiti)

Kutuplama voltajı		BNKLT	KNN-LS	KNN-LS-Cu
3kV	d_{33}	%60 azalma	%32 azalma	%28.33 azalma
	ϵ_r	%26 artış	%10.22 artış	%2.5 artış
	$\tan\delta$	%26.7 artış	%10.14 artış	%2.6 artış
3.5kV	d_{33}	%46.24azalma	%30.18 azalma	%22 azalma
	ϵ_r	%23artış	%9.9 artış	%2.8artış
	$\tan\delta$	%23.27 artış	%9.8 artış	%2.7 artış
4kV	d_{33}	%40 azalma	%26.31 azalma	%19.04azalma
	ϵ_r	%20.10 artış	%8 .58 artış	%2.27 artış
	$\tan\delta$	%21.10 artış	%11artış	%3.78 artış
5kV	d_{33}	%33.33 azalma	%7.75 azalma	%13.49 azalma
	ϵ_r	-	-	-
	$\tan\delta$	-	-	-

Çizelge 4.5 BNKLT Numunesi İçin Zamana Bağlı (d_{33}) Ölçümleri (Yaşlanma)

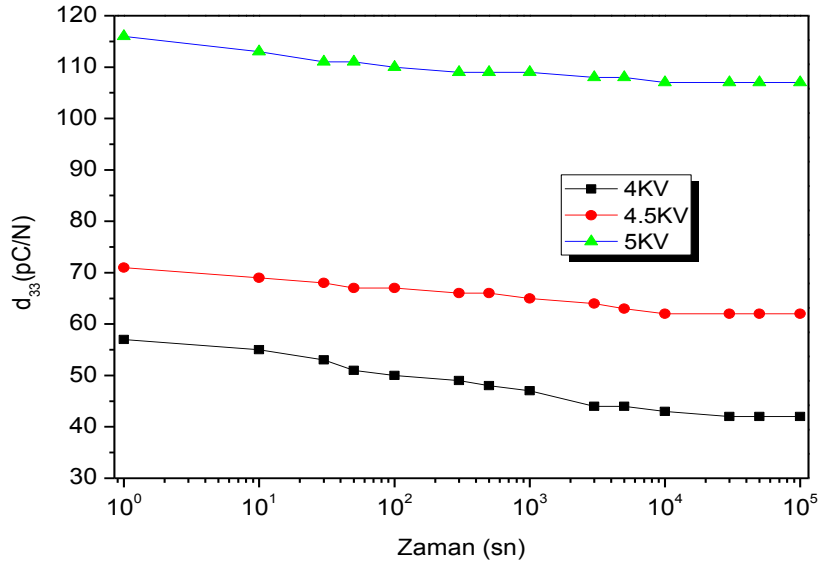
Zaman	4KV	5KV	6KV
1sn	30	54	77
10sn	28	52	73
30sn	26	49	71
50sn	24	47	69
100sn	23	45	67
300sn	22	44	65
500sn	21	42	63
1000sn	21	41	63
3000sn	20	39	62
5000sn	20	39	62
10000sn	20	39	61
30000sn	18	36	60
50000sn	18	36	60
100000sn	18	36	60



Şekil 4.11. Kutuplanmış BNKLT için ölçülen d_{33} değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.6KNN-LS Numunesi İçin Zamana Bağlı (d_{33}) Ölçümleri (Yaşlanma)

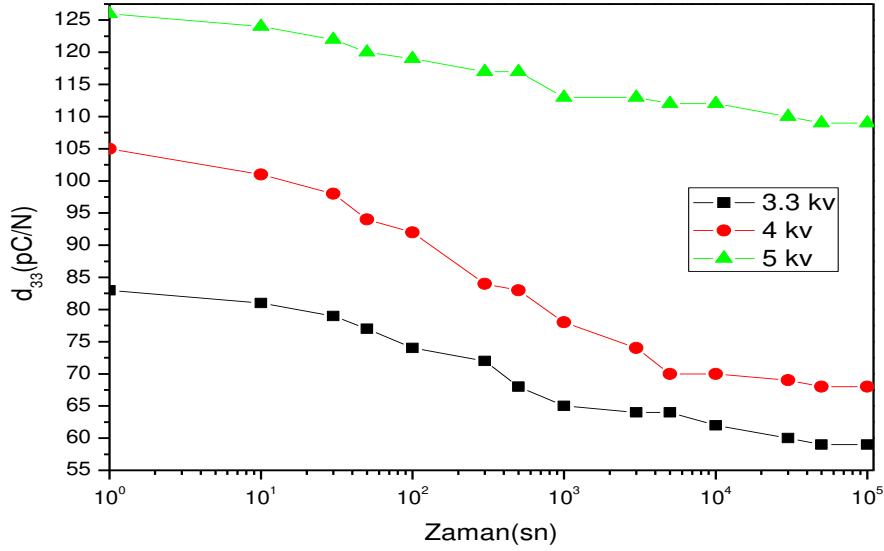
Zaman	4KV	4.5KV	5KV
1sn	57	71	116
10sn	55	69	113
30sn	53	68	111
50sn	51	67	111
100sn	50	67	110
300sn	49	66	109
500sn	48	66	109
1000sn	47	65	109
3000sn	44	64	108
5000sn	44	63	108
10000sn	43	62	107
30000sn	42	62	107
50000sn	42	62	107
100000sn	42	62	107



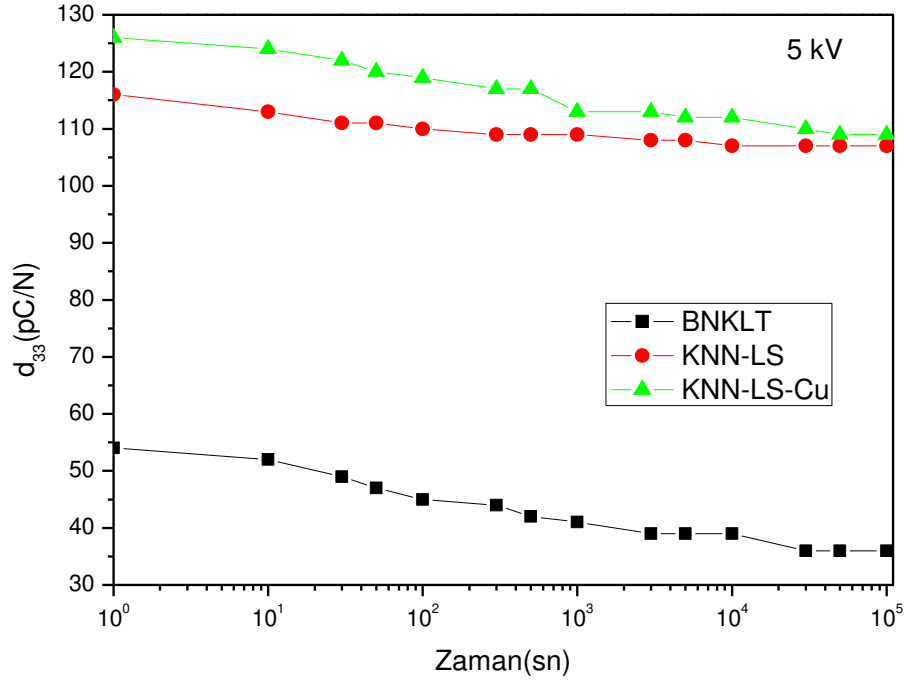
Şekil 4.12. Kutuplanmış KNN-LS için ölçülen d_{33} değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.7 KNN-LS-C Numunesi İçin Zamana Bağlı (d_{33}) Ölçümleri (Yaşlanma)

Zaman	3.3KV	4KV	5KV
1sn	83	105	126
10sn	81	101	124
30sn	79	98	122
50sn	77	94	120
100sn	74	92	119
300sn	72	84	117
500sn	68	83	117
1000sn	65	78	113
3000sn	64	74	113
5000sn	64	70	112
10000sn	62	70	112
30000sn	60	69	110
50000sn	59	68	109
100000sn	59	68	109



Şekil 4.13. Kutuplanmış KNN-LS-C için ölçülen d_{33} değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.14 BNKLT, KNN-LS, KNN-LS-Cu numunelerinin 5 kV DC voltaj uygulanarak kutuplanmasından sonra ölçülen d_{33} değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

KNN-LS kompozisyonunda yoğunluk 4.071g/cm^3 olarak bulunmuştur. Önceki çalışmalara yakın değerler elde edilmiş. (4.3g/cm^3) Piezoelektrik sabiti ise önceki çalışmalarda 265pC/N olarak bulunmuşken bu çalışmada 116pC/N olarak bulunmuştur.

KNN_LS_Cu kompozisyonunda yoğunluk 3.18g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Literatürdeki yoğunluk 3.98g/cm^3 tür. Piezoelektrik sabiti 126pC/N olarak ölçülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda bu değer 118pC/N olarak bulunmuştur.

BNKLT kompozisyonunda yoğunluk 6.344g/cm^3 olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalardaki yoğunluk 6.701g/cm^3 olarak bulunmuştur. Ancak dielektrik sabiti ve piezoelektrik sabitlerde beklenen yoğunluğa ulaşılamamıştır. Literatürdeki çalışmalarda piezoelektrik sabiti 171pC/N olarak bulunmuşken bu çalışmada bu değer 116pC/N olarak ölçülmüştür.

BNKLT kompozisyonunda yoğunluk literatüre yakın bulunmasına rağmen elektriksel özelliklerde istenilen değerlere ulaşılamamıştır. Yaşlanma BNKL' te kompozisyonunda fazlaca görülmüştür. Polarizasyonda 10^5 .sn ye kadar 4 kV da %40 azalma olmuştur.

BNKLT sisteminde KNN-LS ye oranla yoğunluk problemi çok daha az yaşanmaktadır. KNN-LS sisteminde yoğunluk büyük problem oluşturmaktadır. Dolayısı ile hem mekanik hem elektriksel özellikler diğer sistemlere nazaran düşüktür.

Bakır katkısı yoğunlukta olumsuz etki yaparken yaşlanma davranışında olumlu etki yapmış, yaşlanmayı geciktirmiştir.

KNN-LS sisteminde yaşlanma; 10^5 .sn ye kadar 4 kV da %26.31 azalırken bu bakır ilavesinde %19.04'e düşüyor. BNKLT de ise bu değer %40 olarak ölçülüyor. Yaşlanma özelliklerinde bakır katkısı oldukça olumlu etki yapmıştır. Bakırın katkısının düşük yoğunluk problemi aşıldığı zaman PZT ye alternatif malzeme olabilir.

Uygulanan elektrik voltajı arttıkça piezoelektrik sabiti değerleride artış gösteriyor. Aynı zamanda da uygulanan elektrik voltajının artmasıda aynı malzemede yaşlanmayı geiktirici etki yapmıştır.

Kurşunsuz sistemlerin kurşunlu sistemler gibi toksik olmayışı bu malzemelerin güvenle kullanımının nn açmaktadır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- 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.
- Carazo A.V. (2000). Novel Piezoelectric Transducers for High Voltage Measurements Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, 29-48.
- 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
- Gallego J. A.(1989). Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers, 804-815
- 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.
- 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**.
- 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.
- Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H. (1971). Piezoelectric Ceramics. R.A.N. Publishers: Marietta, OH, USA, 317.
- Jassim S., Al-Jumail A. M., Easteal A. J. , Dodd D., Crofts D. (2002). Piezoelektric Polymer with some optical characteristics. *Polymer Testing*, **21**: 519-522.
- 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.
- Mason W. P. (1981). Piezoelectricity, it's History and Aplication. *Journal American Soc.* 1561- 1566.
- Nye, J.F. (1957). Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, Oxford.
- 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 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 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*, 12.
- 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 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *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.* 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* **4**: 277-272.
- Uchino K., Giniewicz J. R., (2003). Micromechatronics. Marcel Dekker, Inc.
- 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.
- Zhao C., (2011). Ultrasonic Motors: Technologies and Applications. *Springer*, 39-40.

İnternet Kaynakları

1. <http://www.cnnturk.com/2009/bilim.teknoloji/teknoloji/01/09/sac.telinden.ince.malzemeyle.elektrik.urettiler/508222.0/index.html>
2. www.bdtic.com/Ramtron/FRAM/index.html
3. http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html
4. [http:// www. morganelectroceramics.com](http://www.morganelectroceramics.com) (Morgan Electro Ceramics, Ocak 2007, Piezo Ceramics Tutorial, USA)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Birkız Dilek KARGI

Doğum Yeri : Altındağ

Doğum Tarihi : 04.11.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Aydın Lisesi 2004

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi-Malzeme Bilimi
ve Mühendisliği Bölümü- 2009

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü-Seramik
Mühendisliği A.B.D.-2012

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıllar:

Afyon Kocatepe Üniversitesi-2009-2010

Mersinli Ortak Sağlık Güvenlik Birimi-Halen