



**BiNaTiO₃ ve KNaNbO₃ TABANLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE
KATKILANDIRMAYLA DEĞİŞEN SİNERLEME KOŞULLARININ
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahmud Cemaleddin YALÇIN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2017

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BiNaTiO₃ ve KNaNbO₃ TABANLI PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERDE KATKILANDIRMAYLA DEĞİŞEN
SİNERLEME KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

Mahmud Cemaleddin YALÇIN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Temmuz 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Mahmud Cemalettin YALÇIN tarafından hazırlanan “**BiNaTiO₃ ve KNaNbO₃ Tabanlı Piezoelektrik Seramiklerde Katkılandırmayla Değişen Sinterleme Koşullarının Optimizasyonu**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca **12/ 07/2017** 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 : Prof. Dr. Erdal ÇELİK
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Mustafa Serhat BAŞPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

[Handwritten signatures of the jury members]

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

.....
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR
Enstitü Müdürü

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.

12/07/2017



Mahmud Cemaleddin YALÇIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BiNaTiO₃ ve KNaNbO₃ TABANLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE KATKILANDIRMAYLA DEĞİŞEN SİNERJİLEME KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Mahmud Cemaleddin YALÇIN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Günümüz elektronik endüstrisinin pek çok cihazın üretiminde kullanmakta olduğu piezoelektrik malzemelerde ortaya çıkan bir sorun bu tez çalışmasının temel amacını oluşturmaktadır. Son elli yılı aşkın bir süredir bilinen ve üretilen kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat (PMN-PT) ve kurşun çinko niyobat-kurşun titanat (PZN-PT) gibi perovskit kristal yapılı katı çözeltili formundaki malzemeler üstün piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler göstermektedir. Bu özelliklerin sayesinde gerek sivil gerekse askeri alanda pek çok ultrasonik dönüştürücü, SONAR, sensör, aktüatör, yakıt enjektörü ve taramalı elektron mikroskopları için nano-pozisyoner gibi uygulamalarda yaygın kullanım alanı bulan bu malzemelerin tümünün içeriğinde ağırlıkça %60'ın üzerinde toksik bir ağır metal olan kurşun bulunmaktadır. Teknolojik bakımdan vazgeçilemez olmuş bu malzemelerin üretimleri sırasında yüksek sıcaklıklarda kolayca buharlaşan kurşunun çok ciddi çevre sorunlarına ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilere yol açtığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yakın geçmişte piezoelektrik malzeme seçiminde ve üretiminde yegane kriter üstün özelliklerin elde edilmesi iken Avrupa Birliği (EU) ülkelerinde çıkarılan kanunlarla bileşiminde kurşun (Pb) içeren malzemelerin yasaklanmasıyla günümüzde “kurşunsuz piezoelektrik” malzemelerin geliştirilmesi ciddi bir talep görmektedir. Son yıllarda başta PZT olmak üzere kurşun içeren piezoelektrik malzemelere alternatif olarak üretim ve özelliklerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu malzemeler arasında öne çıkan başlıca iki temel sistem; BiNaTiO₃ (BNT) ve KNaNbO₃ (KNN) olmuştur. Ancak bu malzemelerin

üretiminde veya özelliklerinde görülen sorunlar henüz tam olarak aşılamamıştır. BNT’de görülen Curie sıcaklığının (T_c) altındaki faz dönüşümü ve KNN’de üretimde yoğunlaşma sıkıntıları, özelliklerin sıcaklığa oldukça bağımlı olması ve stokiometri kontrolünün alkalilerin buharlaşması nedeniyle zorlaşmasından dolayı bu problemleri aşmak için bazı stratejiler izlenmiştir. Yoğunluk problemlerini aşmada sıcak izostatik presleme (HIP), spark plazma sinterlemesi (SPS) gibi teknikler denenmiş ve başarılı sonuçlar rapor edilmiştir. Ancak bu tekniklerin endüstriyel uygulamalar bakımından ekonomik ve pratik olmadığı da açıktır. Konvansiyonel üretim tekniklerinden vazgeçmeden bileşime katılan katkılarla modifiye edilen sistemler oldukça iyi özellikler sunmaktadır. Bu çalışmanın amacı BNT ve KNN bazlı çevre dostu kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin yüksek saflıkta ticari toz hammaddelerden yola çıkarak katı hal yöntemiyle üretimi ve özelliklerinin ölçümüdür. Her iki sistemde de kullanılan katkılar üstün malzeme özelliklerinin sağlanmasında en kritik adım olan sinterleme koşullarını değiştirebilecektir. Bu bakımdan sinterlemede etkin olan termodinamik ve kinetik koşulların optimize edilerek sistematik bilgilerin ortaya konulması amaçlanmaktadır.

2017, xv + 101 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrosesamik, Kurşunsuz Piezoelektrik, Bor, Sinterleme, Piezoelektrik Sabiti, Dielektrik Sabiti

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

OPTIMIZATION OF SINTERING CONDITIONS DEPENDING ON DOPING IN
BiNaTiO₃ and KNaNbO₃ BASED PIEZOELECTRIC CERAMICS

Mahmud Cemaleddin YALÇIN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Metin Özgül

A problem existing on piezoelectric materials which today's electronic industry use to manufacture many devices constitutes the main goal of this thesis. Several materials in solid solution form with perovskite structure such as lead zirconate titanate (PZT), lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) and lead zinc niobate-lead titanate (PZN-PT) that are known and produced over five decades offer excellent piezoelectric and ferroelectric properties. These materials that have a wide range usage for both civilian and military applications such as ultrasonic transducer, SONAR, sensor, actuator, fuel injector and nano-positioner for scanning electron microscope contain lead (Pb) more than 60 percent by weight which is a toxic heavy metal. It has been revealed that lead can evaporate easily during the processing of these technologically essential materials at elevated temperatures and cause both severe environmental and health problems. For this reason, recently lead contained materials have been banned in European Union (EU) countries and current materials selection criteria for piezoelectric include not only superior properties but being environmentally friendliness. Today there is an increased demand for developing "lead-free piezoelectric materials". In recent years, a remarkable effort has been made to produce alternative materials for lead-based piezoelectric materials, especially PZT, and improve their properties. Among these materials, there are two main systems shined up: BiNaTiO₃ (BNT) and KNaNbO₃ (KNN). However, there are still many challenging problems to overcome on synthesis and improving properties. Some strategies have been pursued to overcome problems such as phase transformation under Curie temperature (T_c) in BNT, poor densification, temperature

dependent properties and difficulties in controlling the stoichiometry due to volatility of alkalis in KNN. On the purpose of solving density problems, some techniques such as hot isostatic pressing (HIP), spark plasma sintering (SPS) have been studied and successful results were reported. However, it is clear that those techniques are not economic and practical for industry. Many modified systems with dopants still using conventional techniques offer quite good properties. The purpose of this study is to produce BNT and KNN-based environmental friendly lead-free piezoelectric ceramics using high-purity raw materials via solid-state method and measure their properties. Dopants used in both systems can alter sintering conditions that is the most critical step for obtaining superior material properties. In this respect, it is aimed to reveal systematical results by optimizing both thermodynamic and kinetic conditions taking effect on sintering.

2017, xv + 101 pages

Keywords: Electroceramics, Lead-Free Piezoelectric, Boron, Sintering, Piezoelectric Coefficient, Dielectric Constant

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL'e, göstermiş oldukları büyük sabır ve maddi manevi katkılarıyla beni asla yalnız bırakmayan değerli annem ve babam Nazire-Yılmaz YALÇIN'a, sevgili kardeşlerim Edibe ve Esmâ Nur'a, deneysel çalışmalarımda bana elinden gelen her türlü yardımı yapan güzel ahlaklı arkadaşım Samet ABBAK'a, yaptığım deneysel çalışmaların analizlerini gerçekleştiren ve bana abilik yapan Uzman Serhat TIKIZ ve Uzman Hakan ŞAHİN'e, yüksek lisansım esnasında bana çalışma ortamı ve imkanı sağlayan Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine, TUAM'da şefimiz olarak görev yapan, tavsiyeleri ve neşesiyle yanımızda olan İbrahim SATILMIŞ'a ve bu günlere gelebilmemde emeği geçen tüm hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mahmud Cemaleddin YALÇIN
AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Piezoelektrik Malzemelerin Tarihçesi	2
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	6
2.1 Dielektrik Özellik	6
2.1.1 Kapasitans.....	6
2.1.2 Polarizasyon	8
2.1.2.1 Polarizasyon Mekanizmaları	11
2.2 Ferroelektrik Özellik.....	13
2.3 Piezoelektrik Özellik.....	16
2.4 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon	17
2.4.1 Polarizasyon, Domainler ve Ferroelektrik Histeresiz.....	17
2.4.2 Piezoelektrik Sabiti.....	22
2.4.3 Dielektrik Katsayıları	24
2.4.4 Elektromekanik Eşleşme Faktörü.....	25
2.5 Piezoelektrik Seramik Malzemeler	27
2.5.1 PbZrTiO ₃ (PZT).....	27
2.5.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	32
2.5.2.1 BiNaTiO ₃ (BNT) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	33
2.5.2.2 KNaNbO ₃ (KNN) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	36
2.6 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları	39
2.6.1 Sensörler	39
2.6.2 Üreteçler	40
2.6.3 Aktüatörler.....	41

2.6.4 Transdüserler	42
2.7 Sinterleme	42
2.7.1. Sinterlemenin Önemi	42
2.7.2 Sinterleme Çeşitleri	43
2.7.2.1 Katı Hal Sinterlemesi	43
2.7.2.2 Sıvı Faz Sinterlemesi	47
3. MATERYAL ve METOT	49
3.1 Deney Programı	49
3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	51
3.2.1 Hammaddeler ve Özellikleri	51
3.2.2 Kimyasal Sıvılar	51
3.3 Numune Hazırlama	51
3.3.1 Toz Hazırlama	51
3.3.1.1 Ateş Zayıtının Hesaplanması	51
3.3.1.2 Reçete Hesabı	52
3.3.1.3 Öğütme	53
3.3.1.4 Kalsinasyon	54
3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi	55
3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma	56
3.3.4 Sinterleme	56
3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması	58
3.3.6 Kutuplama	59
3.4 Numunelere Uygulanan Testler	59
3.4.1 Mineralojik (Faz) Analiz Testi (X-Işını Kırınımı, XRD)	59
3.4.2 Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Ölçümleri	60
3.4.3 Dielektrik Özellik Ölçümleri	61
3.4.4 Polarizasyon Ölçümleri	61
3.4.5 Mikro Yapı Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM)	62
3.4.6 Su Emme Testi (Arşimet)	62
3.4.6.1 Bulk Yoğunluk	63
3.4.6.2 Görünür Yoğunluk	63
3.4.6.3 Görünür Porozite	63
3.4.6.4 Su Emme Değerleri	63
4. BULGULAR	64

4.1 Minerolojik (Faz) Analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları	64
4.1.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin XRD Analiz Sonuçları	64
4.1.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin XRD Analiz Sonuçları	71
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları	74
4.2.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin SEM Analiz Sonuçları	74
4.2.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin SEM Analiz Sonuçları	77
4.3 Su Emme Testi (Arşimet Testi) Sonuçları	79
4.3.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Su Emme Testi Sonuçları	79
4.3.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin Su Emme Testi Sonuçları	82
4.4 Piezoelektrik Özellik Analiz Sonuçları	85
4.4.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Sonuçları	85
4.4.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Sonuçları	88
4.4.3 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	89
4.4.4 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları	91
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	93
6. KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	101

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$\text{\AA}$	Angstrom
T_C	Curie sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
$\tan \delta$	Dielektrik kayıp
ϵ_r	Dielektrik sabiti
p	Dipol momenti
$P_{\max}$	Doyum polarizasyonu (C/m^2)
E	Elektrik alan (Vm^{-1})
d	Elektrik yükleri arasındaki mesafe (m)
Q veya q	Elektrik yükü [Coulomb (C)]
k	Elektromekanik eşleşme faktörü
$E_{\max}$	En yüksek elektrik alan
ϵ	Geçirgenlik
σ	Gerilme (Nm^{-2})
S	Gerinim
Hz	Hertz (frekans birimi)
a ve c	Kafes parametresi
P_r	Kalıntı polarizasyon (C/m^2)
C	Kapasitans [C/V veya Farad (F)]
P_s	Kendiliğinden polarizasyon (C/m^2)
E_c	Koersif elektrik alan (Vm^{-1})
Q_m	Mekanik kalite faktörü
h	Numune kalınlığı (m)
g	Piezoelektrik gerilim tensörü
d_{33}	Piezoelektrik sabiti (C/N)
d_{ij}	Piezoelektrik tensörü
l	Plakalar arası mesafe (m)
P	Polarizasyon-kutuplaşma (C/m^2)
ϵ^T	Sabit gerilimdeki geçirgenlik
ϵ^S	Sabit gerinimdeki geçirgenlik
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
ϵ_0	Vakum geçirgenlik sabiti (8.85×10^{-12} Farad/m)
V	Voltaj
A	Yüzey alanı (m^2)
D	Yüzeydeki yük yoğunluğu (C/m^2)

Kısaltmalar

BNT-BT	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3
KNN-LS	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiSbO_3
KNN-5.2LS	$0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.052LiSbO_3
BNT-6BT	$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3
AC	Alternatif akım
NH_4OH	Amonyum Hidroksit
AZ	Ateş zayıyatı

Kısaltmalar (Devam)

EU	Avrupa Birliği
BT	Baryum Titanat (BaTiO_3)
BNT	Bizmut sodyum titanat (BiNaTiO_3)
B	Bulk yoğunluk (g/cm^3)
DC	Doğru akım
GP	Görünür porozite
GY	Görünür yoğunluk
PZN-PT	Kurşun çinko niyobat-kurşun titanat
PMN-PT	Kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat
PZT	Kurşun zirkonat titanat (PbZrTiO_3)
KA	Kuru ağırlık
MPB	Morfotropik faz sınırı
PVA	Polivinil alkol
KN	Potasyum niyobat (KNbO_3)
KNN	Potasyum sodyum niyobat (KNaNbO_3)
HIP	Sıcak İzostatik Pres
NN	Sodyum Niyobat (NaNbO_3)
CIP	Soğuk İzostatik Pres
SPS	Spark Plazma Sinterlemesi
SE	Su emme
SAA	Sudaki asılı ağırlık
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
YA	Yaş ağırlık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Paralel levhalı bir kapasitör, levhalar arasında (a) vakumun bulunması (b) dielektrik malzemenin bulunması durumu.	7
Şekil 2.2 Elektrik dipolü şematik gösterimi.	9
Şekil 2.3 (a) Vakumun bulunması durumunda kapasitör levhalarında depolanan yük, (b) polarize olmamış bir dielektrik malzemede dipollerin düzenlenmesi ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yük artışının şematik gösterimi.	10
Şekil 2.4 Polarizasyon mekanizmaları (Moulson and Hebert 2003).	13
Şekil 2.5 Baryum titanat birim hücresi (a) izometrik görünümü ve (b) bir yüzeyinin görünüşü, Ti^{+4} ve O^{-2} iyonlarının ötelenmesi	15
Şekil 2.6 Piezoelektrik bir malzemenin davranışı (a) Malzemedeki polarizasyon doğrultusu (b-c) Üreteç Davranışı (d-e) Motor davranışı.	16
Şekil 2.7 Curie sıcaklığı ile $BaTiO_3$ kristal yapı ilişkisi (a) Curie sıcaklığının üstünde: simetrik (b) Curie sıcaklığının altında: asimetric	18
Şekil 2.8 Domain duvarları (a) 180° lik domain duvarı şematik gösterimi, (b) 90° lik domain duvarı şematik gösterimi	18
Şekil 2.9 Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi	19
Şekil 2.10 Tipik piezoelektrik malzemelerdeki elektrik alan E ile polarizasyon P arasındaki ilişkinin şematik diyagramı	21
Şekil 2.11 Tipik piezoelektrik malzemelerdeki elektrik alan E ile gerinim S arasındaki ilişkinin şematik diyagramı	22
Şekil 2.12 Anizotropik özelliklerin ifadesi için kullanılan notasyon.	23
Şekil 2.13 İnce disk şeklindeki piezoelektrik malzemenin düzlemsel salınımları	27
Şekil 2.14 Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi	28
Şekil 2.15 Curie sıcaklığına göre PZT’de meydana gelen yapısal dönüşümler.	29
Şekil 2.16 $PbZrTiO_3$ Faz diyagramı	30
Şekil 2.17 BNT-BT faz diyagramı	34
Şekil 2.18 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ sistemine ait faz diyagramı	37
Şekil 2.19 Piezoelektrik sensör çeşitleri.	39
Şekil 2.20 Piezoelektrik üreteç tipleri	40
Şekil 2.21 Temel aktüatör çeşitleri.	41
Şekil 2.22 Sinterleme çeşitleri.	43
Şekil 2.23 Toplanan tanelerin enerjisini düşürebileceği muhtemel iki yolun şematik gösterimi	44

Şekil 2.24 (a) Tane sınırı ile katı/buhar arayüzeyleri arasındaki denge dihedral açısı (b) Tane sınırı ile sıvı faz arasındaki denge dihedral açısı.....	44
Şekil 2.25 Laplace gerilmesi (a) Boyun bölgesinde (a = partikül yarı çapı, sinterleme boyun yarı çapı, p = boyundış kavis yarı çapı), (b) Gözenekler çevresinde..	46
Şekil 2.26 Boyun bölgesindeki sinterleme mekanizmaları (1) Yüzey difüzyonu, (2) Buharlaştırma ve yoğunlaşma, (3) Kütle difüzyonu (4) Tane sınır difüzyonu	47
Şekil 2.27 Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları.....	48
Şekil 4.1 BNT-6BT sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu	64
Şekil 4.2 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarına göre 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	65
Şekil 4.3 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerine göre 1150°C de sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	66
Şekil 4.2 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarına göre 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	67
Şekil 4.3 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerine göre 1150°C de sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	67
Şekil 4.4 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında 12 saat sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	68
Şekil 4.5 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerinde 1150°C de sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	69
Şekil 4.4 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında 12 saat sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	70
Şekil 4.5 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerinde 1150°C de sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	70
Şekil 4.6 KNN-5.2LS sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu	71
Şekil 4.7 (a) 20-60° arasında taranmış farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş katkısız KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları	72
Şekil 4.8 (a) 20-60° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları	72
Şekil 4.7 (b) 21-24° ve 43-48° arasında taranmış farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş katkısız KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları	73
Şekil 4.8 (b) 21-24° ve 43-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları	73
Şekil 4.9 Farklı sıcaklıklarda 12 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri: (a-c-e-g-i) Katkısız BNT-6BT, (b-d-f-h-j) %1 B katkılı BNT-6BT	75
Şekil 4.10 1150°C de farklı sürelerde sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri: (a-c-e-g) Katkısız BNT-6BT, (b-d-f-h) %1 B katkılı BNT-6BT	76
Şekil 4.11 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin SEM görüntüleri	77

Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı SEM görüntüleri	78
Şekil 4.13 Sinterleme sıcaklıklarına göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunlukları.....	80
Şekil 4.14 Sinterleme sürelerine göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunlukları.....	80
Şekil 4.15 Sinterleme sıcaklıklarına göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin görünür poroziteleri.	81
Şekil 4.16 Sinterleme sürelerine göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin görünür poroziteleri.	81
Şekil 4.17 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin bulk yoğunlukları.....	83
Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı bulk yoğunlukları.....	83
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin görünür poroziteleri.	84
Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı görünür poroziteleri.	84
Şekil 4.21 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen piezoelektrik sabiti değerleri	86
Şekil 4.22 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sürelerinde elde edilen piezoelektrik sabiti değerleri	86
Şekil 4.23 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri.....	87
Şekil 4.24 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sürelerinde elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri.....	87
Şekil 4.25 Katkısız BNT-6BT seramiklerin farklı sinterleme sürelerindeki P-E eğrisi.	89
Şekil 4.26 %1 B katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sinterleme sürelerindeki P-E eğrisi	90
Şekil 4.27 1150°C’de 16 saat sinterlenmiş %1 B katkılı ve Katkısız BNT-6BT seramiklerin P-E eğrisi	90
Şekil 4.28 Katkısız KNN-5.2LS seramiklerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki P-E eğrisi	91
Şekil 4.29 %1 B katkılı KNN-5.2LS seramiklerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki P-E eğrisi	92
Şekil 4.30 1090°C’de 4 saat sinterlenmiş %1 B katkılı ve katkısız KNN-5.2LS seramiklerin P-E eğrisi	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Piezoelektrik yük sabiti indislerinin ifadeleri	24
Çizelge 2.2	Dielektrik sabiti indislerinin ifadeleri	25
Çizelge 2.3	Elektromekanik eşleşme faktör indislerinin ifadeleri	26
Çizelge 2.4	PZT'lerde yaygın olarak kullanılan dopantlar.	32
Çizelge 2.5	Bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri.	35
Çizelge 2.6	BNT-BT sisteminin özellikleri.....	35
Çizelge 2.7	BNT-BT sisteminde katkıların etkisi	36
Çizelge 2.8	Farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri.....	38
Çizelge 3.1	Kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	51
Çizelge 3.2	Kullanılan kimyasal sıvıların özellikleri	51
Çizelge 3.3	Kullanılan tozların ateş zayıatları.....	52
Çizelge 3.4	0.94(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ seramiğinin reçetesi	52
Çizelge 3.5	0.94(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %1 B seramiğinin reçetesi	52
Çizelge 3.6	0,948(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ -0,052LiSbO ₃ seramiğinin reçetesi	52
Çizelge 3.7	0,948(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ -0,052LiSbO ₃ + %1 B seramiğinin reçetesi	53
Çizelge 4.1	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme test sonuçları.....	79
Çizelge 4.2	Farklı sürelerde sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme test sonuçları.....	79
Çizelge 4.3	Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları	82
Çizelge 4.4	Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları	82
Çizelge 4.5	Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları.....	82
Çizelge 4.6	Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları	85
Çizelge 4.7	Farklı sinterleme sürelerinde elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları	85
Çizelge 4.8	Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları	88
Çizelge 4.9	BNT-6BT polarizasyon ölçüm sonuçları	89
Çizelge 4.10	KNN-5.2LS polarizasyon ölçüm sonuçları	91

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen	53
Resim 3.2 elektro.mag M6040P markalı etüv	54
Resim 3.3 Protherm-PLF 130/12 markalı fırın	55
Resim 3.4 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.....	56
Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı	58
Resim 3.6 Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ve yağ banyosu.....	59
Resim 3.7 Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı.....	60
Resim 3.8 APC International YE2730A marka d33 metre.....	60
Resim 3.9 Instek LCR-816 marka LCR Metre	61
Resim 3.10 LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu	62

1. GİRİŞ

Malzemeler, insanlık tarihi boyunca insan hayatını ve yaşantısını, farkında olduğumuzdan çok daha derin bir şekilde etkilemiştir. Hatta ilk uygarlıklar geliştirdikleri malzemelerin düzeylerine göre adlandırılmışlardır. Tarihçiler tarafından taş çağı, bronz çağı ve demir çağı olarak bu devirler ifade edilmiştir (Callister and Rethwisch 2010).

Günümüzü ise akıllı malzeme çağı olarak adlandırabiliriz. Endüstriyel, askeri, ticari, tıbbi, otomotiv ve havacılık ürünlerine olan talep, gelişmiş malzemeler ve akıllı yapılar üzerine odaklanan araştırma ve geliştirme faaliyetlerine 21. yüzyılda hız kazandırmıştır (Sun 2015). Hızlanan bu araştırmalar sayesinde gelişen yüksek teknolojinin ihtiyacı olan üstün malzeme özelliklerinin birçoğunu sağlayan malzeme grubu ileri teknoloji seramikleridir. İleri teknoloji seramikleri genel olarak ikiye ayrılır. Bunlardan birincisi yapısal olanlar yani genellikle üstün ısısal ve mekanik özelliklerin gerektiği yerlerde kullanılanlar, ikincisi fonksiyonel olanlar ki bu seramikler de genellikle üstün elektriksel, manyetik veya optik özelliklerin gerektiği yerlerde kullanılan seramiklerdir (Moulson and Hebert 2003). Elektronik endüstrisinin en yaygın kullanılan malzemelerini fonksiyonel seramik sınıfından elektroseramikler oluşturmaktadır. Elektroseramikler, uygulanan elektrik alanla manyetik, optik ve elektriksel özelliklerinde karakteristik değişimler gözlemlenen ve bu değişimlerin düzenli ve ölçülebilir olduklarında bazı teknik uygulamalarda kullanılabildiği seramiklerin oluşturduğu malzeme sınıfı olarak isimlendirilir. Elektroseramikler, elektronik entegre devrelerde kullanıma elverişli olan minyatürizasyona uygun akıllı malzemelerdir ve seramik sektörü içinde market payı en yüksek olan malzeme gruplarından (Setter and Waser 2000).

Elektroseramik malzemeler üzerine araştırmalar, teknolojideki ilerlemeler ve cihazlarda uygulanabilirliğinden dolayı her geçen gün artmaktadır. Bu genişleyen alan, endüstriyel üretim, ulaşım, güç mühendisliği, ilaç ve sağlık sektörü, tüketim elektronikleri ve iletişim gibi çeşitli alanlarda, birçok manyetik, dielektrik, piezoelektrik, iyonik iletken, yarı iletken ve süper iletken seramikleri içermektedir (Setter and Waser 2000).

Piezoelektrik malzemeler, elektroseramiklerin en geniş grubunu oluşturmaktadır. 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 (Tıkız 2010). Yalnız PZT tabanlı piezoelektrikler ağırlıkça %60 kurşun içermektedirler. Doğa ve insan sağlığı üzerinde kalıcı zararlı etkiler bırakan kurşunun kullanımı endişe yaratmıştır. Zararlı maddelerin kullanılmamasını, insan sağlığının ve çevrenin korunmasını, yerine daha güvenli maddelerin kullanılmasını sağlamak amacıyla 1 Temmuz 2006'da Avrupa Birliği Parlamentosu tarafından iki yasa kabul edilmiştir. Bu yasalar "Kullanılamaz Elektriksel ve Elektronik Alet (Waste Electrical and Electronic Equipment-WEEE)" ve "Belirli Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlanması (RoHS- Restriction of the use certain Hazardous Substance)" adlı yasalardır (Berksoy 2011). Bu alınan kararlardan sonra kurşunsuz piezoelektrik malzemelere olan ilgi daha da artmıştır. Özellikle BNT ve KNN tabanlı piezoelektrik malzemeler üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır ve hala bu malzemeler üzerinde çalışmalar sürmektedir.

Bu tez çalışmasının temel amacı, BNT ve KNN tabanlı piezoelektrik seramiklerin farklı katkılandırılmalarla sinterleme optimizasyonunu sağlayıp hem doğaya ve insana zarar vermeyen hem de endüstriyel anlamda kullanılabilir, mekanik ve elektriksel özellikleri iyi olan piezoelektrik malzemeler üretmektir. Bu amaçlar doğrultusunda yapılan çalışmalarda üretilen numuneler geleneksel ve elektriksel olarak çeşitli analizlere tabi tutulmuştur.

1.1 Piezoelektrik Malzemelerin Tarihçesi

Piezoelektriğin tarihi fiziksel bir olgu olarak 18. Yüzyılın başlarına kadar uzanır. O tarihte Hollanda, Doğu Hindistan'dan Avrupa'ya "turmalin" denilen değerli taşı getirdi. Turmalin kendine özgü bir özelliğe sahipti. Turmalinin, ısıtıldığında kül gibi malzemeleri kendine çektiği gözlemlendi. Neredeyse yarım yüzyıl sonra İsveçli botanikçi ve doktor aynı zamanda biyolojik terminoloji geliştiricisi olarak da ün yapan Carl Linneaus bu olgunun elektrikle alakalı olabileceğini öngörüyordu. Gerçekten de, on yıl içinde, Alman fizikçi Franz Aepinus, bu özgün özelliğin elektrik olduğunu

doğruladı. Bu olgu daha sonra piroelektriklik olarak belirlendi. Piroelektrik etki bir malzemenin soğutulması veya ısıtılması sırasında bir geçici voltaj üretme kabiliyetidir. Piroelektrik etkinin büyük oranda piezoelektrik maddenin keşfedilmesine yol açtığı düşünülmektedir. Charles-Augustin de Coulomb, elektrik yükünün baskı altında üretilebileceğini varsaydığında, René-Just Haüy ve daha sonra Antoine César Becquerel de, piroelektrikliğin bilgilerini Coulomb'un varsayımı üzerine uygulamaya çalıştı. Fakat başarılı olamadılar (Holtermann 2013).

1880'de Pierre ve Jacques Curie kardeşler nihayetinde piroelektriğin temelini de oluşturan düz piezoelektrik etkiyi keşfettiler. "Piezoelektrik" kelimesi Yunancada basınç anlamına gelen "piezo" kelimesinden türetilmiştir ve "basınç-elektriği" anlamına gelir. Curie kardeşler bu piezoelektrik etkiyi turmalin, topaz, kuvars, Rochelle tuzu ve kamış şekeri gibi kristallere mekanik bir yük uygulandığında elektrik yükünün ortaya çıktığını ve bu gerilimin basınçla orantılı olduğunu tespit ettiler. Bununla birlikte Curie kardeşler düz piezoelektrik etkiyi gösteren kristallerin ters piezoelektrik etkiyi göstereceğini öngörememişlerdi. Bir yıl sonra yani 1881 yılında bu özellik, ters etkilerin piezoelektriklik için var olması gerektiğini öne süren Gabriel Lippmann tarafından termodinamik düşüncenin temelinde teorik olarak öngörülmüştür. Daha sonra, ters piezoelektrik etki, piezoelektrik kristallerdeki elektromekanik deformasyonların tam tersine çevrilebilirliğinin kantitatif kanıtını Curie kardeşler deneysel olarak ispatlamıştır (Jaffe *et al.* 1971, Qin 2013).

Şimdiye kadar, fikir babaları ve bilimsel tarih, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen ve bunun tersini yapabilen bu ilginç malzemelerin pratik uygulamaları için çalışmalar yapmaya davet ettiler. 1914 yılında I. Dünya Savaşı'nın başlamasıyla Alman denizaltılarını tespit etmek için kullanılmak üzere ultrasonik teknolojinin gelişmesi için yatırımlar hızlanmıştır. Fransız deniz kuvvetleri ile Paris Fizik ve Kimya Endüstri Koleji profesörü Dr. Paul Langevin işbirliği ile ultrasonik sinyal iletimine ilişkin deneyler başlatıldı (Uchino 2010). 1917'de Paul Langevin, su altındaki diğer nesneleri tespit etmek için bir cihaz olan sonarın selefini geliştirdi. Ultrasonik dalgalar gönderen kuvars bazlı bir dönüştürücü ve geri gelen yankıyı algılayan bir alıcı yapmayı başardı. Yayılan dalga ile bir nesneden sıçradıktan sonra geri dönen dalga arasındaki

zaman aralığını ölçerek bir denizaltı o nesneye olan mesafesini belirleyebilirdi. Günümüzde, sonarlar modern seramik malzemelerin kullanıldığı piezoelektrik teknolojisinin hala önemli bir uygulamasıdır.

Piezoelektrik malzemenin başarılı bir uygulaması olan sonarlar bilim insanlarını yeni piezoelektrik malzemeleri keşfetmek ve yeni cihazlar geliştirmek için teşvik etti. Göz alıcı bir örnek olarak, 1935 yılından ortaya çıkan, ilk elektronik gramofonların bir parçası olan tek kristal bir iğne olarak Rochelle tuzunun kullanılmasıdır. 1950'li yıllarda Rochelle tuzu piezoelektrik seramiklerle yer değiştirdi ve 1970'lerde yerine manyetik pikaplar geldi. Bu andan itibaren, kompakt disk çalar seramiklerin gramofonların yerini alması yaklaşık on yıl sürdü (Holterman 2013).

İkinci Dünya Savaşı, yeni piezoelektrik malzemelerin gelişimi üzerinde büyük bir etkiye sahipti. İkinci Dünya Savaşı nedeniyle birbirinden bağımsız olarak çalışan Japon, Rus ve Amerikalı araştırma grupları, ferroelektrik maddeler olarak adlandırılan, doğal ürünlerden daha iyi piezoelektrik özellik gösteren baryum titanat gibi malzemeleri metal oksit tozu sinterleme yöntemi ile üretmek ve kondansatör malzemelerini geliştirmek üzere araştırmalar yapmışlardır. 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 genellikle ferroelektrik seramikler olarak bilinen bu tip polikristal malzemelerin, kutuplama olarak adlandırılan elektrik alan uygulaması ile piezoelektrik özellik kazandırılabilceğini keşfetmişlerdir. Bu kolay üretilmiş şaşırtıcı performans karakteristiklerine sahip piezoelektrik malzemenin keşfi, çarpıcı araştırmaların yeniden canlanmasını ve piezoelektrik cihazların gelişmesini ateşleyen bir faktör olmuştur (Carazo 2000).

Piezoelektrik malzemelerin, tarihsel süreç göz önünde bulundurulduğunda iki ana gruba ayrıldığı görülebilir. Bunlar; kristaller ve araştırma gruplarının ürettiği seramiklerdir. Kristal grubundaki en iyi bilinen piezoelektrik malzeme, dünyadaki en yaygın kristallerden biri olarak bilinen trigonal kristalize silis olan kuvars (SiO_2) dir. Seramik grubunda tipik bir piezoelektrik malzeme ise baryum ve titanyumun bir oksiti olan baryum titanattır (BaTiO_3). Kristallere, sürekli elektriksel dipol davranışı, pozitif ve

negatif iyonların asimetrik dizilimi sağlamaktadır. Seramiklerin piezo özelliklerini harekete geçirmek için kutuplama işlemi gereklidir. Bu işlemde piezo seramik malzeme önce ısıtılır ve iyonların bu kutuplama eksenini boyunca yeniden hizalanmasını sağlamak için kutup yönünde yoğun bir elektrik alan ($> 2000 \text{ V/mm}$) uygulanır. Seramik soğuduğunda ve uygulanan elektrik alan kaldırıldığında, iyonlar bu kutuplama işlemini hatırlar ve malzeme artık bir kalıntı polarizasyonuna sahip olur.

1951'de, birkaç Japon şirket ve üniversite Baryum Titanat Uygulama Araştırma Komitesi olarak bir dernek kurdu. Bu dernek, teknik zorlukların ve imalat engellerinin başarıyla aşılmasının ötesinde, aynı zamanda yeni pazar alanlarının tanımlanması için de örgütsel bir örnek oluşturdu. Yeni malzeme araştırmalarındaki artan çalışmalar, Vernitron'un PZT'siyle rekabet eden yeni piezoseramik aileleri oluşturdu. Bu malzemeler sayesinde, Japon üreticileri, televizyon, radyo ve haberleşme teçhizatı pazarlarından kaynaklanan ihtiyaçları ele alan çeşitli piezoelektrik sinyal filtreleri türlerini ve doğal gaz cihazları için piezoelektrik ateşleyicileri hızla geliştirdiler. Zaman ilerledikçe, bu ürünlerin pazarı büyümeye devam etti ve diğer benzer şekilde kârlı alanlar bulundu. En dikkat çekici unsurlar, sesli alarm (duman alarmları), ultrasonik transdüserler (televizyon uzaktan kumandaları ve izinsiz giriş alarmları) ve yüksek frekanslı sinyal filtrelemeyi gerçekleştirmek için yüzey akustik dalga efektleri kullanılan cihazlardı.

Japonların çabalarının ticari başarısı, diğer birçok ülkede endüstrinin dikkatini çekti ve başarılı piezoelektrik ürünler geliştirmek için yeni çalışmalar başlatıldı. Çin, Hindistan, Rusya ve ABD'de ilgili yayınlarda büyük bir artış oldu. Piezoelektrik etki bu malzemeleri hem sensörler hem de aktüatörler olarak kullanabilme olanağı sağladığından basınç, kuvvet ve ivme gibi mekanik değişkenlerdeki dinamik değişikliklerin doğru bir şekilde ölçülmesini ve kaydedilmesini gerektiren ilgili uygulamalar sağlamıştır. Dünya çapındaki gelişmelerde yaşanan bu artış ve son altmış yılda elde edilen başarıların bir sonucu olarak, piezoelektriklik gelecekte hem temel hem de teknik uygulamalarda rolünü sürdürmeye devam edecektir (Qin 2013).

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Dielektrik Özellik

Metalik olmayan ve serbest elektron bulundurmeyen yalıtkan malzemelere dielektrik malzeme denir (Callister and Rethwisch 2010). Genel olarak dielektrik malzemeler elektriksel olarak yalıtkan olmakla birlikte aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine (ϵ_r) de sahiptirler. Dielektrik sabiti önemli bir özellik olup elektrik alana maruz kalan malzemenin yükleri depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bunun yanında mükemmel bir dielektrik yoktur çünkü dielektriklerdeki enerjinin bir kısmı dielektrik kayıp ($\tan\delta$) nedeniyle ısı olarak zayı olmaktadır (Carter and Norton 2007).

Dielektrik malzemeler uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Dielektrik bir malzeme elektrik alan içerisine konulduğunda, elektriksel alanın etkisiyle malzemedeki elektronlar ve atomlar yer değiştirir ve yük merkezleri kayar elektriksel kutuplanma (polarizasyon) meydana gelir. Bunun sonucunda elektrik dipol momentleri oluşur. İçerisinde böyle yer değiştirmelerin meydana geldiği dielektriklere kutuplanmış dielektrikler denir. Tüm dielektrikler, elektrik alan etkisi altında kutuplanma yani polarizasyon özelliğine sahiptirler (Fröhlich 1958, Tareev 1979).

2.1.1 Kapasitans

Kapasitans (C) yük depolama kabiliyetinin bir ifadesidir. İletken plakaların geometrisine ve plakalar arasındaki malzemenin özelliklerine bağlıdır. Endüstriyel anlamda bu özellik kapasitörlerde kullanılır (Şekil 2.1).

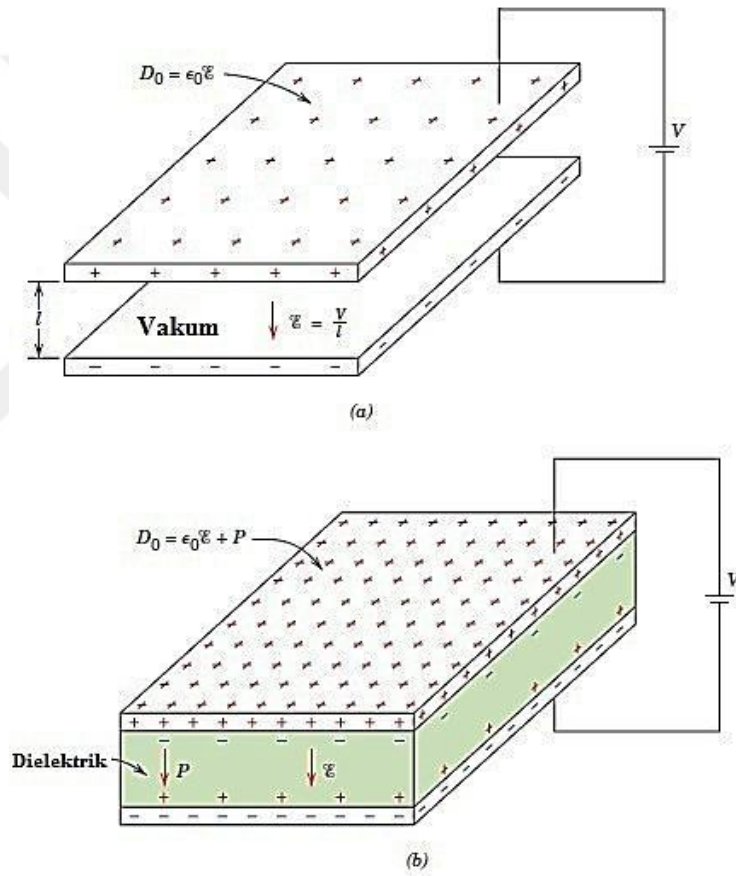
Kapasitörün üzerine voltaj uygulandığında elektrik alanın etkisiyle plakaların birisi pozitif diğeri negatif olarak şarj olur. Kapasitans (C) kapasitörün üzerine uygulanan voltaj (V) ve her bir plaka üzerinde depolanan Q yükü ile Denklem 2.1 deki gibi ilişkilidir. Kapasitans birimi volt başına coulomb veya farad (F) ile ifade edilir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Plakalar arası vakum bulunan paralel bir kapasitör ele alalım. Buradaki kapasitans değerini Denklem 2.2 deki gibi hesaplayabiliriz.

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2.2)$$

A plakanın yüzey alanını ve l levhalar arası mesafeyi gösterir. ϵ_0 parametresi vakuma ait geçirgenlik olarak adlandırılan evrensel bir sabit olup $8,85 \times 10^{-12}$ F/m değerine sahiptir.



Şekil 2.1 Paralel levhalı bir kapasitör, levhalar arasında (a) vakumun bulunması (b) dielektrik malzemenin bulunması durumu (Callister and Rethwisch 2010).

Plakalar arasına bir dielektrik malzeme (katı, sıvı veya gaz) konulması durumunda, kapasitansa ait Denklem 2.3 deki gibi yazılır.

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (2.3)$$

Burada ϵ dielektrik ortamın geçirgenliği olup, ϵ_0 değerinden büyüktür. Bağıl geçirgenlik ϵ_r genellikle dielektrik sabiti olarak da adlandırılır.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

Plakalar arasına dielektrik bir malzeme yerleştirildiğin de kapasitörün kapasitansı Denklem 2.5 deki gibi hesaplanır (Callister and Rethwisch 2010).

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{l} \quad (2.5)$$

2.1.2 Polarizasyon

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, her bir elektrik dipolünün pozitif ve negatif elektrik yükleri arasında mesafe vardır. Bir elektrik dipol momenti (p) her bir dipol ile Denklem 2.6 daki gibi ifade edilir.

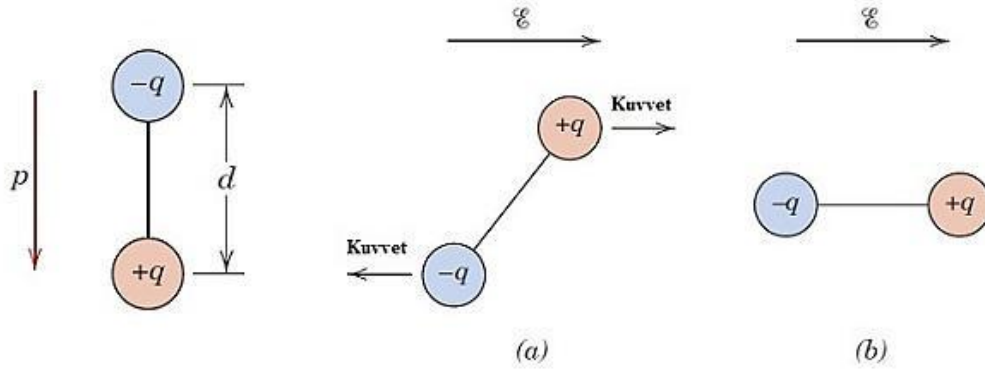
$$p = qd \quad (2.6)$$

Denklemde ifade edilen q her dipole ait yüküdür ve d dipoller arası mesafedir. Dipol momenti vektörel bir büyüklüktür. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi negatiften pozitive doğrudur. Vektörel büyüklük olan elektrik alanın (E) etkimesi sonucu oluşan bir kuvvet (dolayısıyla bir moment) elektrik dipolünü Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, uygulanan elektrik alan doğrultusunda yönlendirir. Bu şekilde dipollerin düzenlenmesi olayına polarizasyon denir. Kapasitöre döndüğümüzde yüzeydeki yük yoğunluğu (D) veya kapasitör plakası birim alanı başına yük yoğunluğu (C/m^2) elektrik alan ile orantılıdır. Vakum bulunması durumunda,

$$D_0 = \epsilon_0 E \quad (2.7)$$

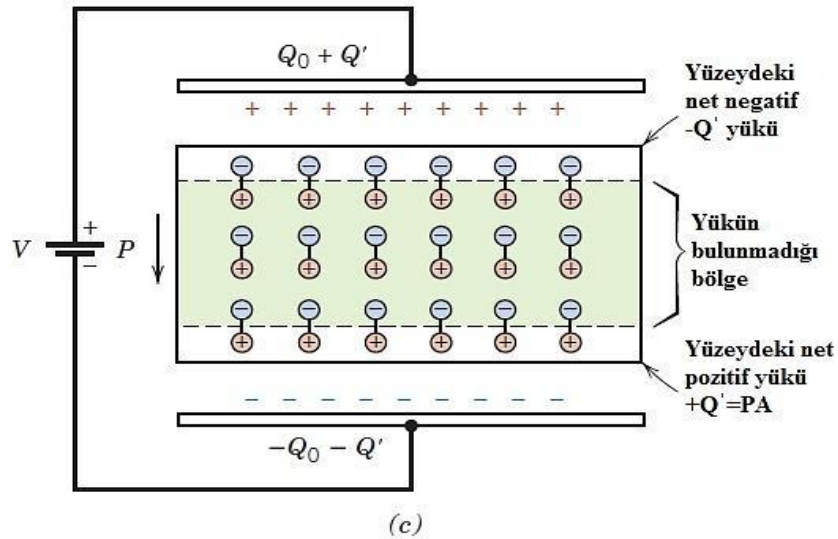
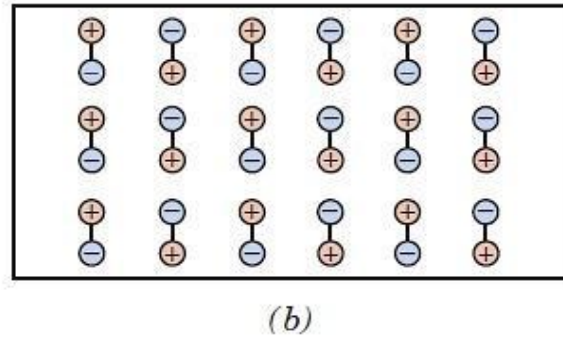
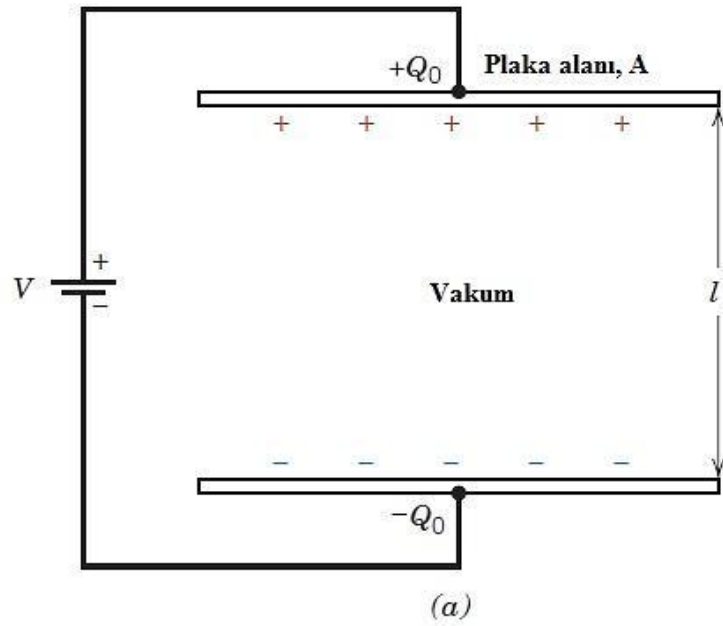
ϵ_0 orantı sabitidir. Dielektrik malzeme bulunması durumunda Denklem 2.8 deki benzer bir ilişki kullanılabilir. Bazen D dielektrik öteleme olarak da isimlendirilir.

$$D = \epsilon E \quad (2.8)$$



Şekil 2.2 Elektrik dipolü şematik gösterimi (a) Elektrik alan tarafından dipole etkiyen kuvvetler (dolayısıyla moment oluşumu) (b) Uygulanan alan sonucu oluşan nihai dipol düzeni (Callister and Rethwisch 2010).

Kapasitans veya dielektrik sabiti değerindeki artış, bir dielektrik malzeme için basitleştirilmiş polarizasyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Şekil 2.3’de görülen kapasitör ele alındığında, vakum durumunda üst plaka $+Q_0$ yükü, alt plaka ise $-Q_0$ yükü ile depolanmıştır. Plakalar arasına bir dielektrik malzeme konulur ve bir elektrik alan uygulanması durumunda, plakalar arasındaki katı malzeme tamamen polarize olur. Polarizasyonun sonucu olarak, pozitif yüklü plakaya yakın dielektrik yüzeyin de $-Q'$ büyüklüğünde negatif bir yük, benzer tarzda negatif plakaya yakın dielektrik katı yüzeyinde $+Q'$ büyüklüğünde pozitif bir yük depolanır. Dielektrik katının bu yüzeylerin dışında kalan bölgeleri, polarizasyon açısından önemli etkiye sahip değildir. Buna göre, her bir plaka ve onun komşu dielektrik yüzeyi tek bir eleman olarak düşünülürse, dielektrikten katının sağladığı yüklerin ($+Q'$ veya $-Q'$) büyüklüğü yanında, başlangıçta vakum durumunda mevcut ($+Q_0$ veya $-Q_0$) yükler önemsiz mertebede kalır. Plakalar üzerine uygulanan voltajın vakumdaki mevcut değeri, negatif (alttaki) plakada $-Q'$ kadar, pozitif (üst) plakada $+Q'$ kadar yükü artırır. Dışardan uygulanan voltajın etkisiyle, elektron pozitiften negatife doğru hareket ederek, kararlı voltaj değerine kadar düzenlenme devam eder. Böylece $+Q'$ yük artış miktarıyla, her bir plaka üzerindeki yük Q_0+Q' değerine ulaşır (Callister and Rethwisch 2010).



Şekil 2.3 (a) Vakumun bulunması durumunda kapasitör levhalarında depolanan yük, (b) polarize olmamış bir dielektrik malzemede dipollerin düzenlenmesi ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yük artışının şematik gösterimi (Callister and Rethwisch 2010).

Bir dielektrik malzemenin bulunması durumunda, kapasitörün plakaları yüzeyindeki yük yoğunluğu ile Denklem 2.9'daki gibi ifade edilir.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.9)$$

Burada P polarizasyon veya dielektrik malzemeden kaynaklanan vakum durumu için yük yoğunluğundaki artıştır. Şekil 2.3c'den $P = Q'/A$ dır, burada A her bir plakanın alanıdır. P 'nin birimi D ile aynıdır (C/m^2).

P polarizasyon, aynı zamanda, dielektrik malzemelerin birim hacmi başına toplam dipol momenti veya dışarıdan uygulanan elektrik alan şiddeti etkisiyle birçok atom veya molekül dipollerin birlikte düzenlenmesi sonucu dielektrik malzemedeki meydana gelen polarize olmuş elektrik alanı olarak düşünülebilir. Birçok dielektrik malzeme için P Denklem 2.10 daki ilişkiye göre E ile orantılı olarak ifade edilir.

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E \quad (2.10)$$

Bu durumda ϵ_r elektrik alanının büyüklüğünden bağımsızdır (Callister and Rethwisch 2010).

2.1.2.1 Polarizasyon Mekanizmaları

İdeal bir dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında kısa mesafede yükler taşınarak yer değiştirir. Bu yer değiştirme olayına malzemenin polarizasyonu denir (Uchino 2010).

Bu yüklerin yer değiştirmesi çeşitli polarizasyon mekanizmaları ile açıklanabilir. Bir dielektrik malzemedeki dört muhtemel polarizasyon mekanizması vardır. Bu mekanizmalar; atomik polarizasyon, iyonik polarizasyon, dipolar polarizasyon ve uzay yükleri polarizasyondur (Richerson 1990).

Atomik (elektronik) Polarizasyon; bir dielektrik malzeme elektrik alana maruz kaldığında içinde bulundurduğu atomlardaki negatif yüklü elektron bulutunun pozitif çekirdeğe doğru ötelenmesi sonucu meydana gelir (Callister and Rethwisch 2010). Böylece atom geçici olarak indüklenmiş bir dipol gibi davranış gösterecektir. Bu davranış bütün maddeler atomlardan oluştuğu için her malzemede görülebilir. Ancak yer değişimi çok küçük yani yaklaşık 1 Å olduğu için elektronik polarizasyon etkisi de küçüktür (Carter and Norton 2007).

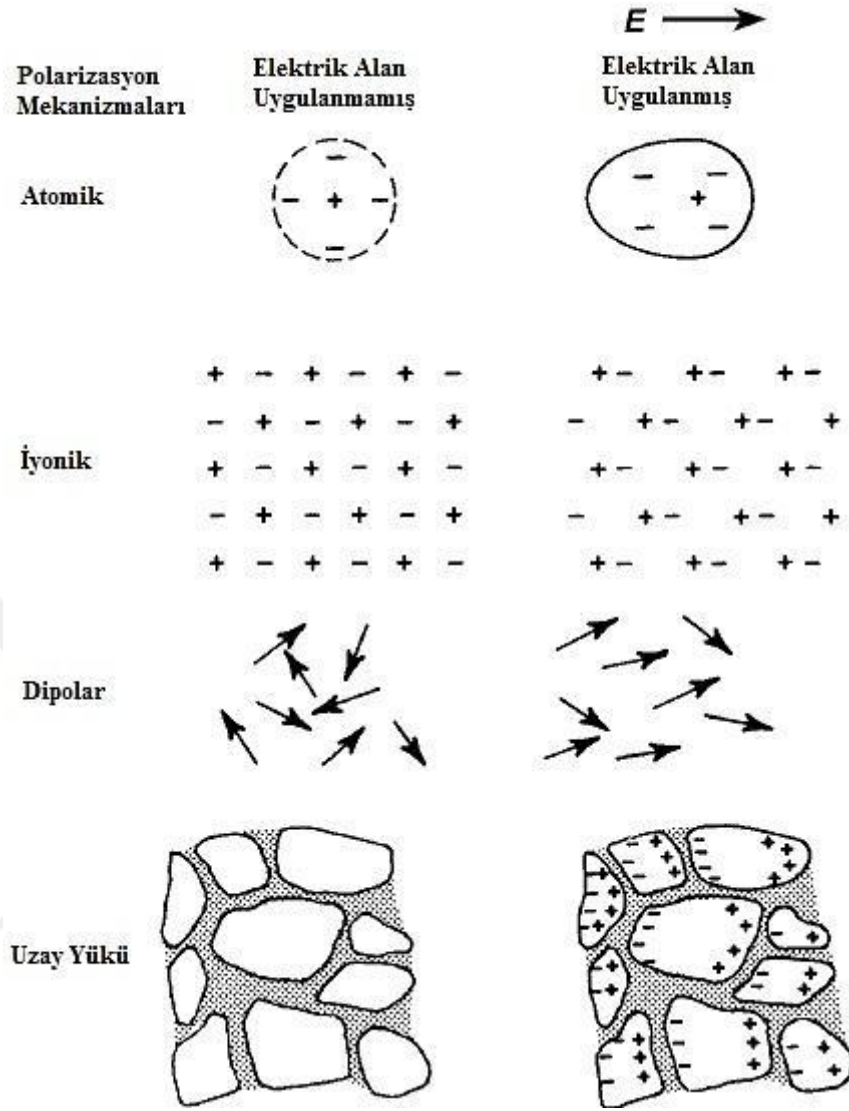
İyonik Polarizasyon; bu polarizasyon mekanizması sadece iyonik bağa sahip malzemelerde meydana gelir. Elektrik alanın etkisiyle anyon ve katyonların birbirine göre yer değiştirmesine bağlı olarak iyonik polarizasyon gerçekleşir. Bu tür yer değişimleri yaklaşık 10-100 Å mertebelerindedir (Moulson and Hebert 2003, Carter and Norton 2007).

Dipolar Polarizasyon; yönsel polarizasyon olarak da ifade edilen bu mekanizma sadece kalıcı dipol momentine sahip maddelerde bulunur. Elektrik alan uygulandığında mevcut moleküler dipollerin elektrik alanın yönüne paralel olacak şekilde yön değiştirmesi ile dipolar polarizasyon oluşur. Dipollerin elektrik alan yönünde yönelmesi atomların ısı titreşimi tarafından önlenir. Dolayısıyla artan sıcaklıkla polarizasyonun azalması söz konusudur (Carter and Norton 2007, Callister and Rethwisch 2010).

Uzay Yükü; tane sınırı veya faz sınırı gibi mümkün bir engel ile karşılaşınca kadar anyon ve katyonların sınırlı yük taşınımı ile ilişkilidir. Malzemeye elektrik alan uygulandığında anyon ve katyon iyonları tane sınırı veya faz sınırlarında uzay yükü polarizasyonu oluşturur (Şekil 2.4).

Polarizasyon (P), bu mekanizmaların polarizasyonları toplamına eşittir. Denklem 2.11 de bu eşitlik verilmiştir (Carter and Norton 2007).

$$P = P_{\text{atomik}} + P_{\text{iyonik}} + P_{\text{dipolar}} + P_{\text{uzay yükü}} \quad (2.11)$$



Şekil 2.4 Polarizasyon mekanizmaları (Moulson and Hebert 2003).

2.2 Ferroelektrik Özellik

Ferroelektrik özellik, 1921 yılında Valasek tarafından ilk kez Rochelle tuzunda keşfedilmiştir (Valasek 1921). Ferroelektrik ismi ferromagnetizma ile bazı temel benzerlikler göstermesi nedeniyle tercih edilmiştir (Heywang *et al.* 2008). Ferroelektrikler, ferromagnetiklerden çok daha sonra keşfedilmesine rağmen günümüzde 1000'den fazla ferroelektrik özelliklere sahip malzeme vardır (Kao 2004).

Ferroelektriklik, dielektrik malzemelerin en önemli özelliklerinden biridir. Kristal yapısına bağlı olarak, pozitif ve negatif yüklerin merkezleri, harici bir elektrik alan

uygulamadan bile akışmayabilir. Doğal bir kutuplaşmaya sahip dielektrik malzemelerin bir elektrik alan tarafından tersine çevrilebilmesi zelliiğine ferroelektrik özellik denir (Uchino 2010).

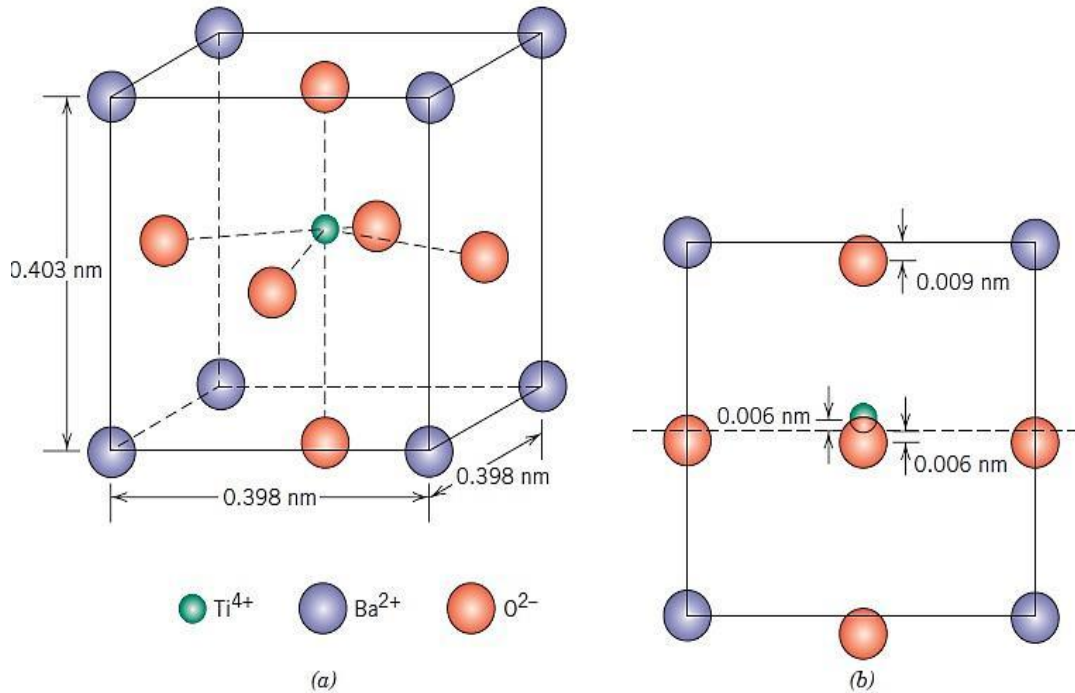
Ferroelektrik zellik için yapısal bir gereklilik var. Kristaller, kristalografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna sınıflandırılabilir ve bu nokta grupları, biri simetri merkezi olan ve diğeri simetri merkezi olmayan iki sınıfa ayrılabilir. Simetri merkezi olmayan 21 nokta grubu vardır. Bu nokta gruplarının 20'sine ait kristallerde, uygun gerilimler uygulandığında kristal yüzeyleri üzerinde pozitif ve negatif yükler oluşur. Bu 20 nokta grubun 10 tanesinde polarizasyon mekanik gerilim ile elektrik akımı meydana getirilebilirken, diğer 10 tanesi kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Bundan dolayı, sürekli polardır ve böylece piezoelektrik yanında piroelektrik etkiye sahip olabilir. 10 sınıf içerisinde kendiliğinden polarizasyon ve tersinir polarizasyona sahip alt grup vardır, bu alt grupta ferroelektrik etki gösterir.

- Tüm ferroelektrikler piroelektrik ve piezoelektriktir.
- Tüm piroelektrikler piezoelektriktir
- Tüm piezoelektrikler piroelektrik değildir.
- Tüm piroelektrikler ferroelektrik değildir (Kao 2004, Carter and Norton 2007).

Ferroelektrik malzemelerde sürekli olarak elektrik dipolleri bulunur. Bu olay ferroelektrik malzeme olarak bilinen baryum titanat örneğinde izah edilmiştir. Doğal polarizasyon Ba^{+2} , Ti^{+4} ve O^{-2} iyonlarının birim hücredeki konumlarından kaynaklanır. Ba^{+2} iyonları tetragonal yapıya sahip birim hücrenin köşelerinde bulunur. Dipol momenti, birim hücreye ait yan görünüşünde simetri konumları belirtilen, O^{-2} ve Ti^{+4} iyonlarının bağıl olarak ötelenmesiyle gerçekleşir. O^{-2} iyonları alt yüzeyde, ancak merkezin hemen altında yer aldığı görülmektedir, oysa Ti^{+4} iyonu birim hücrede yukarı doğru bir miktar ötelendiği şekil 2.5'de görülmektedir. Böylece, kalıcı bir iyonik dipol momenti oluşumunun bir birim hücre ile ilişkili olduğu ifade edilebilir. Ancak baryum titanat ferroelektrik Curie sıcaklığının ($120^{\circ}C$) stne ısıtıldığında, birim hücre kübik kristal kafes yapısına geçer ve bütün iyonların kübik birim hücrenin simetrik

konumlarında bulunduğu kanıtlanmıştır. Bu durumda malzeme perovskit kristal yapıya sahiptir ve artık ferroelektrik davranışını yitirdiği gözlemlenir.

Bu grup malzemelerin doğal polarizasyonu, aynı yönde ortak olarak dizilmiş sürekli dipol momentlerinin aralarındaki etkileşimiyle oluşmaktadır. Örneğin baryum titanatta olduğu gibi, numunenin bazı bölgelerindeki O^{2-} ve Ti^{+4} iyonlarının kısmi ötelemeleri, bu bölgelerdeki tüm birim hücreler için aynı yönde gerçekleşir. Rochella tuzu ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4), potasyum niobat ($KNbO_3$) ve kurşun zirkonat-titanat ($Pb[ZrO_3, TiO_3]$) ferroelektrik malzemelere verilebilecek en fazla bilinen örneklerdir. Ferroelektrik malzemeler, nispeten düşük frekanslarda oldukça yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Örnek verilecek olursa, oda sıcaklığında baryum titanat için dielektrik sabitinin (ϵ_r) değeri yaklaşık 5000 civarındadır. Sonuç olarak, bu malzemeler kullanılarak üretilen kapasitörlerin boyutları, diğer dielektrik malzemelerden üretilenlerle kıyaslandığında daha düşüktür (Callister and Rethwisch 2010).



Şekil 2.5 Baryum titanat birim hücresi (a) izometrik görünümü ve (b) bir yüzeyinin görünüşü, Ti^{+4} ve O^{2-} iyonlarının ötelenmesi (Callister and Rethwisch 2010).

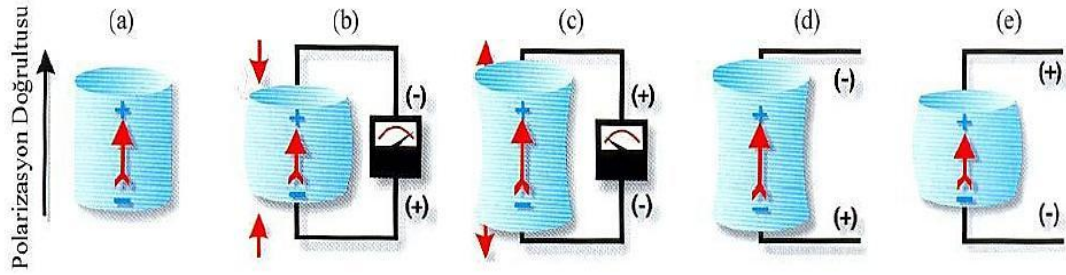
2.3 Piezoelektrik Özellik

Simetri merkezi olmayan bir malzeme mekanik deformasyona maruz bırakıldığında deformasyon miktarıyla orantılı olarak malzeme elektrik yükü üretir. Gerçekleşen bu olay düz piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Bu malzeme grubu aynı zamanda elektrik alanına maruz bırakılarak uygulanan elektrik alanla doğru orantılı olarak malzeme üzerinde mekanik deformasyon meydana getirir. Gerçekleşen bu olaya da ters piezoelektrik etki denir (Jaffe *et al.* 1971, Gautschi 2002, Qin 2013). Düz ve ters piezoelektrik etki sırasıyla Denklem 2.12 ve 2.13 ile ifade edilir,

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (2.12)$$

$$S_{ij} = d_{kij}E_k \quad (2.13)$$

P_i denklemde ifade edildiği gibi malzemeye uygulanan σ_{jk} gerilmesi sonucu i - ekseninde oluşan polarizasyondur ve $d_{ijk} (=d_{kij})$ malzemesinin piezoelektrik sabitidir. Tersinir etkiden dolayı ise k -ekseni doğrultusunda uygulanan elektrik alan E_k sonucu S_{ij} elektriksel gerinim, başka bir ifadeyle boyutsal değişim gerçekleşmiş olur.



Şekil 2.6 Piezoelektrik bir malzemenin davranışı (a) Malzemedeki polarizasyon doğrultusu (b-c) Üreteç Davranışı (d-e) Motor davranışı (Tıkız 2010).

Düz piezoelektrik ve ters piezoelektrik etki Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Herhangi bir piezoelektrik seramik eleman üzerine uygulanan mekanik basma veya çekme gerilmesi, piezoelektrik malzemenin yüzeylerinde zıt yüklerin birikmesini sağlar. Bu da malzemenin dipol momentini bozduğu için malzeme anlık voltaj üretir. Polarizasyon doğrultusunda basma veya polarizasyona dik yönde çekme, polarizasyon voltajıyla aynı

polariteye sahip bir voltaj üretir (Şekil 2.6b). Polarizasyon yönünde çekme veya polarizasyon doğrultusuna dik yönde basma uygulandığında ise piezoelektrik seramik eleman, polarizasyon voltajına zıt polariteye sahip bir voltaj üretir (Şekil 2.6c). Seramik elemanın bu şekildeki basma ve çekme mekanik enerjilerini elektrik enerjisine çevirmesine üreteç davranışı denir. Bu davranış; ateşleme sistemlerinde, kuru pillerde, sensör cihazlarda vb. ürünlerde kullanılır.

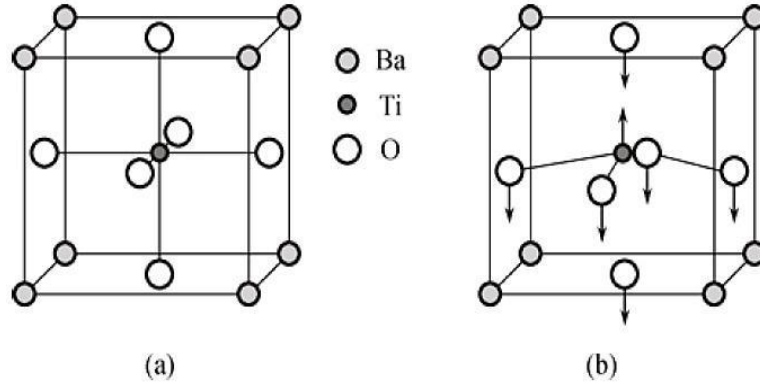
Ters piezoelektrik etkiyi ifade edecek olursak. Piezoelektrik malzemeye polarizasyon voltajı ile aynı polariteye sahip bir voltaj, polarizasyon doğrultusunda uygulandığı takdirde, seramik eleman uzayacak ve çapı küçülecektir (Şekil 2.6d). Polarizasyon voltajı ile aynı polariteye sahip bir voltaj, polarizasyon doğrultusuna dik uygulandığında ise, seramik elemanın boyu kısılacak ve çapında genişleme görülecektir (Şekil 2.6e). Piezoelektrik malzeme üzerine DC yerine AC voltajı uygulanırsa, numune uygulanan voltajın frekansında sinüzoidal bir şekilde sırayla uzayıp kısıalma davranışı sergileyecektir. Piezoelektrik malzemenin bu şekilde elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirmesine motor davranışı denir ve piezoelektrik motorlarda, ses ve ultrasonik titreşim üreten cihazlarda ve benzeri birçok üründe kullanılmaktadır. Uygulanan gerilmeler ve oluşan voltaj malzeme özelliklerine bağlıdır. Bu durum uygulanan voltaj ve elde edilen gerinim değerleri için de geçerlidir (Tıkız 2010).

2.4 Piezo/Ferroelektrik Etki ve Polarizasyon

2.4.1 Polarizasyon, Domainler ve Ferroelektrik Histeresiz

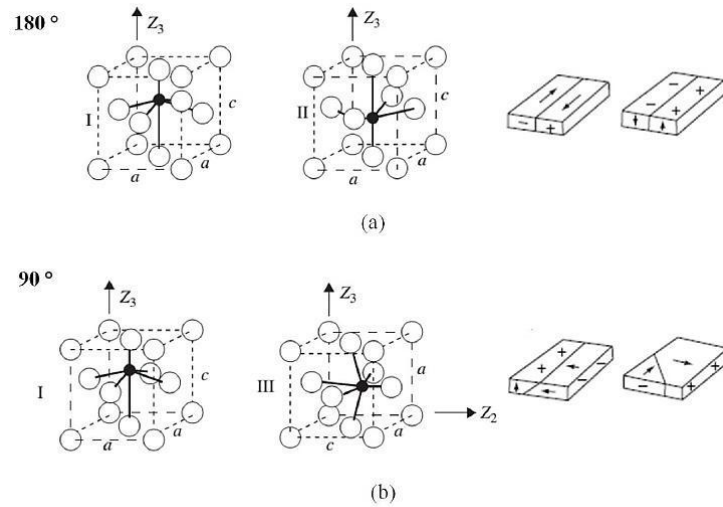
Piezoelektrik malzemelerdeki polarizasyonu, kendiliğinden oluşan polarizasyon üzerinden ifade etmeye çalışalım. Kendiliğinden polarizasyon özelliğine sahip en bilindik malzeme BaTiO_3 . Şekil 2.7'de kristal yapısı gösterilmektedir. Bu seramik malzeme 120°C lik Curie sıcaklığının üstünde Şekil 2.7a'da gösterildiği gibi kübik krsital yapıya sahiptir. Köşelerinde Ba^{+2} iyonları, kristal kafesin yüzey merkezlerinde O^{-2} iyonları ve kristal kafesin merkezinde Ti^{+4} iyonları yer almaktadır. 120°C Curie sıcaklığının altında BaTiO_3 kristal yapısı bir miktar deforme olur. Şekil 2.7b'de görüldüğü gibi Ba^{+2} , Ti^{+4} ve O^{-2} iyonları bir miktar yer değiştirerek çift kutuplaşma

(dipol) oluşturur. Bu sayede, her bir pozitif ve negatif iyonuna ait elektriksel kutup çifti kendiliğinden polarizasyonu meydana getirir. Kendiliğinden oluşan kutuplaşmanın P_s değeri ısıya bağlıysa buna piroelektrik (ısıl elektrik) etki denir. Piroelektrik malzemelerde polarizasyon tek yönlüdür. Ferroelektrik malzemelerde ise polarizasyon dışarıdan verilen bir elektrik alanının etkisiyle tersine çevrilebilir (Carazo 2000).



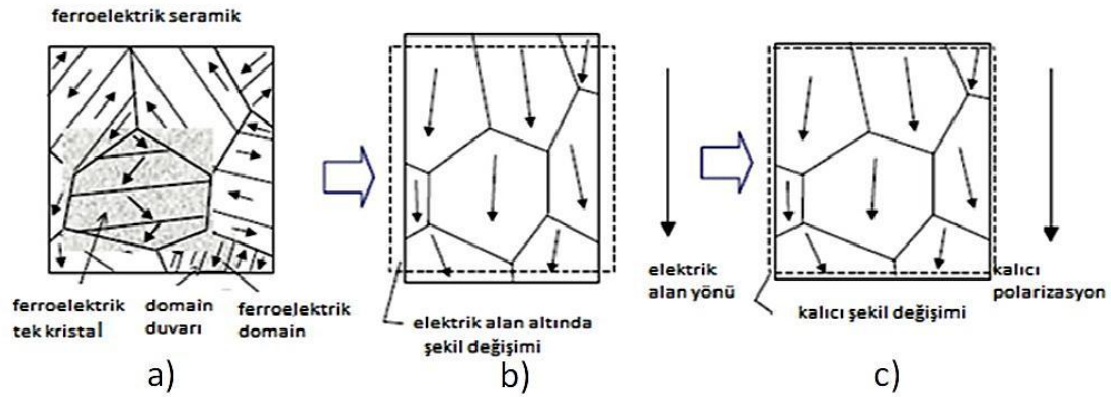
Şekil 2.7 Curie sıcaklığı ile BaTiO₃ kristal yapısı ilişkisi (a) Curie sıcaklığının üstünde: simetrik (b) Curie sıcaklığının altında: asimetrik (Qin 2013).

Ferroelektrik malzemeler de her biri çoğunlukla aynı yöne doğru yönelmiş çok sayıda dipol içeren bölgeler mevcuttur. Bu bölgelere domain adı verilir. Domainlerin oluşmasındaki temel sebep ise sistemin potansiyel enerjisinin azaltılmak istenmesidir. Komşu olan iki domain farklı yönlerde yönelmiş olan domainlere sahip olabilir. Bu domainler “domain duvarı” denilen sınır ile birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Domain duvarları (a) 180° lik domain duvarı şematik gösterimi, (b) 90° lik domain duvarı şematik gösterimi (Tekdaş 2011, Akça 2016).

Ferroelektrik malzemelerde domainler olası iki dipol yönüne sahiptir. Bundan dolayı komşu domainlerde karşıt yönlerde oluşan ikizlenme nedeniyle polarizasyon meydana gelir. Bunlar 180°'lik domain duvarlarıdır. Görülen diğer bir domain duvarı ise 90°'lik domain duvarlarıdır. Bu duvarlar arasındaki dipoller de bir birine dik bir şekilde konumlanırlar.



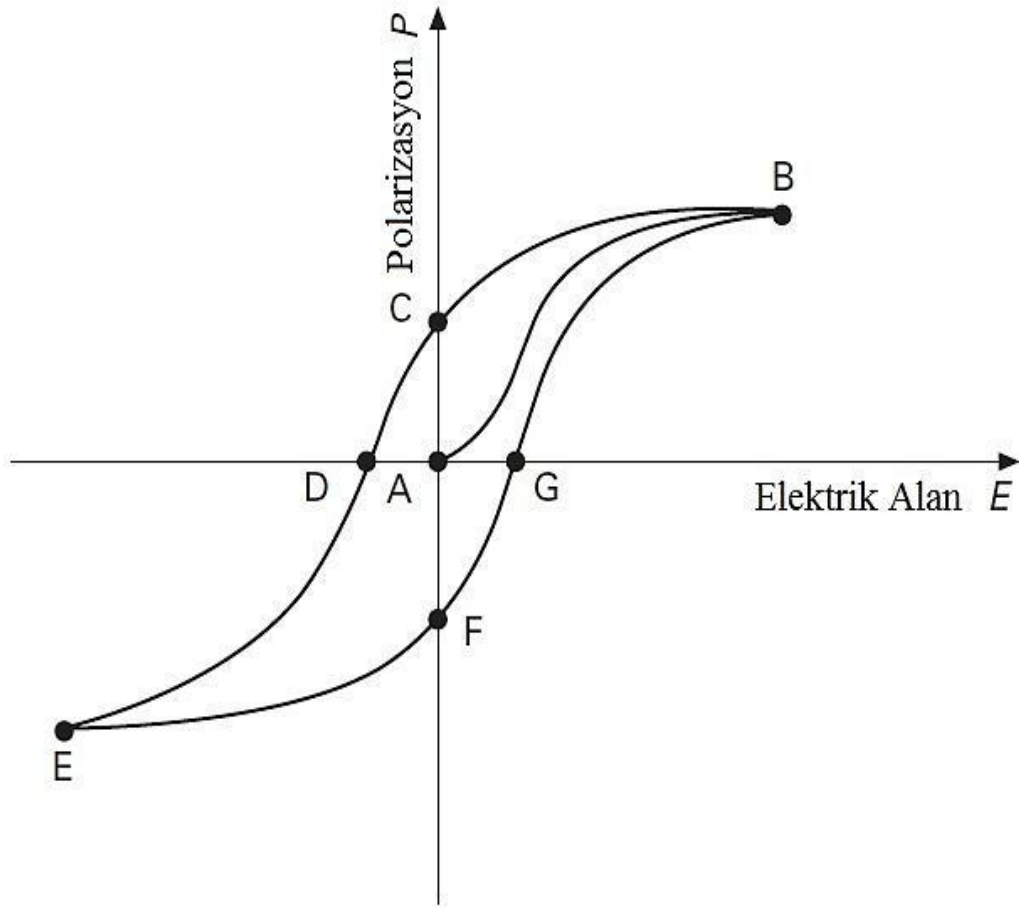
Şekil 2.9 Kutuplaşma sürecinin şematik çizimi (a) Ferroelektrik malzemeye elektrik alan uygulanmadan önce, (b) Elektrik alanın uygulandığı esna, (c) Elektrik alanın malzeme üzerindeki etkisi kaldırıldığında (Tıkız 2010).

Doğru akım (DC) altında malzemeye güçlü bir elektriksel alan uygulandığında her biri bir vektörel büyüklük olan tüm dipoller yine bir vektörel kuvvet olan elektrik alan yönüne yönelmeye zorlanırlar. Eğer elektrik alan kuvveti yeterli ise dipollerin rastgele yönelmiş yapısı kaybolur ve hemen hemen hepsi aynı doğrultuda yönelerek maksimum bir dipol momentine ulaşırlar ki bu toplam etkiye polarizasyon denir. Polarizasyonun diğer bir ifade ediliş şekli kutuplaşmadır. Polarizasyon sırasında, DC elektrik alanı ile benzer yönelmiş dipollerin yönlendirilmesi çok farklı açıyla yönelmiş olanlara kıyasla çok daha kolay olacaktır. Yönlendirilmesi en zor olan veya en yüksek elektrik alan kuvveti gerektiren dipol elektrik alanla yönelmesi antiparalel olandır ki bu durumda aralarındaki açı 180°'dir. Bu durumdaki polarizasyon yönelmesi hareketine 180° polarizasyon çevrimi denilir. Ferroelektrik seramiklere domainlerin (bölgeciklerin) yönelmesini ya da kutuplaşmasını sağlamak için uygulanan elektrik alan tersinir piezoelektrik etki sonucu bir şekil değişimine de yol açar (Şekil 2.9b). 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 polarizasyonu P_r , ve gerinim, S_r , oluşturur (Şekil 2.9c). Eğer yeniden ters yönde (zıt polarite) güçlü bir elektrik alan uygulanırsa bir domaindeki polarizasyon vektörünün ters çevrilmesine neden olabilir (polarizasyon döngüsü) (Tıkız 2010).

Piezoelektrik seramik özelliklerinin domain davranışı tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği iyi bilinmektedir. Tipik piezoelektrik seramiklerde, PZT dahil, elektrik alanın (E) polarizasyona (P) ve gerinime (S) bağımlılığı domain davranışı ilişkisinde şematik olarak gösterilmektedir. Elektrik alan (E) ile polarizasyon (P) arasındaki ilişki Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Histeresiz eğrisi, ferroelektrik seramik malzemelerin elektrik davranışını belirlemede kullanılan önemli bir karakterizasyon metodudur.

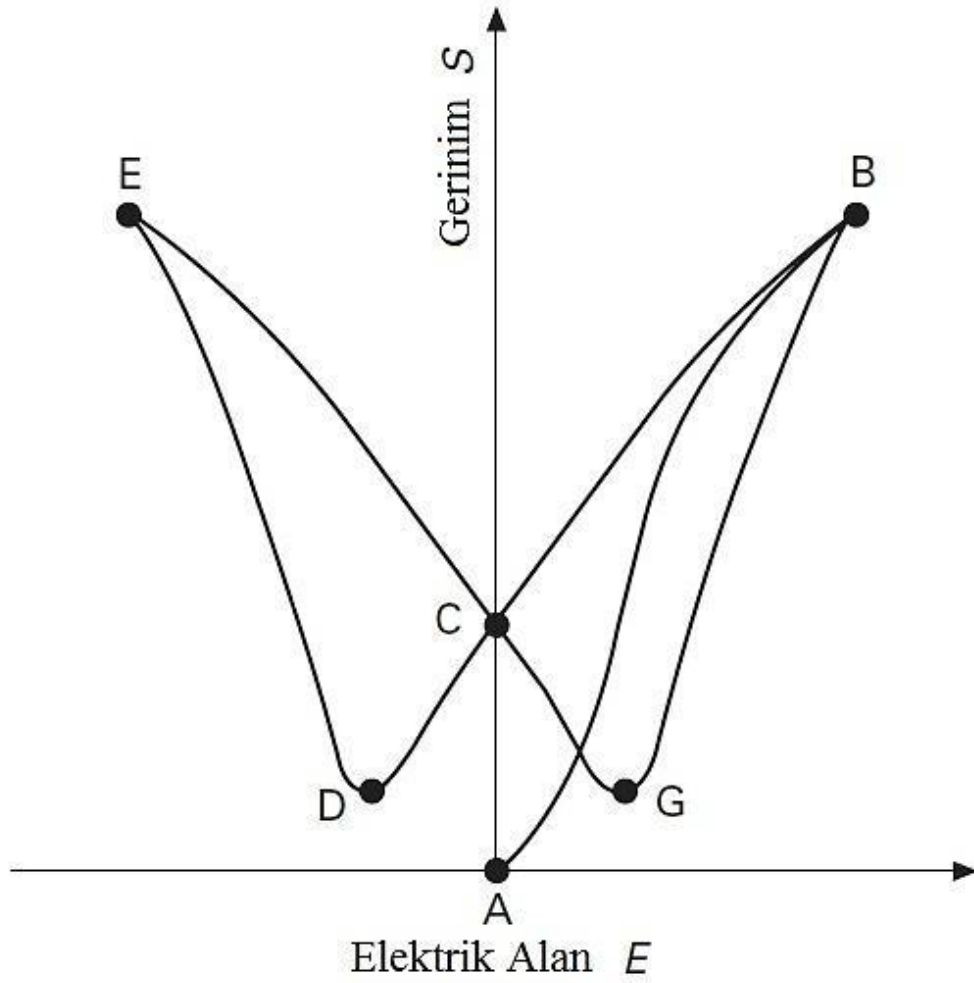
Ferroelektrik domainler, sinterleme sonrasında seramik içerisinde ilk başta rastgele yönelir ve polarizasyon değeri bu anda (A noktası) sıfırdır. A'dan B'ye doğru gittikçe, uygulanan elektrik alan ile polarizasyon artar ve polarizasyon büyümesinin kaynağı, iç kristal gerinim, 180° domain değişimi ve 180° dışı domain dönüşüdür. Domainler, yönelme doyumuna ulaşana kadar kendilerini 180° domain değişimi ve 180° dışı domain dönüşüyle kendilerini yavaş yavaş yönlendirirler. A'dan B'ye giden bu işlem, piezoelektrik seramiklerdeki kutuplama (poling) işlemine karşılık gelir. Eğer elektrik alan B noktasından düşürülürse, domain yönelimi rastgele duruma dönmek ister ve polarizasyon azalır. Ancak bazı domain parçaları seramiklerin içerisindeki mekanik gerilmeden dolayı başlangıç durumuna geri dönemez ve elektrik alan sıfırken bile (C noktası) belirli bir polarizasyon değeri kalır. Bu kalan polarizasyon “kalıntı polarizasyon” (P_r) olarak adlandırılır. Polarizasyon değerini tekrar sıfır yapmak için bir negatif elektrik alan uygulanmalıdır ve gerekli elektrik alan değeri zorlayıcı (koersif) elektrik alan (D noktası) olarak adlandırılır. Polarizasyon, negatif elektrik alan arttıkça, D noktasından itibaren E noktasında doyumuna ulaşana kadar tersine yükselir. Daha sonra eğer elektrik alan E noktasında tekrar tersine çevrilirse, polarizasyon E-F-G üzerinden giderek sıfıra döner. Bu histerik P-E eğrisi “ferroelektrik P-E histeresiz eğrisi” olarak adlandırılır (Uchino 2010).



Şekil 2.10 Tipik piezoelektrik malzemelerdeki elektrik alan E ile polarizasyon P arasındaki ilişkinin şematik diyagramı (Uchino 2010).

Benzer davranış, indüklenmiş elektrik alan (E) ve gerinim (S) arasındaki ilişkide görülebilir ve görünüşü nedeniyle 'kelebek eğrisi' olarak adlandırılır. Şematik diyagram Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

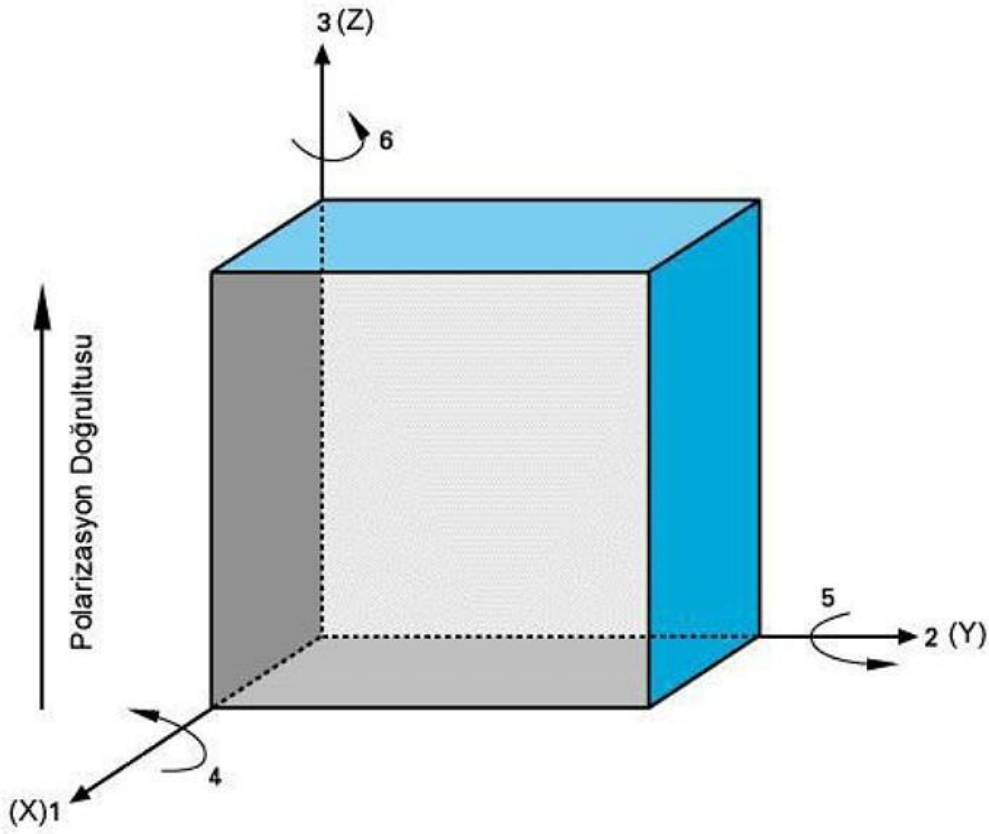
Sinterlemeden hemen sonra kutuplanmamış bir seramikte herhangi bir gerinim yoktur (A noktası). Gerinim (S), A'dan B'ye uzanan yol boyunca bir elektrik alan uygulayarak, kristal kafes gerinimi ve domain yönlenmesi ile ortaya çıkar. Bundan sonra, B den C'ye elektrik alanının azalması ile gerinim azalır ve C noktasındaki kalan mekanik gerinim "kalıntı gerinimi (S_r)" olarak ifade edilir. Dahası, D noktası elektrik alanın ters çevrilip uygulanmasıyla gerinimin minimuma düştüğü elektrik alanı yani kuarsif alanı (E_c) ifade eder. Piezoelektrik seramikler genelde C noktasındaki durumdan kullanılır ve bir elektrik alan yüklemesi ile tahrik edilir (Uchino 2010).



Şekil 2.11 Tipik piezoelektrik malzemelerdeki elektrik alan E ile gerinim S arasındaki ilişkinin şematik diyagramı (Uchino 2010).

2.4.2 Piezoelektrik Sabiti

Piezoelektrik seramikler anizotropik bir yapıya sahip olduklarından dolayı, fiziksel sabitlerin ifade edilmesinde ve sabitlerin belirlenmesinde uygulanan mekanik veya elektrik kuvvetlerin doğrultuları önem arz etmektedir. Bu yüzden her sabit ilgili iki niceliğin doğrultularını belirtmek için genellikle iki alt indis kullanılır. Pozitif polarizasyon doğrultusu, X-Y-Z kordinat sisteminde çoğunlukla Z doğrultusu ile ifade edilir. X-Y-Z doğrultuları sırasıyla 1, 2, 3 alt indisleriyle temsil edilir ve bu doğrultuların herhangi birinden gerçekleşen kayma sırasıyla 4, 5, 6 alt indisleriyle verilir. Şekil 2.12’de anizotropik özelliklerin ifadesi için kullanılan notasyon görsel olarak verilmiştir.



Şekil 2.12 Anizotropik özelliklerin ifadesi için kullanılan notasyon (Onay 2011).

Piezoelektrik yük sabiti, piezoelektrik malzemeye uygulanan birim mekanik gerilme sonucu oluşan polarizasyon veya uygulanan birim elektrik alan sonucu piezoelektrik malzemedeki mekanik gerilme olarak tanımlanır. Piezoelektrik yük sabiti d_{ij} aynı zamanda piezoelektrik gerinim katsayısı olarak da bilinir. d katsayısı düz ve ters piezoelektrik etki için ayrı ayrı Denklem 2.14’te formüle edilmiştir.

$$d_{ij}^{\theta} = \begin{cases} \left[\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right]_{D,\theta} = m/V = \text{Ters Etki (Sensör)} \\ \left[\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right]_{S,\theta} = C/N = \text{Düz Etki (Aktüatör)} \end{cases} \quad (2.14)$$

Piezoelektrik yük sabitinin ilk alt indisi, malzemenin üzerindeki elektrik alan sıfır iken malzemedeki mevcut olan polarizasyonu ya da uygulanan elektrik alanının yönünü işaret eder. Piezoelektrik yük sabitinin ikinci alt indisi ise uygulanan gerilmenin doğrultusunu veya meydana gelen birim şekil değişimini gösterir. Piezoelektrik malzemeye

uygulanan elektrik alan sonucu oluşan gerilme, elektrik alanıyla ve piezoelektrik yük sabitiyle ilişkili olduğundan, piezoelektrik yük sabiti aktüatör gibi gerilmeye bağlı uygulamalar için malzemenin uygun olup olmadığını belirten önemli bir sabittir. Piezoelektrik yük sabiti indislerinin alt indislere göre ifade ettiği durumlardan bazıları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Tıkız 2010, Onay 2011).

Çizelge 2.1 Piezoelektrik yük sabiti indislerinin ifadeleri (Onay 2011).

d	Açıklaması
d_{33}	3* yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 3 doğrultusunda oluşan polarizasyon veya 3 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 3 yönünde oluşan gerinim
d_{31}	1** yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 3 doğrultusunda oluşan polarizasyon veya 3 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 1 yönünde oluşan gerinim
d_{15}	2** yönünde uygulanan birim kayma gerilmesi sonucu 1 doğrultusunda oluşan polarizasyon veya 1 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 2 yönünde oluşan kayma gerinim

*seramik elemanın polarize edildiği doğrultu ile aynı.

**seramik elemanın polarize edildiği doğrultuya dik.

2.4.3 Dielektrik Katsayıları

Mutlak dielektrik katsayısı elektrik alandaki dielektrik yer değişimine göre tanımlanır. Bir piezoelektrik malzeme için dielektrik sabiti veya manyetik geçirgenlik, ϵ , birim elektrik alan başına dielektrik ötelenmedir. ϵ^T , sabit gerilme altındaki dielektrik sabiti ve ϵ^S , sabit genleme altındaki dielektrik sabitidir. Bu katsayı iki alt indis ile ifade edilir: ilk alt indis dielektrik yer değişimin yönünü temsil eder; ikincisi ise elektrik alanının yönünü göstermektedir. Denklem 2.15 ve 2.16’da gösterildiği gibi, serbest yer değişim ($T=0$) ya da engellenmiş güç ($S=0$) üzerinden ölçülebilir. ϵ ’nin aldığı alt indislere göre ifade ettiği durumlar Çizelge 2.2’de verilmiştir (Tıkız 2010, Onay 2011).

$$\epsilon_{ij}^{S,\theta} = \left[\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right]_{S,\theta} = F/m \text{ Mekanik vektör } S \text{ etkisinde dielektrik} \quad (2.15)$$

$$\epsilon_{ij}^{T,\theta} = \left[\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right]_{T,\theta} = F/m \text{ Mekanik vektör } T \text{ etkisinde dielektrik} \quad (2.16)$$

Çizelge 2.2 Dielektrik sabiti indislerinin ifadeleri (Onay 2011).

ϵ	Açıklaması
ϵ_{11}^T	Sabit gerilme altında 1** doğrultusundaki dielektrik ötelenme ve elektrik alanının permutivesi.
ϵ_{33}^S	Sabit genleme altında 3* doğrultusundaki dielektrik ötelenme ve elektrik alanının permutivesi.

*seramik elemanın polarize edildiği doğrultu ile aynı.

**seramik elemanın polarize edildiği doğrultuya dik.

2.4.4 Elektromekanik Eşleşme Faktörü

Elektromekanik eşleşme faktörü, enerji iletim katsayısı ve verimlilik terimleri bazen karıştırılır. Bunların hepsi, elektrik enerjisi ile mekanik enerji arasındaki dönüşüm oranına bağlıdır, ancak tanımları farklıdır. Elektromekanik eşleşme faktörü (k), bir piezoelektrik malzemenin mekanik enerjisini elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini mekanik enerjiye ne kadar verimli çevirebildiğinin bir göstergesidir. Herhangi bir şekle sahip bir piezoelektrik malzeme için elektromekanik eşleşme faktörü “ k_{eff} ” ile ifade edilir. Genel olarak da aşağıda verilen eşitliklerle tanımlanır:

Düz piezoelektrik etkide;

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Depolanan elektriksel enerji}}{\text{Malzemeye verilen mekanik enerji}} \quad (2.17)$$

Ters piezoelektrik etkide;

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Depolanan mekanik enerji}}{\text{Malzemeye verilen elektrik enerjisi}} \quad (2.18)$$

Elektromekanik eşleşme faktörünün ilk alt indisi elektronların yöneldiği doğrultuyu, ikinci alt indis ise uygulanan mekanik enerjinin doğrultusunu ifade eder. Çizelge 2.3’de genellikle yaygın olarak kullanılan indisler açıklamalarıyla birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.3 Elektromekanik eşleşme faktör indislerinin ifadeleri (Onay 2011).

k	Açıklaması
k_{33}	3* doğrultusundaki elektrik alanı ve gene 3 doğrultusundaki boyuna titreşimler için elektromekanik çift faktörü (seramik tel, uzunluk>10x çap)
k_t	3 doğrultusundaki elektrik alanı ve gene 3 doğrultusundaki boyuna titreşimler için elektromekanik çift faktörü (ince disk, yüzey boyutları kalınlığa nispeten daha büyük; $k_t < k_{33}$)
k_{31}	3 doğrultusundaki elektrik alanı ve 1** doğrultusundaki boyuna titreşimler için elektromekanik çift faktörü (seramik tel)
k_p	3 doğrultusundaki elektrik alanı ve 1 ve 2** doğrultusundaki radyal titreşimler için elektromekanik çift faktörü (ince disk)

*seramik elemanın polarize edildiği doğrultu ile aynı.

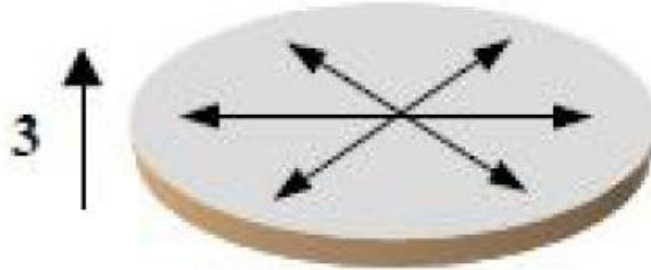
**seramik elemanın polarize edildiği doğrultuya dik.

Örneğin k_{33} boylamsal bir elektrik alan etkisi altında çok uzun ve ince (teoride sonsuz uzun, pratikte uzunluk/çap oranı >10 olan) çubuğun boylamsal titreşimleri için elektromekanik eşleşme faktörüdür. k_{31} ifadesi ise enine elektrik alanının etkisi altındaki uzun çubuğun titreşimlerinin boylamsal titreşimlerinin elektromekanik eşleşme faktörüdür.

Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi piezoelektrik malzemenin boyut ve şekillerine göre elektromekanik eşleşme faktörleri özel ifadeler almaktadır. Eşleşme faktörü için özel durumlar k_p düzlemsel elektromekanik eşleşme faktörü ve k_t kalınlık elektromekanik eşleşme faktörüdür. İnce bir disk şeklinde olan piezoelektrik malzeme düzlemsel elektromekanik eşleşme faktörü k_p ile ifade edilir. Düzlemsel elektromekanik eşleşme faktörü 3 yönünde elektrik alan ile radyal titreşimle sonuçlanan 1 ve 2 yönlerindeki eş zamanlı mekanik etkiler arasındaki eşleşmeye göstermektedir. Buna radyal eşleşme de denmektedir. Yüzey boyutları kalınlığına göre büyük olan disk veya levha şeklindeki malzemelerin kalınlık elektromekanik eşleşme faktörü k_t ile ifade edilir (Şekil 2.13). k_t , k_{33} gibi 3 doğrultusundaki elektrik alanı ve gene aynı doğrultudaki mekanik titreşimler arasındaki elektromekanik eşleşme faktörünü ifade eder.

Arzu edilen bir enerji dönüşümü için genellikle elktromekanik eşleşme faktörü değerlerinin yüksek olması istenir. Fakat elektromekanik eşleşme faktörü, ne dielektrik kayıplardan ne mekanik kayıplardan ne de dönüştürülememiş enerjinin geri kazanımından sorumlu tutulmamalıdır. Enerjinin ne kadar etkin dönüştürüldüğü piezoelektrik malzeme tarafından dönüştürülmüş, kullanılabilen enerjinin (depolanan),

malzeme tarafından alınan toplam enerjiye (giren enerji) oranıyla belirlenir. Uygun tasarlanmış bir sistemde kullanılan piezoelektrik seramiklerin verimliliği bu yöntemle ölçüldüğünde, verimlilik %90'ı aşmaktadır (Uchino 2010, Tıkız 2010, Onay 2011).



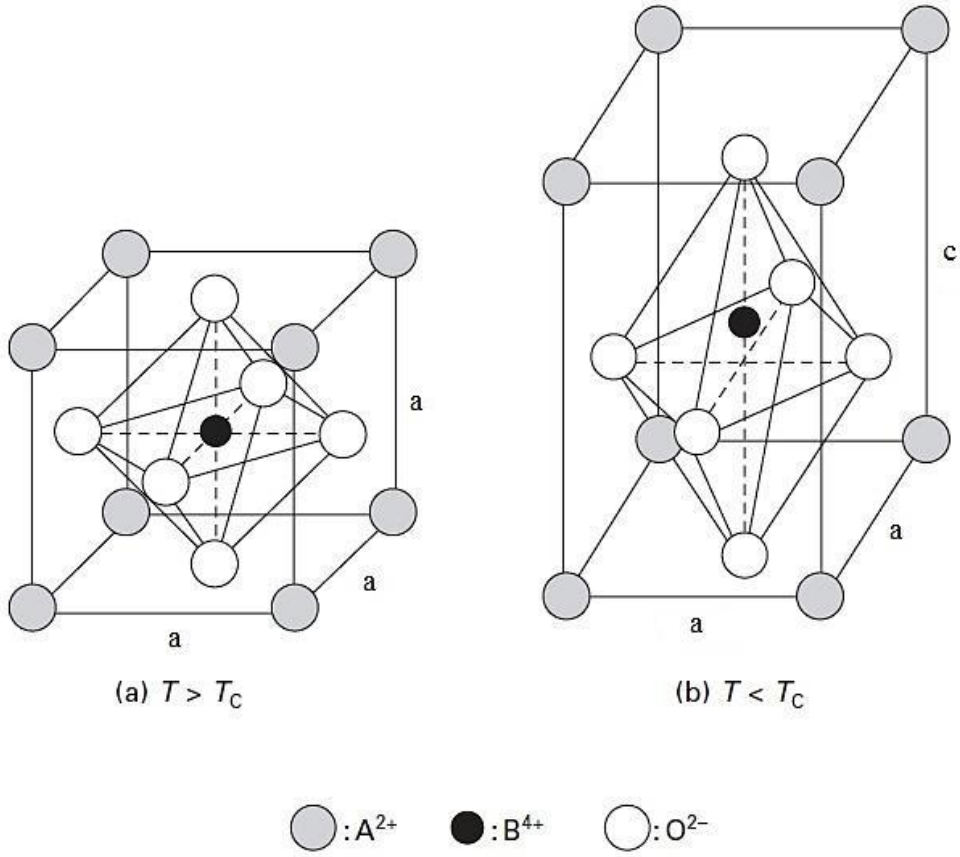
Şekil 2.13 İnce disk şeklindeki piezoelektrik malzemenin düzlemsel salınımları (Tıkız 2010).

2.5 Piezoelektrik Seramik Malzemeler

2.5.1 PbZrTiO₃ (PZT)

Kurşun zirkonat titanat (PZT) katı eriyik sistemleri, 1954'te Japon araştırmacılar Gen Shirane, Etsuro Sawaguchi ve arkadaşları tarafından ortaya çıkarıldı (Uchino 2010). 1950'lerden beri bilim insanlarının PZT üzerine yaptığı çalışmalar gün geçtikçe arttı ve hızlandı. PZT esaslı malzemeler piroelektrik, piezoelektrik, ferroelektrik, elastooptik, kimyasal kompozisyona bağlı olarak lineer ve kuadratik elektrooptik özellikler gibi çeşitli özellikler gösterdikleri tespit edildi. Bu nedenden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahip oldular (Dharmaraj *et al.* 2005). PZT tabanlı seramikler, çeşitli kullanımlar için gerekli olan yüksek performans özelliklerini nispeten düşük bir maliyetle sağladılar ve “piezoelektrik malzemelerin kralı” olarak adlandırıldılar (Uchino 2010). Kurşun zirkonat titanat seramik malzemeleri ABO₃ perovskit kristal yapısına sahiptir. Şekil 2.14'de ABO₃ yapısı şematik olarak verilmiştir.

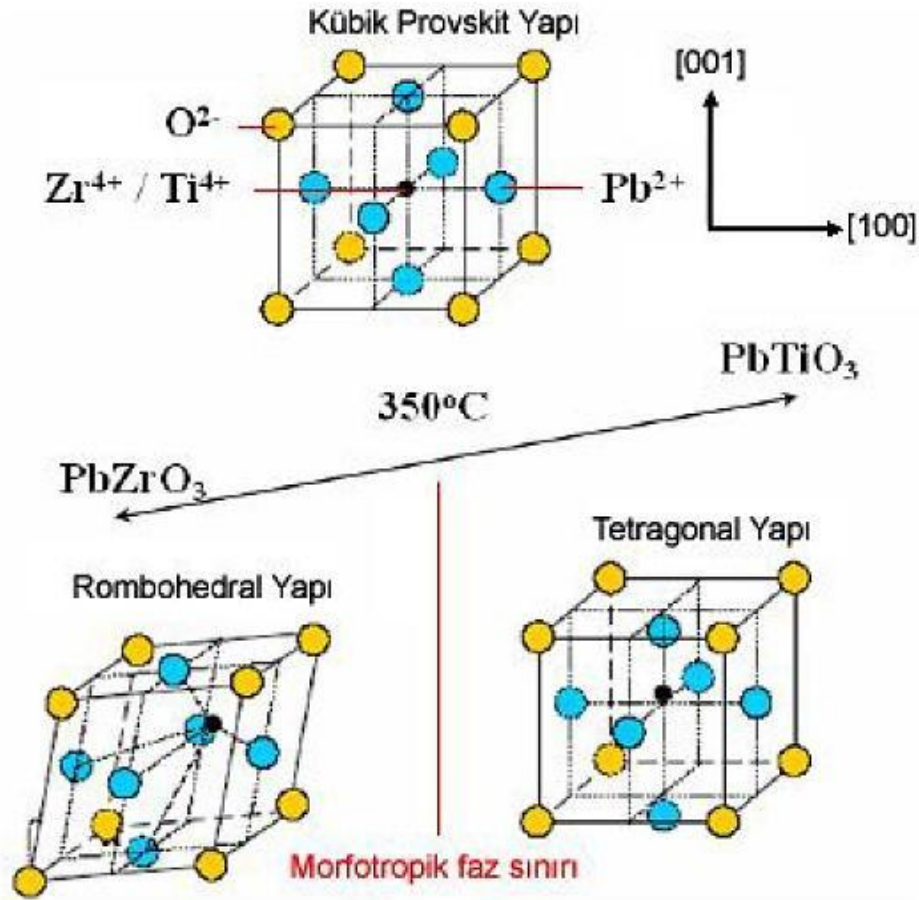
Kurşun zirkonat titanat, PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) piezoelektrik malzemesi PbTiO₃ ve PbZrO₃'ün katı eriyiğidir. PZT, ABO₃ kimyasal formülü ile temsil edilen perovskit tipi bir kristal yapıya sahiptir. A-yerleşiminde +2 değerlikli Pb metal iyonu ve B-yerleşiminde +4 değerlikli Zr ve Ti metal iyonları yer alırlar (Izyumskaya *et al.* 2009).



Şekil 2.14 Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi (a) Curie sıcaklığının üstündeki kristal yapı (b) Curie sıcaklığının altındaki kristal yapı (Uchino 2010).

PZT'nin birim kafes yapısında kurşun atomları kafes köşelerinde, oksijen atomları ise yüzey merkezine yerleşmiş durumdadırlar. Kurşun ve oksijen atomlarının her ikisi de yaklaşık $1.4\text{\AA}$ 'luk bir çapa sahiplerdir. Bu iki iyon kafes parametresi $4\text{\AA}$ olan yüzey merkezli kübik bir kristal sistem oluştururlar. Oktahedral olarak konumlanmış olan titanyum ve zirkonyum atomları ise birim kafesin merkezinde yer alırlar (Alkoy *et al.* 1998).

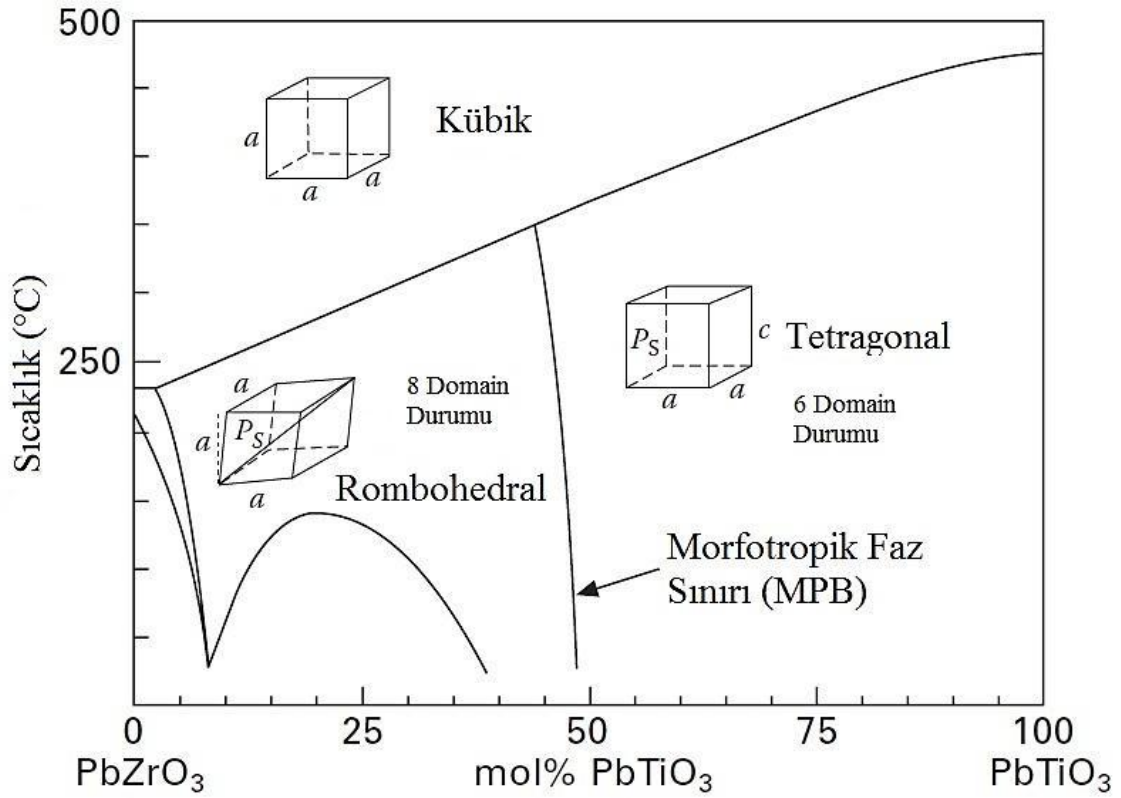
Yüksek sıcaklıktaki bir PZT soğutulduğunda (Şekil 2.15), PZT'nin kristal yapısı bir faz dönüşümünün etkisi altına girer. Bu faz dönüşümü sırasında yaklaşık olarak $0.1\text{\AA}$ 'luk atomik ötelenmeler meydana gelir. Titanyumca zengin PZT bileşimlerinde, Curie sıcaklığında kübik $m3m$ yapıdan $4mm$ tetragonal yapıya dönüşüm gerçekleşir. Bu sayede tetragonal yapıda $[001]$ doğrultusunda oluşan polarizasyon, Curie sıcaklığı ile 0°K arasında kendini korur.



Şekil 2.15 Curie sıcaklığına göre PZT’de meydana gelen yapısal dönüşümler (Tıkız 2010).

Piezoelektrik özellik, bileşim optimizasyonu ile geliştirilebilir. Yüksek piezoelektrik özellik, katı çözeltilerde rombohedral ve tetragonal fazlar arasındaki bir faz sınırının bileşiminde yoğunlaşır. Bu faz sınırı, morfotropik faz sınırı (MPB) olarak bilinir ve yaklaşık %52 PbZrO_3 , %48 PbTiO_3 den oluşur. Bu faz sınırında piezoelektrik özelliklerin yüksek çıkmasının sebebi domainlerin yönlenme kabiliyetlerinin morfotropik faz sınırında artmasıdır. Açıklayacak olursak rombohedral bir fazın 8, tetragonal bir fazın ise 6 kutuplanma yönü bulunur. Morfotropik faz sınırında ise malzeme tüm bu yönleri aynı anda kullanabilir. Dolayısıyla kutuplanma daha kolaylaşır. PZT faz diyagramı Şekil 2.16’da verilmiştir.

Öte yandan, pratik kullanımlar için gerekli olan bazı elektriksel özellikler MPB’de en üst düzeyde olmayabilir. Örneğin, tetragonal faza sahip PZT genellikle morfotropik faz sınırındaki PZT’den daha yüksek ısı geçirmezlik özellikleri gösterir ve genellikle



Şekil 2.16 PbZrTiO_3 Faz diyagramı (Uchino 2010, Priya and Nahm 2012).

yüksek sıcaklık güvenilirliği gerektiren uygulamalar için seçilir. Tetragonal, rombohedral ve MPB kompozisyonları, her uygulamanın taleplerine uygun şekilde seçilir. PZT'nin fazları, çeşitli durumlarda zirkonat ve titanat oranının bileşimsel değişimi ile kolayca kontrol edilir. Ayrıca, çeşitli katkı elementleri, katyon bölgelerinde ikame edilerek PZT'nin özelliklerini büyük ölçüde değiştirir. Düşük değerli elementler ile katkı genellikle PZT'nin mekanik kalite faktörünü (Q_m) geliştirirken yüksek değerli elemanlar genellikle piezoelektrik sabitini (d_{33}) artırır. Bu tür bileşimsel değişiklikler PZT'nin malzeme tasarımı üzerinde yaygın olarak kullanılır. Çok çeşitli elektriksel özellikler pratik uygulamalar için yüksek piezoelektriklikten daha önemlidir ve bu kompozisyon değişiklikleri ile kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Uchino 2010).

PZT seramiklerine yapılabilecek katkılarla istenen özelliklerde piezoelektrik malzemeler elde edilebilir. Bu katkılar; izovalent, akseptör ve donör olarak ifade edilir. PZT modifikasyonunda kullanılan birinci katkı tipi izovalent katkıdır. Bu katkı tipinde, Pb^{+2} , Ti^{+4} ve Zr^{+4} iyonlarının yerine aynı kimyasal değerlikte ve benzer iyonik yarıçapında katyonlar geçer. Bu sayede sitemdeki yük dengesi bozulmayacaktır.

Örneğin %2 Ba^{+2} ilavesiyle A-yerleşiminde bulunan %2 Pb^{+2} iyonunun yer değiştirmesiyle $Pb_{0.98}Ba_{0.02}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ kompozisyonu oluşur. Baryum yer alan empürite hatası oluşturur. Hatanın Kröger-Vink notasyonuna göre gösteriminde oluşan hatanın efektif yükü (0) olup “ x ” üst indisi ile gösterilir. Yük bakımından hata nötr olduğundan stokiometrik bir hatadır ve sapmaya yol açmaz. Bu tipteki eşdeğerlikli katkıların ana etkisi, Curie sıcaklığını düşürerek dielektrik sabitini arttırmasıdır.

$$\text{İzovalent: } Ba_{Pb}^x = \text{nötr} \quad (2.19)$$

İkinci katkı tipi sert katkılar olarak bilinen düşük valansa sahip katkılardır. Akseptör katkı olarak ifade edilirler. Bu tip katkılar, kendilerinden daha yüksek valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında oksijen (O) boşlukları meydana gelir. Örneğin, Pb^{+2} atomunun K^{+1} iyonu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıda potasyum yer alan empürite hatası oluşturur. Hatanın Kröger-Vink notasyonuna göre gösteriminde oluşan hatanın efektif yükü (-1) olup “ / ” üst indisi ile gösterilir. Sistemin nötralizasyonu için negatif yükü dengeleyecek kadar pozitif (+) yüklü bir hata oluşturmalıdır. Bu da bileşimde bulunan oksijenin boşluğudur ($V_O^{\cdot\cdot}$) Kristal yapıda en hareketli boşluklar oksijen boşlukları olduğundan, kusur çifti bir yerden başka yere rahatlıkla geçebilir. Kutuplama sırasında elektrik alan etkisiyle, oksijen boşlukları hareket ederek domain duvarlarında birikir ve domain hareketi böylelikle engellenmiş olur. Bu da domainlerin dönebilmesi (domain switching) için gerekli elektrik alanının yani E_c 'nin artmasına neden olur. Buna da “domain pinning” etkisi denir.

$$\text{Akseptör: } 2K_{Pb}' + V_O^{\cdot\cdot} = \text{nötr} \quad (2.20)$$

Üçüncü katkı tipi yumuşak katkılar olarak bilinen yüksek valansa sahip katkılardır. Donör katkı olarak ifade edilirler. Bu tip katkılar, kendilerinden daha düşük valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında kurşun (Pb) boşlukları meydana gelir. Örneğin, La^{+3} iyonunun Pb^{+2} iyonu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıdan bir kurşun atomunun uçması ile yapıda hata çifti meydana gelir. Bir kurşun atomunun

hareket edebilmesi için atlaması gereken enerji bariyeri çok yüksek olduğundan bu hata çifti hareket edemez, kurşun boşlukları kafes içinde atomların hareketlerini kolaylaştırdıklarından kutuplama sırasında az bir elektrik alanla domain hareketi sağlanır.

$$\text{Donör: } 2La_{Pb} + V_{Pb}^{//} = \text{nötr} \quad (2.21)$$

Yumuşak PZT’de domain duvarı hareketi piezoelektrik ve dielektrik katsayı büyüklüklerine katkı sağlar ve bu sebeple de yumuşak PZT güç çeviricileri, zayıf sinyallerin algılanabilmesi için yüksek hassasiyete ihtiyaç duyulan hidrofonlarda ve ultrasonik detektörlerde kullanılır (Alkoy *et al.* 1998, Heywang *et al.* 2008, Uchino 2010). PZT’lerde yağın olarak kullanılan dopantlar Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 PZT’lerde yaygın olarak kullanılan dopantlar (Alkoy *et al.* 1998).

Pb donörleri	La ⁺³ , Bi ⁺³ , Nd ⁺³ , Sb ⁺³ , Th ⁺⁴
(Ti-Zr) donörleri	Nb ⁺⁵ , Ta ⁺⁵ , Sb ⁺⁵ , W ⁺⁶
Pb akseptörleri	K ⁺¹ , Na ⁺¹ , Rb ⁺¹
(Ti-Zr) akseptörleri	Fe ⁺³ , Al ⁺³ , Sc ⁺³ , In ⁺³ , Cr ⁺³ , Co ⁺³ , Ga ⁺³ , Mg ⁺² , Mn ⁺² , Cu ⁺²
İzovalent katkılar	Sr ⁺² , Ca ⁺² , Ba ⁺² (Pb ⁺² için), Sn ⁺⁴ (Ti ⁺⁴ veya Zr ⁺⁴ için)
Çok valanslı iyonlar	Cr, U

Bu kadar çok yaygın kullanım alanı olan PZT, kurşun içerdiği için çeşitli çevresel problemlere sebep olduğu gibi insan sağlığını da olumsuz etkiler. Kurşun oksit PZT üretimi esnasında buharlaşır ve çevrede uzun süre kalır. Bu zararlı bileşeni soluyan ve temas eden kişilerin vücutlarında biriken kurşun, beyin ve sinir sisteminde oldukça ciddi semptomlara neden olur (Panda 2009).

2.5.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

PZT veya PZT tabanlı çoklu sistemlerde geliştirilen kurşun temelli piezoelektrik seramik malzemeler, üreteç, sensör, aktüatör, transdüser olarak kullanılırlar. Fakat kurşun bazlı seramik kullanımı esnasında oluşan yüksek toksik özellik ve sinterleme sırasında sahip olduğu yüksek buhar basıncı nedeniyle önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerle kurşunsuz piezoelektrik malzeme olarak kurşun içermeyen malzemelere büyük bir ihtiyaç duyulmuştur ve bu yönde birçok

çalışma yapılmıştır (Lin *et al.* 2008). Kurşun esaslı PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen piezoelektrikler başlıca iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar rombohedral yapıda perovskit ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ve $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) sistemleridir.

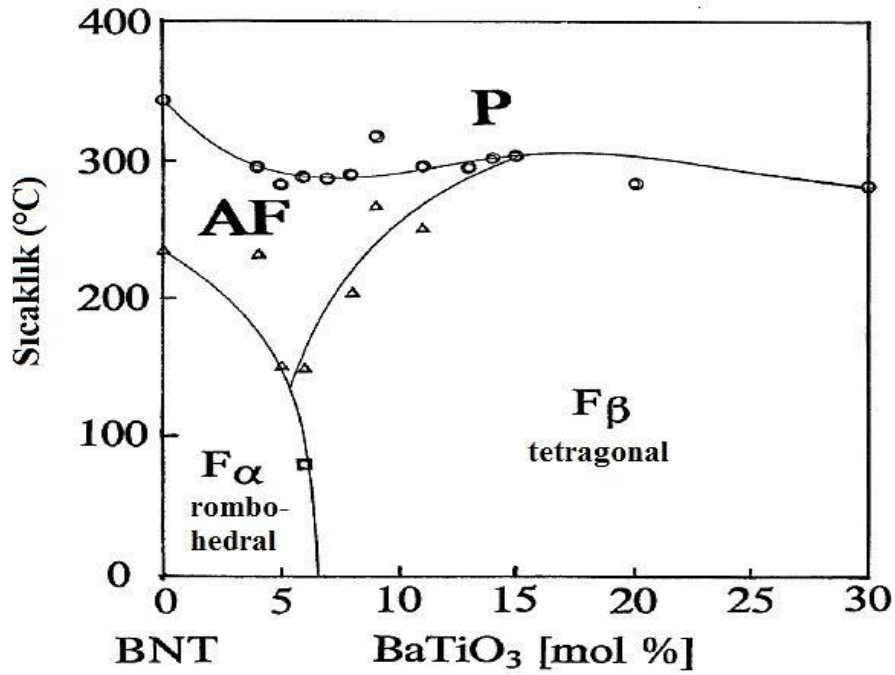
2.5.2.1 BiNaTiO_3 (BNT) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), ilk olarak Smolenskii ve arkadaşları tarafından 1960'larda keşfedilen, önemli kurşunsuz piezoelektrik malzemelerden biridir (Smolenskii *et al.* 1961). Fakat bu malzeme keşfedildiği yıllarda çok ilgi görmedi. 1990'lı yıllarda BNT sisteminin ilk dielektrik ve optik ölçümleri rapor edildi (Suchanicz and Ptak 1990, Suchanicz *et al.* 1998). BNT sisteminin başlangıçta yapı-özellik ilişkisi kesin olarak anlaşılamamıştır. Fakat 2002 senesinde Jones ve Thomas oda sıcaklığında rombohedral $R3c$ uzay grubuna ait olan sistemin ısıtılırken ilk önce tetragonal yapıya ve daha sonra kübik sisteme dönüştüğünü keşfetmişlerdir (Jones and Thomas 2002). BNT tek kristali için faz dönüşüm sıcaklıkları rombohedralden tetragonale 340°C ve tetragonalden kübik kristal yapıya 540°C 'dir (Priya and Nahm 2012).

Perovskit kristal yapılı Bizmut Sodyum Titanat (BNT) ailesi, dielektrik malzemeler içerisinde en geniş yelpazeye sahip olan seramiktir. Kurşunsuz oluşunun yanı sıra, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) bileşimi, büyük bir kalıntı polarizasyonu $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve yüksek Curie sıcaklığı, $T_c = 320^\circ\text{C}$ olan güçlü bir ferroelektrik özellik sergilediğinden, yaygın olarak kullanılan kurşun esaslı piezoelektrik malzemelerin alternatifi olarak kurşunsuz piezoelektrik seramikler için düşünülmüştür (Smolenskii *et al.* 1961). Fakat bu malzemenin, sahip olduğu yüksek koersif alandan ($73 \text{ kV}/\text{cm}$) kaynaklı kutuplama güçlüğü, yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ve yüksek iletkenlik gibi temel birkaç problemi vardır (López-Juárez *et al.* 2011). Yüksek iletkenlik konusunun nedeni sinterleme sırasında bizmut iyonlarının buharlaşmasıdır. Hiruma konuyu açıklığa kavuşturmuş ve fazla bizmut ilavesiyle öz direncin arttığını kanıtlamıştır. BNT malzemesi Cruie sıcaklığından oldukça düşük depolarizasyon sıcaklığı ile (187°C) yüksek sıcaklıklarda kullanım imkânı sağlamamaktadır (Hiruma *et al.* 2009). Bizmut Sodyum Titanat gelecekte geniş sıcaklık aralıklarını kapsayan piezoelektrik ve dielektrik uygulamaları için iyi bir adaydır. Geniş sıcaklık aralığı, petrol ve doğalgaz sondajlarında, otomotiv ve

havacılık gibi sıcak motor yüzeylerinin bulunduğu endüstrilerde avantaj sağlar. Mevcut endüstrilerde en çok kullanılan BaTiO_3 ve PZT nin yerini alabilecek bir malzeme üretmek için BNT üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Moharana 2009).

BNT sistemin de karşılaşılan bir diğer problem olan yüksek koarsif alan malzemenin kutuplanmasını zorlaştırıyor. Bu problemi çözmek için BNT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden bir tanesi $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNT-BT) sistemidir. Oda sıcaklığında BNT rombohedral simetriye (3m), BT ise tetragonal simetriye (4mm) sahiptir. Bu iki bileşenin katı çözeltisi ile rombohedral-tetragonal morfolotopik faz sınırı elde edilmiş olur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 BNT-BT faz diyagramı (Reichmann *et al.* 2015).

Morfolotopik faz sınırı yakınında BNT ve BNT-BT kompozisyonları karşılaştırıldığında; BNT-BT kompozisyonuna sahip seramik için kutuplama prosesinin ve piezoelektrik özelliklerinin gözle görülür oranda geliştiği ve bununla beraber zorlayıcı elektrik alanda azalmanın gerçekleştiği saptanmıştır (Chu *et al.* 2000).

Çizelge 2.5’de bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri verilmiştir. Katkısız BNT sistemi 310°C Curie sıcaklığına, 64 pC/N piezoelektrik sabitine ve 302,6 dielektrik

sabitine sahip iken; baryum titanat, bizmut potasyum titanat, baryum zirkonat yapıya eklendiğinde Curie sıcaklığı bir miktar düşerken, piezoelektrik ve dielektrik sabitleri artmaktadır. Örneğin; baryum titanat eklendiğinde piezoelektrik ve dielektrik sabitleri yaklaşık iki katına çıkmaktadır (Panda 2009).

Çizelge 2.5 Bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri (Panda 2009).

Sistemler	Kompozisyonlar	T _C (°C)	d ₃₃ (pC/N)	K
BaTiO ₃	BT	130	140	1400
BNT	Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃	310	64	302,6
BNT-BT	(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,92} Ba _{0,08} TiO ₃	280	125	625
BNT-BT-Nb ₂ O ₅	(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,92} Ba _{0,08} TiO ₃ + xNb ₂ O ₅	250	149	1230
BNT-BT-CeO ₂ + La ₂ O ₃	(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94-6} BaTiO ₃ + %0,5 mol CeO ₂ + %0,5 mol La ₂ O ₃	-	162	831
BNT-BT-MnCO ₃	(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,92} Ba _{0,08} TiO ₃ + %x mol MnCO ₃	243	160	-
BKT-BT-MnCO ₃		174	117	2300
BNT-BK-BT	(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -(Bi _{0,5} K _{0,5})TiO ₃ -BaTiO ₃ (1-3x)BNT-2xBKT-BT	125	150	-
BNT-BZT	(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -Ba(Ti,Zr)O ₃	244	147	8814
BKT-BT-SrTiO ₃	Bi _{0,5} (Na _{0,84} K _{0,16}) _{0,5} TiO ₃ + xSrTiO ₃	292	185	868
BNKLi-BT	[Bi _{1-z} (Na _{1-x-y-z} K _x Li _y)] _{0,5} Ba _z TiO ₃ (BN-x/y/z) BN-0,15/0,075/0,02	210	205	1040
(K,Na)NbO ₃	(K _{0,5} Na _{0,5}) _{1-2y} AE _y NbO ₃ AE = Mg, Ca, Sr, Ba	400	95	500

Çizelge 2.6’da BNT-BT sisteminin bazı özellikleri verilmiştir. Morfotropik faz sınırının yakınındaki kompozisyonların nispeten daha yüksek piezoelektrik özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Panda 2009).

Çizelge 2.6 BNT-BT sisteminin özellikleri (Panda 2009).

Kompozisyonlar	d ₃₃ (pC/N)	Tan δ (%)	K	T _C (°C)
(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94} -Ba _{0,06} TiO ₃	125	1,3	625	288
(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,92} Ba _{0,08} TiO ₃	125	-	-	280
(1-x)(Na _{0,5} Bi _{0,5})TiO ₃ -xBaTiO ₃				
x=0,02	78	1,73	402	-
x=0,04	87	2,07	445	-
x=0,06	122	1,79	601	-
x=0,08	112	2,04	841	-
x=0,1	94	2,39	764	-
(Na _{0,5} Bi _{0,5})TiO ₃ -6BaTiO ₃	117	2,5	776	-

Çizelge 2.7’de ise BNT-BT sistemine katkıların etkisi görülmektedir. Nb⁺⁵ katkısı ile malzemenin bir miktar yumuşadığı ve piezoelektrik, dielektrik sabitlerini geliştirdiği

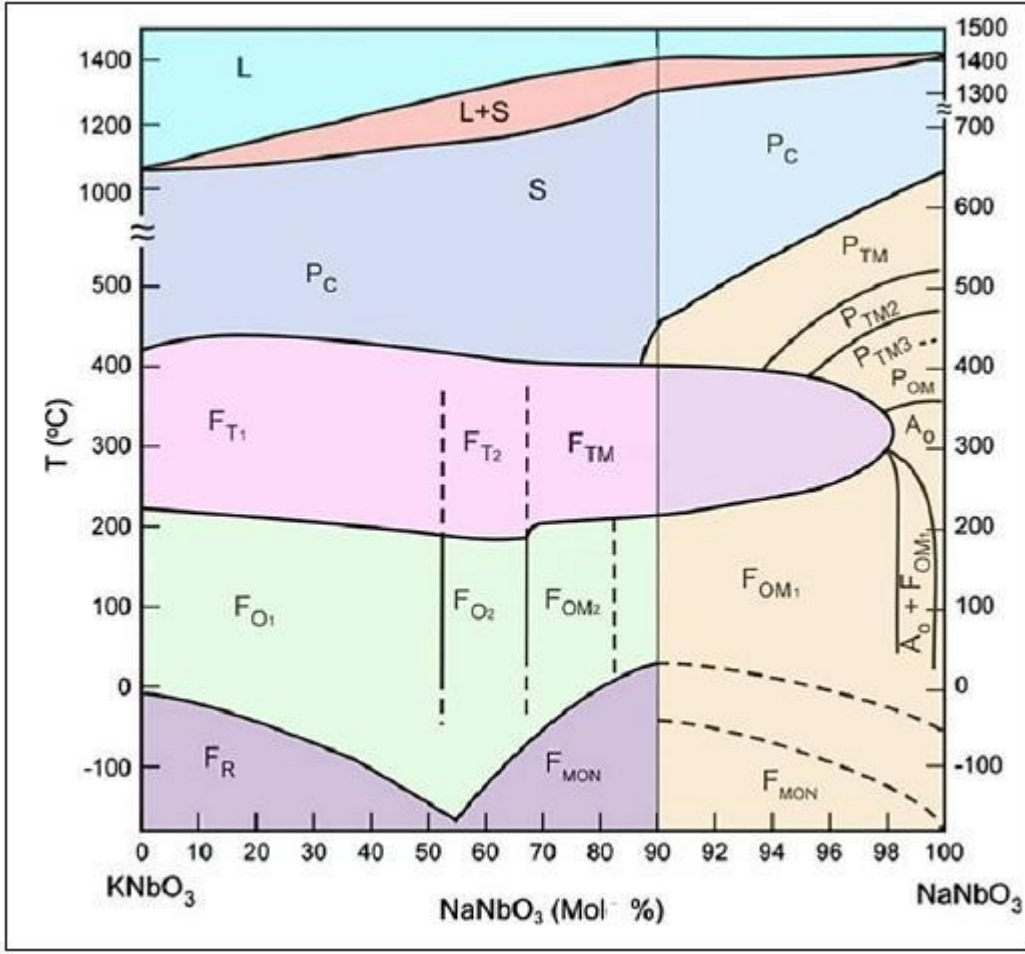
görülmektedir. Co^{+3} ilavesi ile malzemenin piezoelektrik ve dielektrik özelliklerinde düşüş gözlenmiş, malzeme sert karaktere sahip olmuştur. BNT-BT sistemine La^{+3} katkısı ile de piezoelektrik sabitinde bir artış görülmekle birlikte, % 0,5 mol La_2O_3 ve % 0,5 mol CeO_2 katkılarıyla piezoelektrik sabiti 162 pC/N, dielektrik sabiti 831 olarak gerçekleşmiştir. La^{+3} 'ün iyonik yarıçapı 1,06 Å olup, aynı değeriğe sahip A-yerleşimindeki Bi^{+3} ile yer değiştirir. Bu yer değiştirme kristal yapının çarpılması ile sonuçlanır ve bu da domainlerin tekrar yönlenmesi ve piezoelektrik özelliklerde artış demektir (Panda 2009).

Çizelge 2.7 BNT-BT sisteminde katkıların etkisi (Panda 2009).

Kompozisyon	Yoğunluk (g/cc)	d_{33} (pC/N)	Tan δ (%)	K	T_c (°C)
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (NBBT83)	-	149	3,90	1230	250
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92} - \text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$ (NBBT84)	-	108	1,50	450	245
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \text{La}$ (BNBT6) + La	-	125	4,5	1576	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \text{Nb}$ (BNBT6) + Nb	-	118	4,6	1614	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \text{La-Co}$ (BNBT6) + La-Co	-	127	2,1	1284	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \text{La-Nb}$ (BNBT6) + La-Nb	-	135	2,3	1664	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \text{Co}$ (BNBT6) + Co	-	139	2,3	1200	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,25 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,67	158	1,7	787	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,5 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,68	162	2,0	831	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94-6}\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,75 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,69	65	2,4	310	-

2.5.2.2 KNaNbO₃ (KNN) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

Potasyum sodyum niyobat (KNN), ferroelektrik özellik gösteren KNbO_3 (KN) ve antiferroelektrik özellik gösteren NaNbO_3 (NN) iki alkali niyobatin katı çözeltilisidir (Hang *et al.* 2008). KNN'nin ilk olarak ferroelektrik ve dielektrik özellikler sergilediği 1959'da rapor edilmiştir (Egerton and Dillon 1959). $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) sistemi PZT sistemine benzer şekilde ferroelektrik ve antiferroelektrik iki farklı katı çözeltiliden oluşması ayrıca iki farklı ortorombik fazın bir arada bulunduğu yaklaşık K:N oranının 1:1 olduğu bir MPB'ye sahiptir. Şekil 2.18'de KNN sistemine ait faz diyagramı verilmiştir (Akça 2016).



Şekil 2.18 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ sistemine ait faz diyagramı (Akça 2016).

$KNbO_3$ (KN) sistemi ilk olarak 1951 yılında yapılan bir çalışma ile $435^\circ C$ gibi yüksek bir Curie sıcaklığına sahip ve ferroelektrik özellik gösteren bir malzeme olarak literatürde yer almıştır (Matthias and Remeika 1951). $KNbO_3$, $BaTiO_3$ ile benzer bir faz dönüşümüne sahiptir. $-10^\circ C$ den düşük sıcaklıklarda rombohedral, oda sıcaklığında ortarombik, $225^\circ C$ - $435^\circ C$ arasında tetragonal ve $435^\circ C$ nin üstündeki sıcaklıklarda kübik yapıya sahiptir (Shirane *et al.* 1954). KNN sisteminin diğer bir katı çözültisi olan $NaNbO_3$, $335^\circ C$ Curie sıcaklığına sahip, oda sıcaklığında antiferroelektrik özellik gösteren ortarombik bir yapı sergilemektedir (Hang *et al.* 2008). KN'nin ergime sıcaklığı $1090^\circ C$ ve NN'nin ergime sıcaklığı $1420^\circ C$ olarak tespit edilmiştir (Jaffe *et al.* 1971).

Katkısız KNN seramikler geleneksel sinterleme yönteminde yoğunlaşma zorluğu nedeniyle daha düşük elektriksel özellikler sergilemektedir. Farklı sinterleme

yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri Çizelge 2.8’de özetlenmiştir (Akça 2016).

Çizelge 2.8 Farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri (Akça 2016).

KNN Malzemesi Sinterleme Yöntemi	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	k_p	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (tan δ)	T_c/T_{0-T} (°C)
Normal	4,25	80	0,36	290 (%4)	420/195
Sıcak Pres	4,46	160	0,45	420	420
Spark Plazma	4,47	148	0,39	559 (%2,6)	395

KNN'nin teorik yoğunluğunun 4,51 g/cm³ olduğu göz önüne alındığında özellikle normal koşullarda yüksek yoğunlukta KNN seramiği üretmenin çok zor olduğunu görmekteyiz. Normal şartlarda üretilen KNN'nin yoğunluğunu teorik yoğunluğa oranladığımızda %94'lük bir yoğunluğa ulaşılırken sıcak presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleriyle ~%99 'luk yoğunluklara ulaşıldığı görülmektedir. Saf KNN'nin yoğunluğundaki artış sayesinde elektriksel ve elektromekanik özelliklerinin iyileştiği çizelge 2.8’de açıkça görülmektedir. Bu durumun altında yatan neden ise, tüm seramik malzemelerde olduğu gibi mikroyapı-özellik arasındaki yakın ilişkiden kaynaklanmaktadır. Yoğunlaşma problemi olan, başka bir deyişle mikroyapısı homojen olmayan ve gözenek içeren KNN seramiklerinden güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar almak zordur.

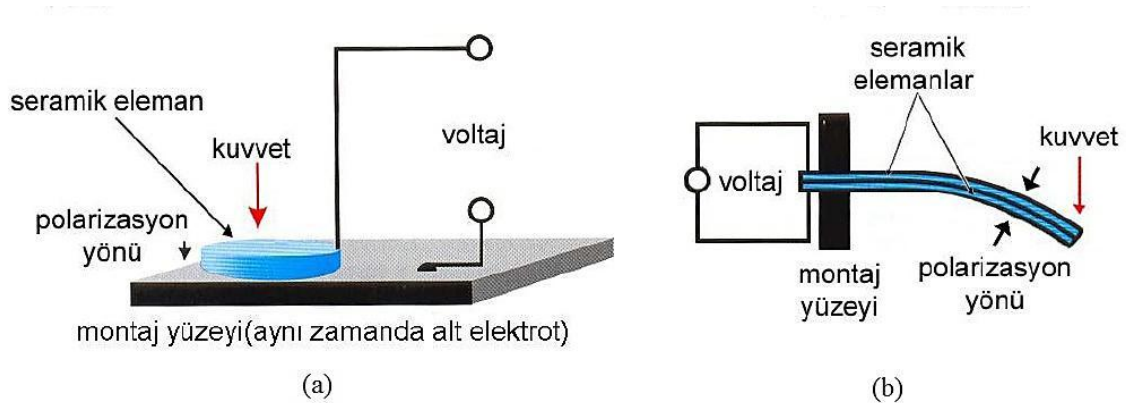
KNN sisteminin ticari olarak kullanılmamasının nedenleri; yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç nedeniyle aynı özelliklere sahip tekrar üretilebilirliğinin düşük olması, yüksek sıcaklık faz kararsızlığının bulunması, üretim süreci esnasında kullanılan alkali karbonatların ortamdaki nemi bünyelerine almaları, yüksek buhar basıncına sahip alkalilerin sinterleme sırasında uçuşması, aşırı tane büyümesi ve sinterleme sıcaklık aralığının dar olmasıdır (Akça 2016). Bu sorunların çözülmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan bir tanesi; CuO, MnO, CeO gibi bazı oksitlerin ilavesi ile yoğunluğun iyileştirilmesini hedeflemektedir. Araştırmalara göre bu bileşiklerin düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı desteklediği gözlemlenmektedir. Başka bir yaklaşım ise KNN katı çözeltsinin A ve B-yerleşimlerine element ilavesidir. A-yerleşiminde Li⁺¹, Ba⁺², La⁺³, Bi⁺³, B-yerleşiminde ise Ti⁺⁴, Sb⁺⁵ ya da Ta⁺⁵ ilaveleri ile faz geçiş davranışını etkileyebilir ve bunun sonucu olarak malzeme daha iyi

piezoelektrik özellikler sunabilir (López *et al.* 2011). Bahsedilen seçeneklerin dışında maliyetli ve ticari olarak üretilebilirliği zor olan sıcak presleme ve spark plazma sinterleme gibi farklı üretim metotları kullanılarak daha iyi piezoelektrik özellik sunan KNN tabanlı piezoelektrik malzemelerde üretilebilir.

2.6 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları

2.6.1 Sensörler

Piezoelektrik malzemeler, elektriksel ve mekanik gerinim çiftlenmesine, yani uygulanan bir elektrik alana tepki olarak ortaya çıkan bir mekanik gerilime veya mekanik olarak gerinime cevaben elektriksel kutuplaşmaya neden olduğu için eşsiz yetenekleri nedeniyle sensör teknolojilerinde yaygın olarak kullanılırlar (Aksel and Jones 2010). Piezoelektrik sensörlerin birkaç uyarılma şekli vardır. Bunlardan ilki basınç veya ivmelenme gibi fiziksel bir etkiyi elektrik sinyaline çevirir. Bazı sensörlerde fiziksel parametre direkt piezoelektrik malzemenin üzerine etki eder ve elektrik sinyalinin oluşmasını sağlar. Diğer bir uyarılma şekli ise akustik sinyallerdir yani ultrasonik dalgalardır. Ultrasonik dalgaların sonucu piezoelektrik malzemenin üzerinde oluşan titreşim sensörün özelliği sayesinde elektrik sinyaline dönüştürülür. Piezoelektrik malzeme kullanılarak üretilen sensörlerin iki temel çeşidi vardır. Bunlardan birisi eksenel diğeri ise fleksör olarak ifade edilir. Bu iki sensörün görselleri basitçe Şekil 2.19’da verilmiştir (Tıkız 2010).

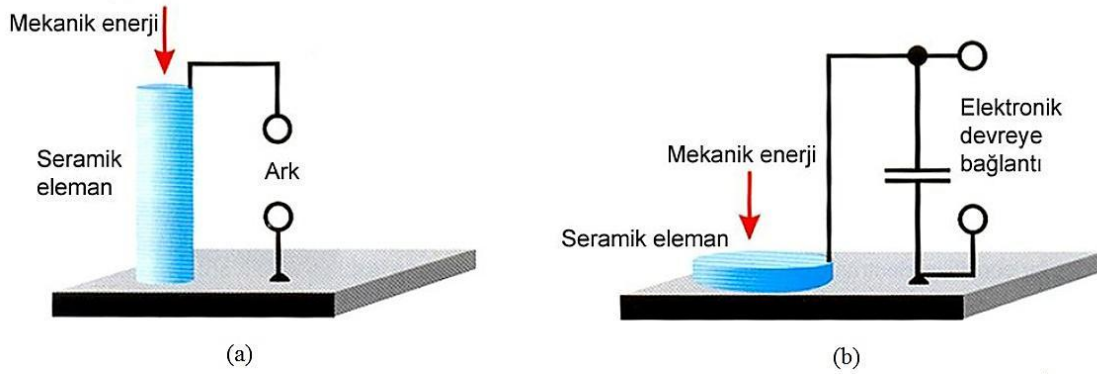


Şekil 2.19 Piezoelektrik sensör çeşitleri, (a) Eksenel sensör, (b) Fleksör sensör (Tıkız 2010).

2.6.2 Üreteçler

Bu cihazların çalışma prensibi mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü üzerinedir. Başka bir ifadeyle üreteç olarak dizayn edilen piezoelektrik malzemeler, gerilim (voltaj) üretirler (Grzybek 2013). Bu malzemeler bahsedilen bu özelliklerinden dolayı iki elektrot arasında ark oluşturabilirler. Gaz sobalarında, kombilerde, aygazlarda, yakıt ateşleyicilerinde ve kaynak ekipmanları gibi birçok cihazda piezo-çakmak (ateşleme aparatı) olarak kullanılırlar. Günlük hayatta da çok kullandığımız manyetolu çakmaklar da piezoelektrik üreteçlerin kullanıldığı cihazlardan birisidir. Şekil 2.20a’da basit görseli verilmiştir. Piezoelektrik ateşleme sistemleri küçük ve basit bir yapıya sahiptirler. Basit ve küçük bir yapıya sahip olmaları kalıcı mıknatıslar veya yüksek voltaj dönüştürücüleri gibi alternatif sistemlere göre avantaj sağlar (Tıkız 2010).

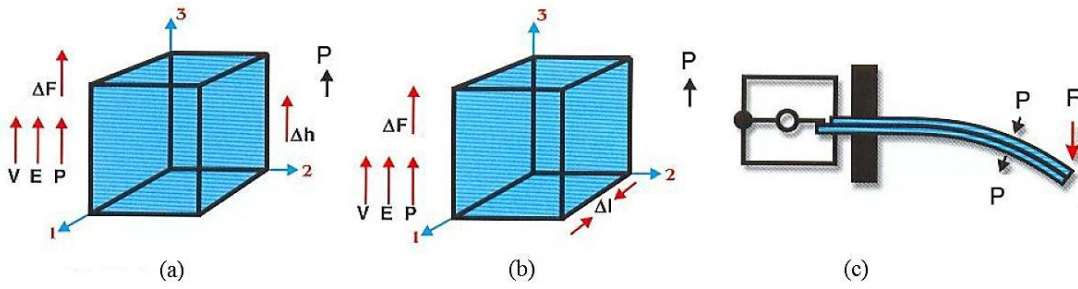
Piezoelektrik üreteçlerin bir başka kullanım şekli de ortamdaki titreşimleri elektrik enerjisine dönüştürerek, bu enerjiyi depolanabilir ve elektrik elektronik cihazları çalıştırmak için kullanılabilir hale getirmesidir. Mikro ölçekli cihazlarda yapılan son gelişmelerle PZT güç üretimi, belirli türde sensörler/aktüatörler, telemetri ve MEMS cihazlarını çalıştırmak için kullanılan geleneksel güç kaynaklarına geleneksel bir alternatif sağlayabilir. Günümüzde çok katlı kapasitörleri oluşturmada kullanılan teknikler çok katlı piezoelektrik üreteçlerin yapımında da kullanılmaktadır. Bu şekilde üretilen üreteçler elektronik devreleri beslemede kullanılan kuru pilleri oluşturmak için kullanılmaya elverişli oldukları düşünülmektedir. Şekil 2.20b’de basit gösterimi şematik olarak verilmiştir (Dayou *et al.* 2009, Tıkız 2010).



Şekil 2.20 Piezoelektrik üreteç tipleri, (a) Ark üretimi (b) Şarj üretimi (Tıkız 2010).

2.6.3 Aktüatörler

Aktüatör, girdi enerjisini mekanik enerjiye dönüştüren cihazlara atfedilen genel isimdir ve çeşitli aktüatörler geliştirilmiş ve çeşitli girdi enerjisine göre pratik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Elektromanyetik, hidrolik ve pinömatik aktüatörler, bir pistonu elektromanyetik kuvvet veya basınç ile hareket ettirerek dolaylı olarak yer değiştirmeyi sağlarlar. Öte yandan, piezoelektrik aktüatör, katı maddenin deformasyonuna doğrudan etki ederek gerinim sağlar ve böylece diğer aktüatör tiplerine göre daha yüksek bir gerinim hassasiyeti, daha büyük üretim gücü ve daha yüksek tepki hızı sunar (Mamiya 2006). Tetikleyici veya tahrikçi olarak da adlandırılan aktüatörler, elektrik sinyalini yüksek çözünürlükte (hassas) ötelenmeye (yer değişimine) çevirirler. Aktüatörler, temel olarak eksenel, enine ve fleksör aktüatörler olarak gruplandırılırlar. Şekil 2.21’de şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.21 Temel aktüatör çeşitleri (a) Eksenel aktüatör (b) Enine aktüatör (c) Fleksör aktüatör (Tıkız 2010).

Şekil 2.21’de V : voltaj, E : elektrik alan, P : polarizasyon doğrultusu, h : seramik malzemenin kalınlığı, l : seramik malzemenin uzunluğu, F : uygulanan kuvveti ifade eder.

Piezoelektrik aktüatörün çoğunlukla yarı iletken pozlama sistemlerinin çok ince hareket safhası, hassas konumlandırma problemleri, tarama tünel mikroskopisi (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) için problemler gibi hassas konum kontrolü gerektiren endüstriyel ekipmanlarda ayrıca uygulamasına göre hidrolik valflerin, küçük hacimdeki motorların veya özel amaçlı motorların kontrol edilmesinde de kullanıldıkları görülmektedir. Aktüatörler, bir çeşit piezoelektrik motorlardır ve en büyük avantajları elektromanyetik gürültü oluşturmamalarıdır. Ayrıca eğer aktüatörün gerçekleştirdiği

ötelenme engellenirse, aktüatör kullanılabilir bir kuvvet üretmiş olur (Mamiya 2006, Tıkız 2010).

2.6.4 Transdüserler

Transdüserler, aktif yapı teknolojisinde kritik öneme sahiptir; uygulama ve elektrik bağlantılarına bağlı olarak aktüatör, sensör veya basitçe enerji dönüştürücü rolünü oynayabilirler (Preumont and Mokrani 2014). Piezoelektrik transdüserler, elektrik enerjisini ses veya sesüstü titreşen mekanik enerjiye dönüştürürler. İşitilebilen ses meydana getiren transdüserlerin, aynı şekilde ses üreten elektromanyetik cihazlara göre; kompaktlık, basitlik, güvenilirlik ve yüksek ses için gerekenden daha az enerji ihtiyacı gibi artı tarafları mevcuttur. Bu özelliklerinden dolayı pil ile çalışan ve ses üreten cihaz uygulamalarında elverişlidirler. 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 geliştirilip üretilmiştir. Bu cihazlarda sinyal gönderme ve alma işlemleri tek bir piezoelektrik transdüserle yapılabildiği gibi her iki işlem için ayrı ayrı piezoelektrik transdüser kullanan cihazlar da bulunmaktadır. Ayrıca piezoelektrik transdüserlerden temizlemede, sıvıların atomizasyonunda, seramik veya diğer gevrek malzemelerin işlenmesinde, plastik malzemelerin kaynak işlemlerinde, medikal uygulamalarda vb. ultrasonik titreşimler oluşturduğu için yararlanılır (Tıkız 2010).

2.7 Sinterleme

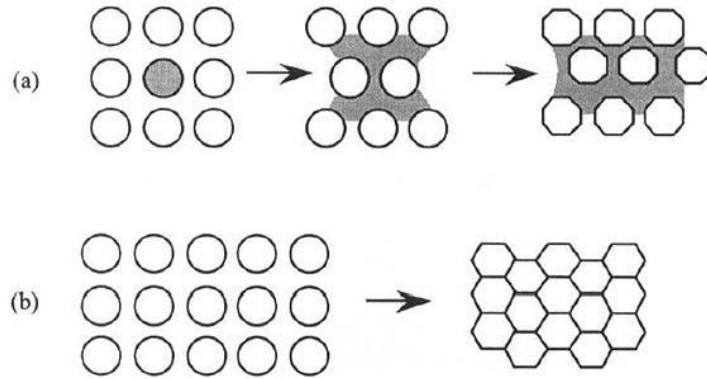
2.7.1. Sinterlemenin Önemi

Sinterleme, sıkıştırılmış tozların ısıtma ile güçlü, yoğun bir seramik bünye haline dönüştürüldüğü süreçtir (Barsoum 2003). 1940'lı yıllardan beri sinterleme prosesinin bilimsel olarak ele alındığı bilinmektedir. Sinterleme, seramik malzemelerin üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir proses aşamasıdır. Son yıllarda gelişen teknolojiyle beraber malzeme sentezlemesinin önem kazanmasıyla birlikte sinterleme prosesinin de önemi

artmıştır (Wang *et al.* 2004). Özellikle ileri teknoloji seramiklerinin yüksek yoğunluk, yüksek mukavemet ve daha iyi elektriksel, manyetik ve optik özellik gerektiren taleplerinden dolayı mikroyapı tasarımı ön plana çıkmıştır. Bu da beraberinde üretimde kullanılacak tozların saflığı, tane boyutu, şekli ve dağılımı gibi özelliklerinin önemini arttırmıştır. Mesela, piezoelektrik bir malzemenin içinde oluşan gözenekler malzemenin dielektrik özelliğini etkileyerek malzemenin fonksiyonunu kaybetmesine sebep olabilmekte, ya da yönlenmiş yapıya sahip bir seramik, rastgele dağılmış taneleri olan bir malzemenin yaklaşık iki katı piezoelektrik özellik gösterebilmektedir (Yıldırım 2008).

2.7.2 Sinterleme Çeşitleri

Sinterleme sıvı faz varken ya da yokken gerçekleştirilebilir. İlk durum, Şekil 2.22a'da gösterildiği gibi, kompozisyonun ve pişirme sıcaklığının proses boyunca bir miktar sıvı oluşturacak şekilde seçildiği, sıvı faz sinterlemesi şematik olarak görülmektedir. Bu proseste verim önemlidir ve teknolojik olarak seçim prosesidir. Sıvı fazın olmadığı durumda, proses katı-hal sinterlemesi olarak adlandırılır. Şekil 2.22b'de şematik gösterimi verilmektedir (Barsoum 2003).

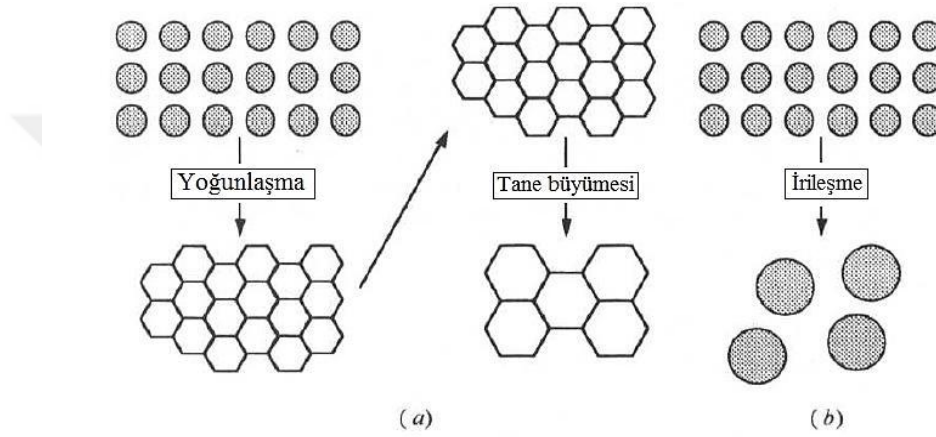


Şekil 2.22 Sinterleme çeşitleri (a) Sıvı faz sinterlemesi (b) Katı-hal sinterlemesi (Barsoum 2003).

2.7.2.1 Katı Hal Sinterlemesi

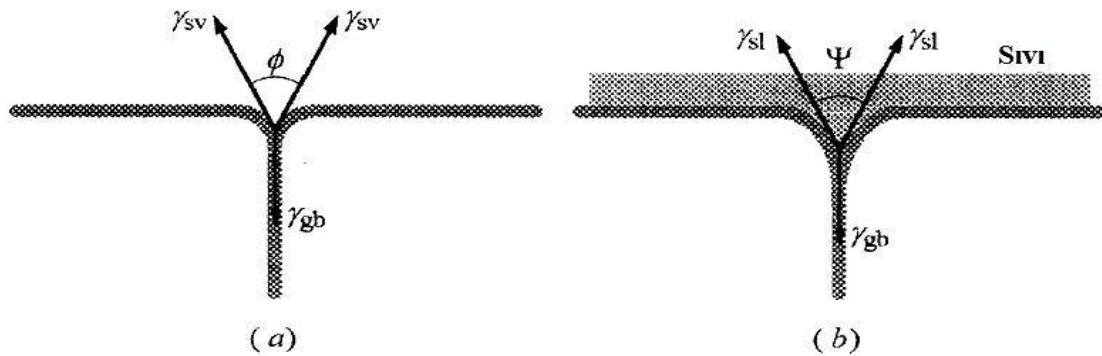
Katı hal sinterlemesi, hiçbir sıvı fazın tanımlanmadığı durumu ifade eder (Boch and Niepce 2007). Sinterleme sırasında etkili olan makroskobik itici güç, yüzeylerdeki aşırı

enerjidir. Bu (1) irileşmeye yol açan, ortalama tane boyutunun azalması sonucu toplam yüzey enerjisinin azalmasıyla (Şekil 2.23b) ve/veya (2) yoğunlaşmaya neden olan, katı/buhar ara yüzeylerinin giderilmesi ve tane sınırı bölgesinin oluşumu, bunu takip eden tane büyümesi (Şekil 2.23a) ile gerçekleşebilir. Bu iki mekanizma genellikle rekabet halindedir. Eğer yoğunlaşmaya yol açan atomik prosesler baskınlaşırsa, gözenekler küçülür ve zamanla yok olur, sıkışık bünye büzüşür. Ama irileşmeye yol açan atomik prosesler daha hızlıysa, hem gözenekler hem de taneler zamanla büyür (Barsoum 2003).



Şekil 2.23 Toplanan tanelerin enerjisini düşürebileceği muhtemel iki yolun şematik gösterimi. (a) Yoğunlaşmayı takip eden tane büyümesi. Bu durumda malzeme bünyesinde büzüşme gerçekleşir. (b) Küçük tanelerin büyüdüğü, kabalaşma (Barsoum 2003).

Yoğunlaşmayı sağlamak için tane sınırı enerjisinin (γ_{gb}), katı/buhar yüzey enerjisinin (γ_{sv}) iki katından az olması şarttır. Bu demek oluyor ki; Şekil 2.24a'da gösterilen ve aşağıdaki gibi tanımlanan denge dihedral açısı (ϕ) 180° 'den küçük olmak zorundadır.



Şekil 2.24 (a) Tane sınırı ile katı/buhar arayüzeyleri arasındaki denge dihedral açısı (b) Tane sınırı ile sıvı faz arasındaki denge dihedral açısı (Barsoum 2003).

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv}\cos\frac{\phi}{2} \quad (2.22)$$

Çoğu oksit sistem için, dihedral açısı 120° civarındadır, yani, λ_{gb}/γ_{sv} oranı 0,25 ile 0,5 aralığına daha yakın olan metalik sistemlerin aksine, bu oran yaklaşık 1'dir (Barsoum 2003).

Herhangi bir katı hal sinterlemede sinterlemeye neden olan itici güç sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır. Bu;

- partikül temas noktalarının büyümesi sonucu spesifik yüzey alanının küçülmesine,
- porozite (gözenek) hacminin azalması ve/veya gözeneklerin küreselleşmesine,
- toz partiküller bünyesinde üretim süreçlerinde oluşabilecek olan atom boşlukları ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının elimine (yok) edilmesine neden olur.

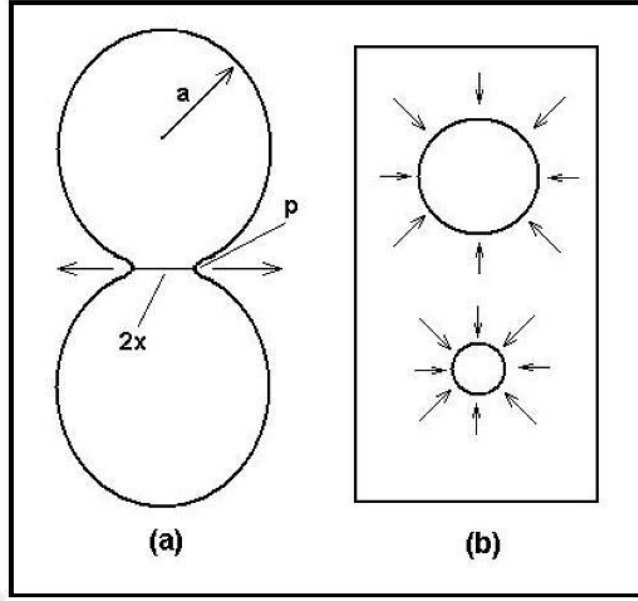
Temas halindeki iki partikül (Şekil 2.25) dikkate alındığında itici gücün termodinamik olarak Laplace Eşitliği ile tanımlanabilir;

$$\sigma = \gamma(1/x - 1/p) \quad (2.23)$$

Şekildeki içbükey yüzey çekme gerilmesine (σ) maruz kalmaktadır. γ , yüzey gerilmesidir. Şayet σ kritik stres değerini aşarsa boyun plastik ve yarı akışkan akış ile büyür. Gözeneklerin küçülmesinde;

$$\sigma = 2\gamma/r_{gözenek} \quad (2.24)$$

denkleminde yararlanılır. Gözenekler basma gerilmesine, σ , maruz kalır. Sinterleme ile amaç bu gerilmelerin ortadan kaldırılmasıdır (Kurt 2012).



Şekil 2.25 Laplace gerilmesi (a) Boyun bölgesinde (a = partikül yarı çapı, sinterleme boyun yarı çapı, p = boyundış kavis yarı çapı), (b) Gözenekler çevresinde (Kurt 2012).

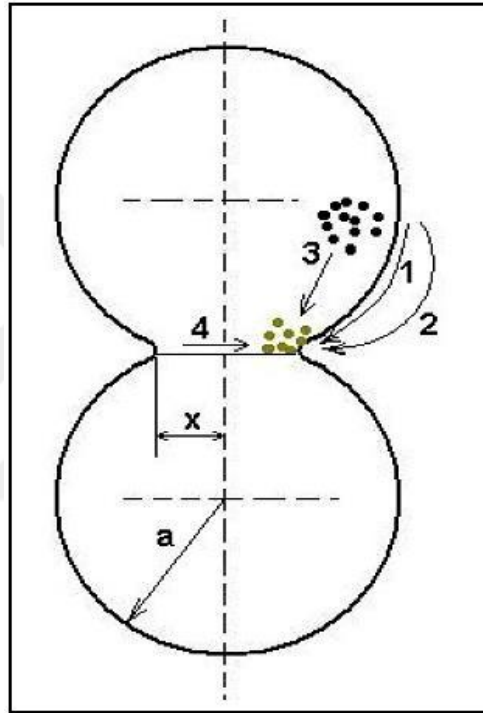
1. Aşama: Bu aşamada toz tanaları bir birine dokundukları tane sınırlarından sıcaklığın etkisiyle bağlanmaya başlarlar. Taneler arası gerçekleşen ilk birleşim noktasına boyun adı verilir. Bu aşamada toz tanaları bir birinden bağımsız sayılır. Tanelerin merkezi çok küçük bir miktar birbirine yaklaşır. Fakat hacimsel daralma sınırlıdır.

2. Aşama: Güçlü boyun oluşumuna müteakip bu ara aşamada şayet $x:a$ oranı belli bir değerin üzerine çıkacak olur ise müstakil tane şekli tanınabilirliğini kaybeder. Düzenli bir boşluk ağı oluşumu gözlenir ve yeni mikro yapı oluşumuna izin veren tane büyümesi vuku bulur. Gözenekler parça yüzeyine kadar birbiri ile bağlantılıdır. Boyutsal küçülmenin en fazla görüldüğü aşama bu ara aşamadır.

3. Aşama: Kapalı gözenek oranı hızla azalır. Birbirinden izole edilen gözenekler küresel şekil kazanmaya başlar. Şayet gözenekler içerisinde hapsolmuş ve dışarıya çıkması (difüz olması) mümkün olmayan gaz varsa ve gözenekteki gazın basıncı ile yüzey geriniminden doğan basınç denge halini aldığı anda sinterlenmiş yapıda teorik yoğunluğa çıkmak mümkün olamaz. Şayet vakumla sinterleme yönteminde olduğu üzere gözeneklerde gaz yok ise veya gözenekteki gaz ana yapıdan kolayca difüz olup

sistemden uzaklaşabiliyorsa yoğunluk artışı devam eder ve %100 teorik yoğunluğa ulaşılabilir (Kurt 2012). Boyun bölgesindeki muhtemel sinterleme mekanizmaları;

- 1- yüzey difüzyonu,
- 2- buharlaşma ve yoğunlaşma,
- 3- kütle difüzyonu,
- 4- tane sınır difüzyonu olarak dört şekilde ifade edilir. Şekil 2.26'da görsel olarak bu mekanizmalar verilmiştir (Kurt 2012).



Şekil 2.26 Boyun bölgesindeki sinterleme mekanizmaları (1) Yüzey difüzyonu, (2) Buharlaşma ve yoğunlaşma, (3) Kütle difüzyonu (4) Tane sınır difüzyonu (Kurt 2012).

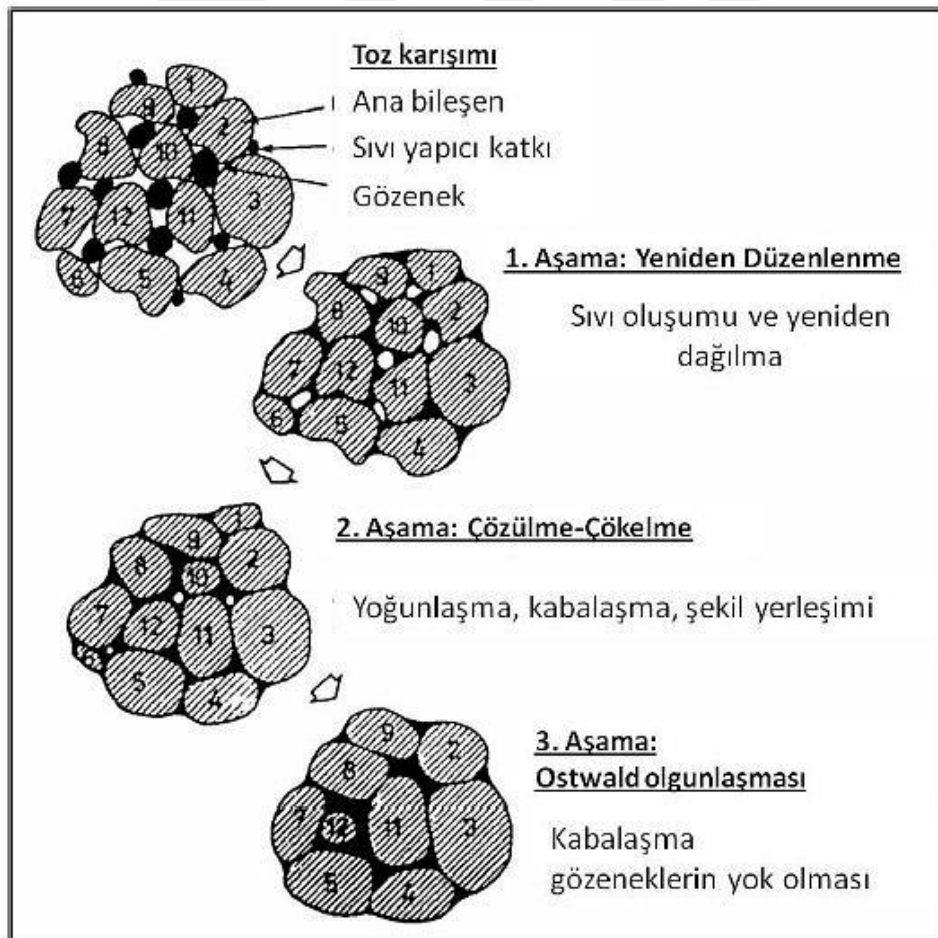
2.7.2.2 Sıvı Faz Sinterlemesi

Katı hal sinterleme yöntemiyle sinterlenmesi zor olan sistemler için sıvı faz sinterlemesi kullanılmaktadır. Sıvı faz sinterlemesi özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır (Yılmaz ve Demirkıran 2013).

Kullanılan sıvı faz yapıcı katkı açısından değerlendirildiğinde, genel olarak kalıcı ve geçici olmak üzere iki tip sıvı faz sinterleme çeşidi bulunmaktadır. Kalıcı sıvı faz sinterlemede sıvı faz yapıcı katkı sinterlemenin her aşamasında vardır ve hacmi neredeyse hiç değişmez. Soğuma sırasında genellikle camsı bir faz oluşturdıkları için özellikleri olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Geçici sıvı faz sinterlemede sıvı faz sinterleme işlemi sona ermeden yok olur. Bu üç şekilde gerçekleşebilir; i) katı faz içerisine geçerek katı çözelti oluşturma; ii) kristalleşme; ya da iii) buharlaşma (Akça 2016).

Sıvı faz sinterlemesi üç aşamada gerçekleşir (Şekil 2.27);

1. Aşama: yeniden düzenlenme, 2. Aşama: çözünme-çökelme, 3. Aşama: Ostwald irileşmesi (Akça 2016).



Şekil 2.27 Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları (Akça 2016).

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada doğaya ve insanlığın sağlığına verdiğimiz değerden dolayı kurşunsuz iki temel piezoelektrik malzeme sistemi olan BiNaTiO_3 (BNT), KNaNbO_3 (KNN) tabanlı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 (BNT-6BT) ve $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.052LiSbO_3 (KNN-5.2LS) sistemler katı hal yöntemiyle üretilmiştir. Bu sistemlere yapılan B_2O_3 ilavesi ile sinterleme optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada katı hal yöntemi ile üretilen tozlar için yüksek ticari saflıkta hammaddeler kullanılmıştır.

3.1 Deney Programı

- 1) $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 , $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.052LiSbO_3 piezoelektrik malzemelerin reçeteleri hazırlanarak uygun hammaddelerin temin edilmesi sağlanmıştır.
- 2) Hesaplanan reçetelere uygun olarak tozların tartımı yapılmış değirmene koyacağımız plastik kabın içerisine; ethanol, dispersant olarak polivinil alkol (PVA), asit baz dengesini sağlayabilmek için amonyum hidroksit (NH_4OH) ve hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için zirkon bilyalar ilave edilerek öğütülmüştür.
- 3) Öğütme işleminden sonra borcama alınan karışım etüvde 110°C sıcaklıkta kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Kuruyan karışım toz haline getirilmek üzere havanda kısa süre öğütülmüştür.
- 4) Kurutulan tozlar alümina krozeeye alınarak uygun görülen sıcaklı ve sürede kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.
- 5) Kalsine edilen tozlara, istenilen faz yapısına ulaşıp ulaşıldığını göre bilmek için XRD analizi yapılmıştır.
- 6) İstenilen faz yapısının elde edildiği anlaşıldıktan sonra kalsinasyon sonrası elde edilen tozun yarısı bor ilaveli çalışma için ayrılmıştır.

7) Hazırlanan reçeteye göre sisteme bor ilavesi yapılmıştır. Bu aşamadan sonra bor katkılı ve katkısız olarak çalışmaya devam edilmiştir.

8) Bor katkısı yapılmış ve yapılmamış sistemler ethanol, dispersant, amonyum hidroksit ve zirkon bilyaların ilavesi ile tekrar değirmende öğütülmüş ve homojenizasyon sağlanmıştır. Öğütülen karışım borcama alınmış ve etüvde kurutulmuştur.

9) Kurutulan tozlara bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA) ilavesi yapılmış ve PVA ile tozalar havanda homojen bir karışım oluşturuluncaya kadar el ile öğütülmüştür.

10) Üretilen tozların tane boyutlarının maksimum değerinin bilinmesi için 90µm aralığa sahip elek yardımı ile boyutlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

11) Çelik kalıp ile hidrolik preste ön şekillendirme yapılan ham numuneler latekse yerleştirilip vakuma alınmış ve soğuk izostatik pres (CIP) ile tüm eksenlerde homojen bir basınç altında preslenmiştir.

12) Şekillendirilen numuneler belirli bir sıcaklık ve sürede bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.

13) Ham numuneler önceden yapılmış bilimsel çalışmalar ve kendi ön çalışmalarımızdan elde edilen deneyimler göz önünde bulundurularak gerekli sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir.

14) Sinterlenen numunelerin yüzeyleri zımparalanarak parlatılmış ve püskürtme yöntemiyle altın kaplanmıştır.

15) Kaplanan numuneler gerekli voltaj ve sıcaklıkta kutuplanmıştır.

16) Piezoelektrik sabiti, dielektrik sabiti, kapasitans, dielektrik kayıp ölçümü, mikro yapı (SEM) analizi, faz (XRD) analizi, su emme (Arşimet) testi ve polarizasyon histeresiz eğrisi analizleri yapılmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.2.1 Hammaddeler ve Özellikleri

Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.

Hammaddeler	Ticari Referanslar	Saflık (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)
Potasyum Karbonat (K ₂ CO ₃)	Sigma-Aldrich,	99	2,29
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)	Merck,	99,9	-
Lityum Karbonat (Li ₂ CO ₃)	Fluka,	98	2,11
Baryum Karbonat (BaCO ₃)	Sigma-Aldrich	99	4,43
Niyobyum Oksit (Nb ₂ O ₅)	Sigma-Aldrich	99,9	4,6
Antimuan Oksit (Sb ₂ O ₅)	Sigma-Aldrich	99,995	3,78
Titanyum Oksit (TiO ₂)	Sigma-Aldrich	99,8	-
Bizmut Oksit (Bi ₂ O ₃)	Sigma-Aldrich	99,9	-
Bor Oksit (B ₂ O ₃)	Alfa Aesar	99,999	2,46
Polivinil Alkol (PVA)	Sigma-Aldrich	99	

3.2.2 Kimyasal Sıvılar

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal sıvıların özellikleri.

Kimyasal Sıvılar	Ticari Referanslar	Saflık (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)
Aseton (CH ₃ COCH ₃)	Tekkim	99,5	0,787-0,791 (20°C)
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Tekkim	96	0,79 (20°C)
Amonyum Hidroksit (NH ₄ OH)	Sigma-Aldrich	26	0,892-0,910

3.3 Numune Hazırlama

3.3.1 Toz Hazırlama

3.3.1.1 Ateş Zayıtının Hesaplanması

Seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin gerek içerdiği organik veya inorganik kirliliklerin gerekse karbonatlar gibi ısıtılma işlemleri sırasında uçuculuk ve parçalanma reaksiyonlarına bağlı olası kayıpları önlemek ve öngörerek doğru bir reçete hazırlamak için tozların ateş zayıtı hesaplanır. Kullandığımız tozların ateş zayıtını (%AZ) bulmak için her tozdan belli bir ölçüde alınıp 105°C de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutuldu. Her toz için belli miktarda (1 gr) numune hassas terazide tartılarak alındı. Alınan bu numuneler temiz bir alümina kroze içine konup, 1000°C de pişirildi. Fırında

pişen ürünler oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu ve hassas terazide tekrar tartıldı. Sonuçlara göre tozların ateş zayıyatı değerleri Denklem 3.1 ile hesaplandı.

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

Çizelge 3.3 Kullanılan tozların ateş zayıyatları.

Hammadde	AZ (%)	1/(1-AZ)
K ₂ CO ₃	4,087	1,04261
Na ₂ CO ₃	3,0058	1,0310
Li ₂ CO ₃	3,4698	1,03595
BaCO ₃	9,7026	1,1075
Bi ₂ O ₃	0,0158	1,0002
TiO ₂	0,0902	1,0009
Nb ₂ O ₅	0,001	1,00001
Sb ₂ O ₅	0,0018	1,00002
B ₂ O ₃	0	1

3.3.1.2 Reçete Hesabı

Çizelge 3.4 0.94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0.06BaTiO₃ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağır.	Ağırlık	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağır.
Bi ₂ O ₃	0,47	0,235	465,95	109,4983	48,4276	1,0002	48,4353
Na ₂ CO ₃	0,47	0,235	105,99	24,9076	11,0158	1,0310	11,3572
TiO ₂	1	1	79,86	79,86	35,3195	1,0009	35,3515
BaCO ₃	0,06	0,06	197,35	11,841	5,2369	1,1075	5,7996
Toplam				226,1069	100,00		100,9436

Çizelge 3.5 0.94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0.06BaTiO₃ + %1 B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağır.	Ağırlık	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağır.
Bi ₂ O ₃	0,465	0,2325	465,95	108,3334	48,3545	1,0002	48,3621
Na ₂ CO ₃	0,465	0,2325	105,99	24,6426	10,9992	1,0310	11,3401
TiO ₂	1	1	79,86	79,86	35,6454	1,0009	35,6776
BaCO ₃	0,055	0,055	197,35	108542	4,8447	1,1075	5,3654
B ₂ O ₃	0,01	0,005	69,92	0,3496	0,1560	1	0,1560
Toplam				224,0399	100,00		100,9013

Çizelge 3.6 0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃-0,052LiSbO₃ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağır.	Ağırlık	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağır.
K ₂ CO ₃	0,474	0,237	138,21	32,7557	16,8669	1,04261	17,5856
Na ₂ CO ₃	0,474	0,237	105,99	25,1196	12,9348	1,03099	13,3356
Li ₂ CO ₃	0,052	0,026	73,89	1,9211	0,9892	1,03595	1,0248
Nb ₂ O ₅	0,948	0,474	265,81	125,9939	64,8778	1,00001	64,8784
Sb ₂ O ₅	0,052	0,026	323,52	8,4115	4,3313	1,00002	4,3314
Toplam				194,202	100,00		101,1559

Çizelge 3.7 $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3 + \%1 B$ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağırl.	Ağırlık	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağırl.
K ₂ CO ₃	0,464	0,232	138,21	32,0647	16,6173	1,04261	17,5856
Na ₂ CO ₃	0,464	0,232	105,99	24,5896	12,7434	1,03099	13,3356
Li ₂ CO ₃	0,042	0,021	73,89	1,5516	0,8041	1,03595	1,0248
Nb ₂ O ₅	0,948	0,474	265,81	125,9939	65,2954	1,00001	64,8784
Sb ₂ O ₅	0,052	0,026	323,52	8,4115	4,3592	1,00002	4,3314
B ₂ O ₃	0,01	0,005	69,62	0,3481	0,1804	1	0,1804
Toplam				192,9596	100,00		101,1326

3.3.1.3 Öğütme

Hesaplanan reçetelere uygun olarak tozların tartımı yapılmış değirmene koyacağımız plastik kabın içerisine; ethanol, dispersant olarak %0,75 polivinil alkol (PVA), asit baz dengesini sağlayabilmek için de 100 gr da 1 ml olacak şekilde amonyum hidroksit (NH₄OH) ve hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için 5mm ve 3mm zirkon bilyalar ilave edilerek 24 saat süre ile MSE-BM/01 markalı bilyalı yatay değirmende öğütülmüştür.



Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen.

Öğütülen seramik tozlar borcama alınarak elektro.mag M6040P markalı etüvde 110°C de kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.



Resim 3.2 elektro.mag M6040P markalı etüv.

3.3.1.4 Kalsinasyon

BNT-6BT sistemi 10°C/dk ısıtma hızı ile 900°C de 4 saat, KNN-5.2LS sistemi 10°C/dk ısıtma hızı ile 850°C de 4 saat boyunca Protherm-PLF 130/12 markalı fırında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlara, istenilen faz yapısına ulaşıp ulaşılmadığını göre bilmek için XRD analizi yapılmıştır. İstenilen faz yapısının elde edildiği anlaşıldıktan sonra kalsinasyon sonrası elde edilen tozun yarısı bor ilaveli çalışma için ayrılmıştır. Bor katkısı için ayrılan toza, hazırlanan reçetelere göre bor ilavesi yapılmıştır.

Katkısız ve bor katkılı sistemlere ethanol, dispersant olarak %0,75 PVA, asit baz dengesini sağlayabilmek için de 100 gr da 1 ml olacak şekilde amonyum hidroksit (NH₄OH) ve hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için 5mm ve 3mm zirkon bilyalar ilave edilerek tekrardan 24 saat bilyalı yatay değirmende öğütülmüştür. Öğütülen seramik tozlar borcama alınarak, etüvde 110°C de kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.



Resim 3.3 Protherm-PLF 130/12 markalı fırın.

3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi

Kasinasyon işleminden sonra tozların şekillendirilebilmesi için bağlayıcı olarak BNT-6BT sistemine ağırlıkça %5 oranında, KNN-5.2LS sistemine ağırlıkça %3 oranında PVA ilavesi yapılmıştır. İlave edilecek PVA oda sıcaklığında camsı özellik gösterdiği için 25 ml saf su da 1gr PVA oranına göre saf su da çözülerek tozlara ilave edilmiş ve havanda el ile öğütülüp 90µm aralık çapına sahip elekten elenerek tozlar ön şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

Ön şekillendirme işlemi, tartımı alınan tozların 12 mm çapa sahip silindir şeklindeki pimli çelik kalıp içerisine konulara tek eksenli hidrolik pres yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ön şekillendirmeden sonra daha yüksek ham yoğunluk elde etmek için latekse alınıp vakumlanan numuneler 1500 bar basınçta 60 saniye soğuk izostatik preste (Cold Isostatic Pressing, CIP) preslenmiştir. Bu presleme çalışmalarında ön şekillendirme için kullanılan hidrolik pres Hidroliksan markalı, soğuk izostatik pres ise MSE-CIP-3000-WB markalıdır.



Resim 3.4 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.

3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma

Hazırlanan numunelerin bünyesindeki bağlayıcıları uzaklaştırmak amacı ile tüm preslenen numuneler Protherm-PLF 130/12 markalı fırında 600°C de 4 saat bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bağlayıcı giderme işlemini gerçekleştirdiğimiz 600°C sıcaklığa 1°C/dk ısıtma hızıyla ulaşılmıştır. Bunun nedeni bağlayıcının bünyeden uzaklaşırken numunelerin yapısına zarar vermesinin önüne geçmektir.

3.3.4 Sinterleme

Bağlayıcı giderme işlemi yapıldıktan sonra yapılan literatür araştırmaları ve ön çalışmalar göz önünde bulundurularak uygulanacak sinterleme sıcaklık ve süreleri belirlenmiştir. Sinterleme optimizasyon çalışması için belirlenen sıcaklıklara 10°C/dk

ısıtma hızı ile ulaşılmıştır. Yapılan sinterleme sıcaklık ve süre çalışmaları Protherm-PLF 130/12 markalı fırında gerçekleştirilmiştir.

BNT-6BT sistemi için 1130°C-1140°C-1150°C-1160°C-1170°C sıcaklıklarda, sinterleme sıcaklık çalışması, 4-8-12-16 saat sürelerde, sinterleme süre çalışması hem katkısız hem de %1 bor katkılı numunelere uygulanmıştır.

KNN-5.2LS sisteminde referans olarak alınan Zhang vd. (2006)'ın makalesinden yola çıkarak 10°C/dk ısıtma hızıyla 1100°C'de 2 saat sinterleme işlemiyle sinterleme optimizasyon çalışmalarına başlanılmıştır. Sinterleme sonrası numuneler biraz deforme olarak fırından çıkmıştır ve makalede belirtilen piezoelektrik özelliklere ulaşılamamıştır. Numunelerin deforme olmasından dolayı kroze ve numuneler arasına bileşiğin tozundan koyulmasına karar verilmiştir. Zhang vd. (2006)'ın makalesinde elde edilen piezoelektrik özellikleri yakalayabilmek için farklı sıcaklık denenmiştir. Bunlar;

- 1100°C'de 2 saat sinterleme,
- 1110°C'de 2 saat sinterleme,
- 1120°C'de 2 saat sinterleme,

çalışmaları yapıldı Zhang vd. (2006)'ın makalesindeki sonuçlara ulaşamadı. Bu çalışmalardan sonra referans olarak Zhang vd. (2007)'ın makalesini ele aldık yalnız bu çalışmada yapılan sinterleme sıcaklıkları 1160°C-1200°C olarak belirtilmiş bu sıcaklıklardan yola çıkılarak;

- 1150°C'de 2 saat sinterleme,
- 1140°C'de 2 saat sinterleme,

çalışmaları yapıldı. 1150°C de sinterlenen numuneler aralarına toz koyulmasına rağmen hem bir birlerine hem de kroze yapıştılar. Bu çalışmalardan sonra Lin vd. (2007)'in makalesi referans olarak alındı ve;

- 1070°C’de 4 saat sinterleme,
 - 1080°C’de 4 saat sinterleme,
 - 1090°C’de 4 saat sinterleme,
- alışmaları yapıldı.

3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması

Sinterlenen numuneler ilk olarak 800 tane/cm² daha sonra 1000 tane/cm² ve 1200 tane/cm²’lik silisyum karbür (SiC) zımpara ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler Protech PMYU-4L-D markalı ultrasonik banyoda aseton içerisinde 10 dk temizlendikten sonra 110°C de Elektro.mag M6040P markalı etüvde kurutulmuştur. Daha sonra disk şeklindeki numunelerin yüzeyleri hariç kenarlarını bantlanmıştır ve daha sonra Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazına numunelerimiz yerleştirilmiş 100 mA akım değeriinde 60 sn süre ile BNT-6BT sistemi için gümüş KNN-5.2LS sistemi için altın kaplanmıştır.



Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı.

3.3.6 Kutuplama

BNT-6BT sistemi için numuneler yağ banyosu içersinde oda sıcaklığında 3kV/mm de 5 dk boyunca Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ile kutuplanmıştır. KNN-5.2LS sistemi için birçok kutuplama sıcaklığı, elektrik alan ve süre denenmiştir. En son KNN-5.2LS için 120°C kutuplama sıcaklığı, 3kV/mm elektrik alan ve 20 dk kutuplama süresi uygun görülmüştür. %1 bor katkılı KNN-5.2LS için 180°C kutuplama sıcaklığı, 3kV/mm elektrik alan ve 20 dk kutuplama süresi uygun görülmüştür.



Resim 3.6 Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ve yağ banyosu.

3.4 Numunelere Uygulanan Testler

3.4.1 Mineralojik (Faz) Analiz Testi (X-Işını Kırınımı, XRD)

Hesaplanan reçetelere göre hazırlanan tozların kalsinasyon işleminden sonra istenilen kristal yapıya ulaşp ulaşmadığı mineralojik faz analiz testi ile belirlenmiştir. Analizler bakır (Cu) X-ışını tüpü ile 30 mA akım ve 40 kV voltaj da gerçekleştirilmiştir. Tarama 20-80° aralığında Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı ile yapılmıştır.



Resim 3.7 Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı.

3.4.2 Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Ölçümleri

Kutuplanmış numunelerimizin APC International YE2730A marka d_{33} metre ile piezoelektrik sabiti ölçümleri yapılmıştır.



Resim 3.8 APC International YE2730A marka d_{33} metre.

3.4.3 Dielektrik Özellik Ölçümleri

Tüm numuneler için dielektrik özellikler kutuplanmadan önce ve kutuplandıktan sonra oda sıcaklığında Instek LCR-816 marka test cihazı ile ölçülmüştür.



Resim 3.9 Instek LCR-816 marka LCR Metre.

Elde edilen kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleriyle numunelerin dielektrik sabitleri (ϵ_r) Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$\epsilon_r = \frac{C \times h}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.2)$$

h : Numune kalınlığı

A : Elektrot yüzey alanı

ϵ_0 : Vakumun elektriksel geçirgenliği

3.4.4 Polarizasyon Ölçümleri

Polarizasyon ölçümleri Radiant Precision LC marka test cihazı ile BNT-6BT sistemi için 1 Hz, KNN-5.2LS sistemi için 10 Hz frekansta farklı elektrik alanlarda yapılmıştır.

3.4.5 Mikro Yapı Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM)

Mikro yapı analizinin gerçekleştirilebilmesi için analiz edilecek numunelerin iletken bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu yüzden ürettiğimiz piezoelektrik seramikler Baltec Sputtering SCD/005 marka kaplama cihazı ile 100 mA akımda 40 sn boyunca altın ile kaplanmıştır. Altın ile kaplanarak iletken hale getirilen numunelerin mikro yapısını incelemek için LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu ile malzeme yüzeyinden veya ihtiyaç duyulduğunda kırık yüzeyden SEM görüntüleri alınarak mikro yapı analizi gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.10 LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu.

3.4.6 Su Emme Testi (Arşimet)

Su emme testi, Arşimet yoğunluk prensibi ele alınarak gerçekleştirilmiştir. Etüvde kurutulan numunelerin kuru ağırlık (K_A) tartımları yapıldı. Daha sonra 5 saat beher içinde saf su ile kaynatılan numuneler 24 saat saf suyun içinde beklemeye alındı. Bu işlemin ardından numunelerin saf su içerisinde asılı ağırlık (SAA) ve yaş ağırlık (YA) tartımları yapıldı. Elde edilen ağırlık verileri ile bulk yoğunluğu (B), görünür yoğunluk (GY), görünür porozite (P), su emme değerleri ($\%SE$) hesaplandı.

3.4.6.1 Bulk Yoğunluk

Numunelerin bulk yoğunluğu (B) değerleri Denklem 3.3 yardımı ile hesaplandı.

$$B = \frac{KA}{(YA - SAA)} \quad (3.3)$$

KA : Kuru ağırlık

YA : Yaş ağırlık

SAA : Sudaki asılı ağırlık

3.4.6.2 Görünür Yoğunluk

Numunelerin görünür yoğunluk (GY) değerleri Denklem 3.4 yardımı ile hesaplandı.

$$GY = \frac{KA}{(KA - SAA)} \quad (3.4)$$

3.4.6.3 Görünür Porozite

Numunelerin görünür porozite (GP) değerleri Denklem 3.5 yardımı ile hesaplandı.

$$GP = \frac{(YA - KA)}{(YA - SAA)} \quad (3.5)$$

3.4.6.4 Su Emme Değerleri

Numunelerin su emme (%SE) değerleri Denklem 3.6 yardımı ile hesaplandı.

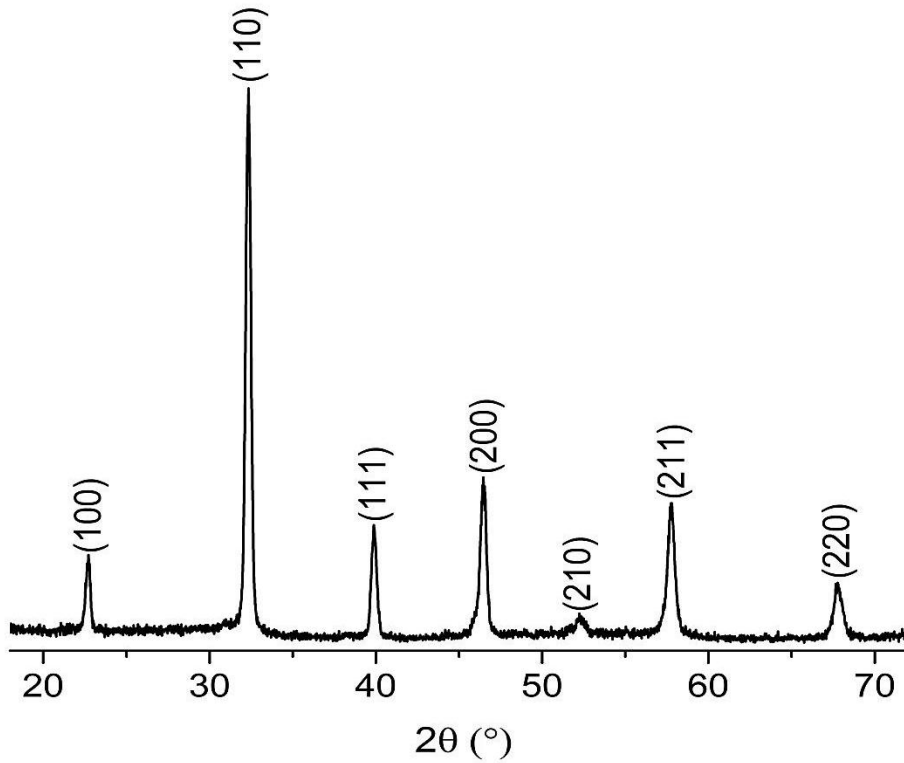
$$\%SE = \frac{(YA - KA)}{KA} \times 100 \quad (3.6)$$

4. BULGULAR

4.1 Minerolojik (Faz) Analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları

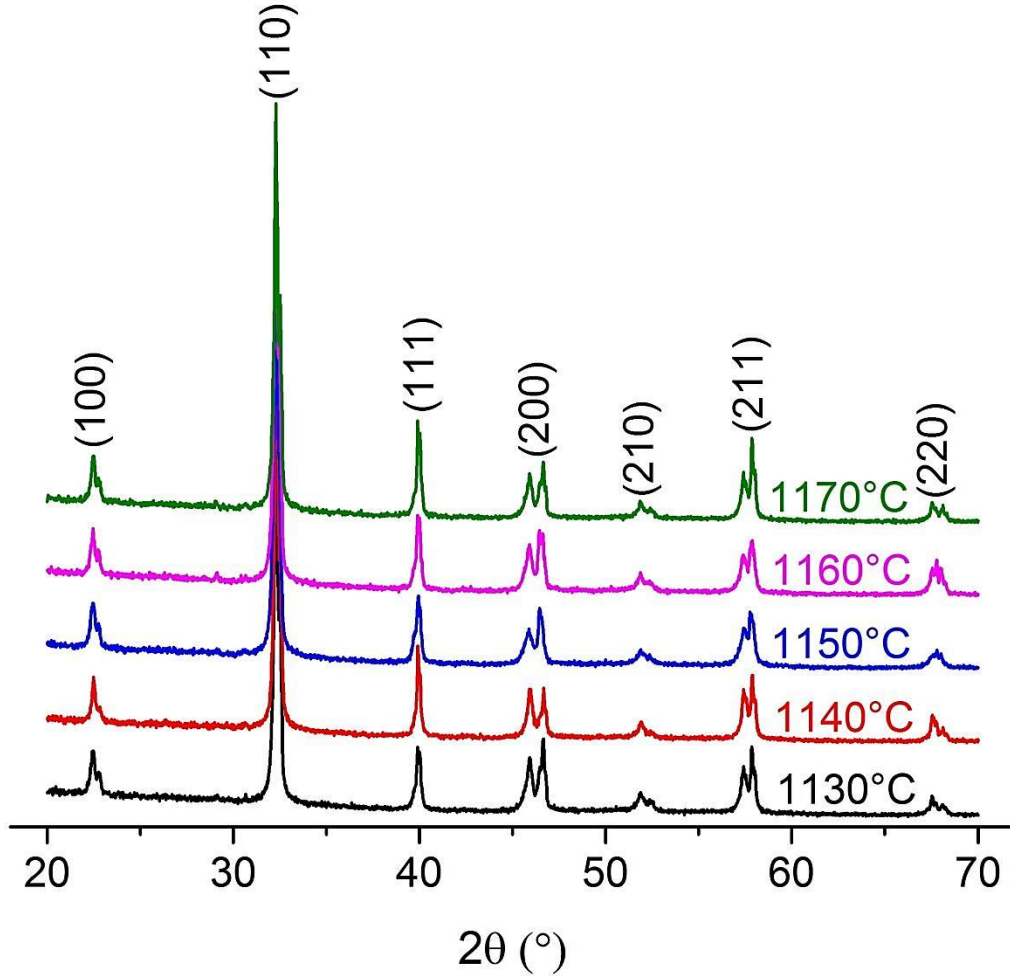
4.1.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin XRD Analiz Sonuçları

$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ (BNT-6BT) kompozisyonu 900°C 'de 4 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra oda sıcaklığında $20\text{-}70^\circ$ aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Saxena (2010)'ın tezinde de rapor edildiği gibi kalsinasyon sonrası XRD deseni JCPDS card no36-0340 ile eşleşmektedir. XRD deseninde gözlemlenen tüm pikler perovskit yapı ile uyumludur. Bu da sistemde ikincil bir fazın olmadığını ve tek fazlı bir yapının elde edildiğini göstermektedir.

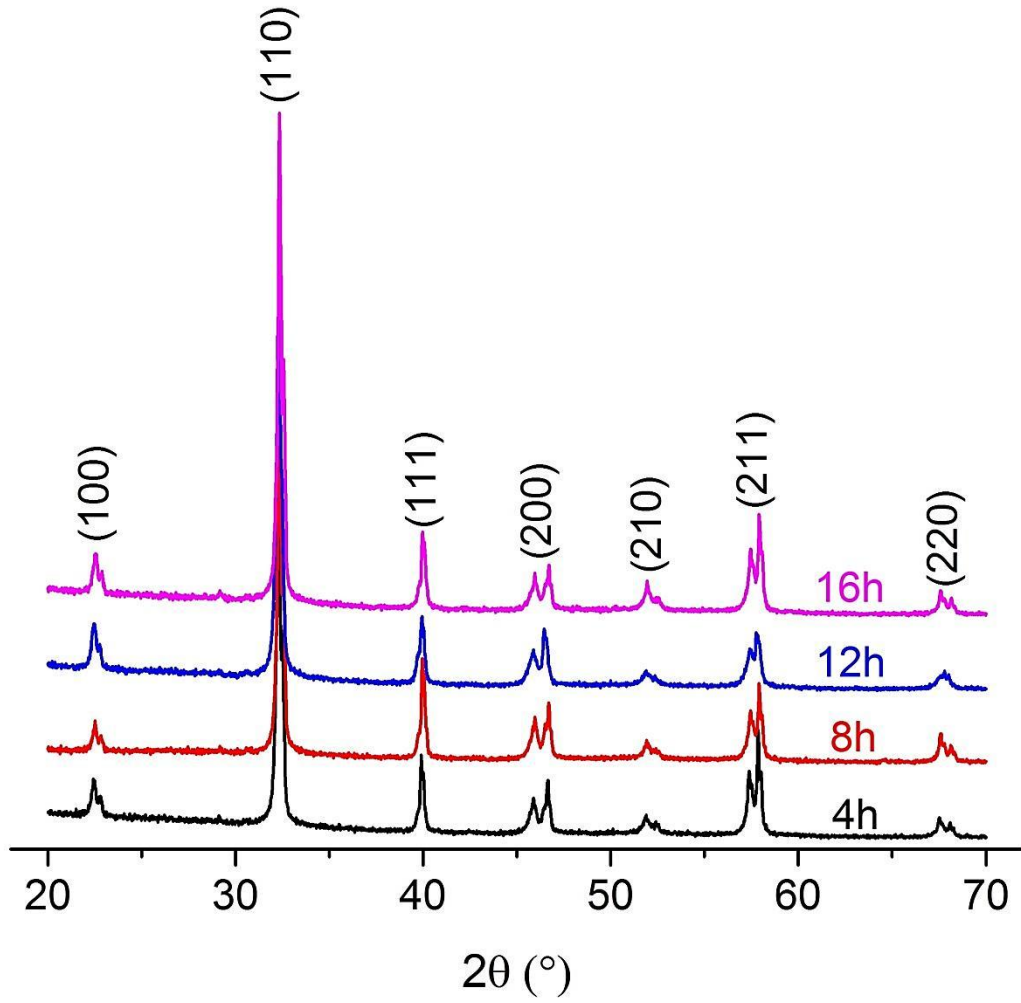


Şekil 4.1 BNT-6BT sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu.

0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ kompozisyonunda A-yerleşiminde bulunan (Bi_{0.5}Na_{0.5})⁺² iyonları yerine Ba⁺² iyonlarının yerleşmesi amaçlanmıştır. BNT-6BT kompozisyonun da BNT rombohedral kristal yapıya ve BT tetragonal kristal yapıya sahiptir. Literatürdeki çalışmalara göre $2\theta=47^\circ$ de bulunan tek pik kristal yapının rombohedral olduğunu göstermektedir. Eğer XRD grafiğinde bir pik ayrışması (çatallanma) varsa bu tetragonal yapı oluşumunu ifade eder. Saxena (2010)'ın tezinde de rapor edildiği gibi BT konsantrasyonu arttıkça tetragonal kristal yapının da arttığı belirtilmiştir. BT konsantrasyonunun $\geq \%10$ olması durumunda yapının tamamen tetragonal kristal yapıya dönüştüğü rapor edilmiştir. BNT-6BT sistemine uygulanan sinterleme çalışmaları sonrası oda sıcaklığında 20-70° aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.2a ve 4.3a'da verilmiştir.

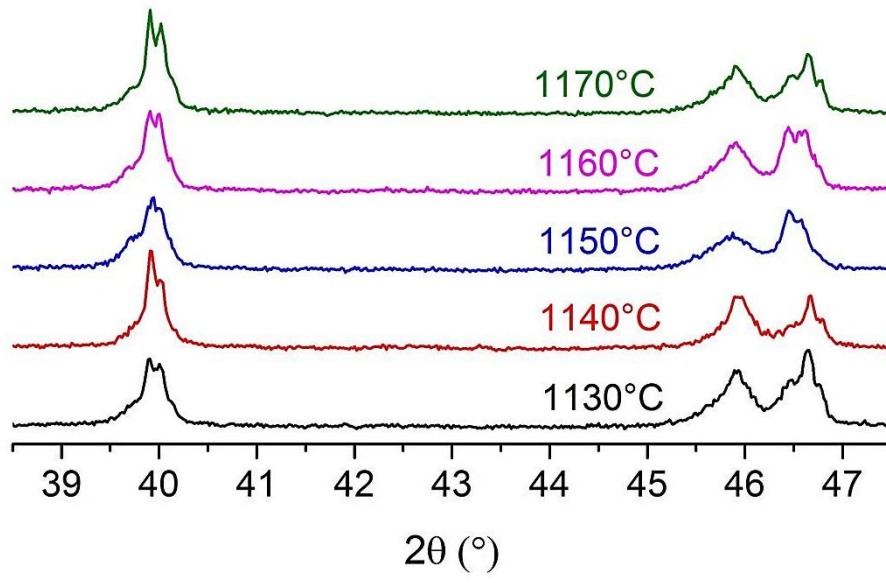


Şekil 4.2 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarına göre 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

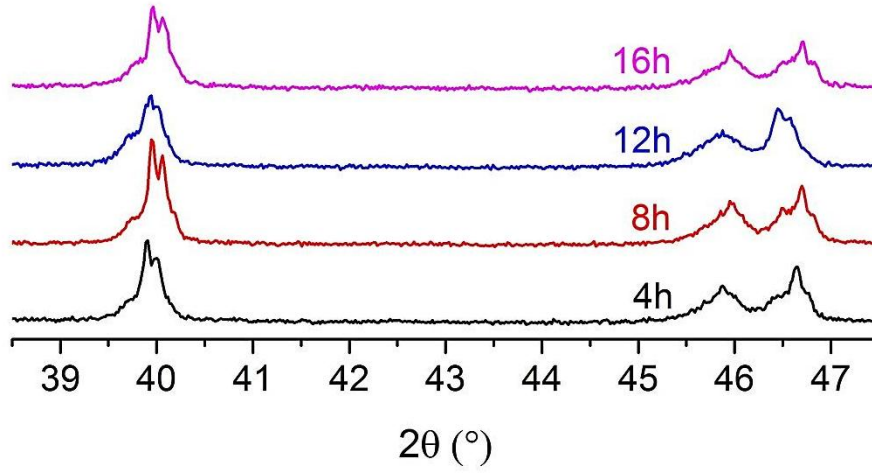


Şekil 4.3 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerine göre 1150°C de sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

Şekil 4.2a ve Şekil 4.3a deki XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, yapılan bütün sinterleme sıcaklık ve süre çalışmalarında ikincil faza rastlanılmamıştır. Elde edilmek istenen perovskit yapıya ulaşılmıştır. Sinterleme çalışmalarından sonra yapılan XRD analiz grafiklerinde görülmektedir ki Ozgul vd (2016)'in makalesinde de rapor edildiği gibi 38° ile 42° ve 44,5° ile 48° arasındaki piklerde pik ayrışması mevcuttur (Şekil 4.2b, Şekil 4.3b). Bu da, sinterlenen numunelerin morfortropik faz sınırında elde edildiğini göstermektedir.



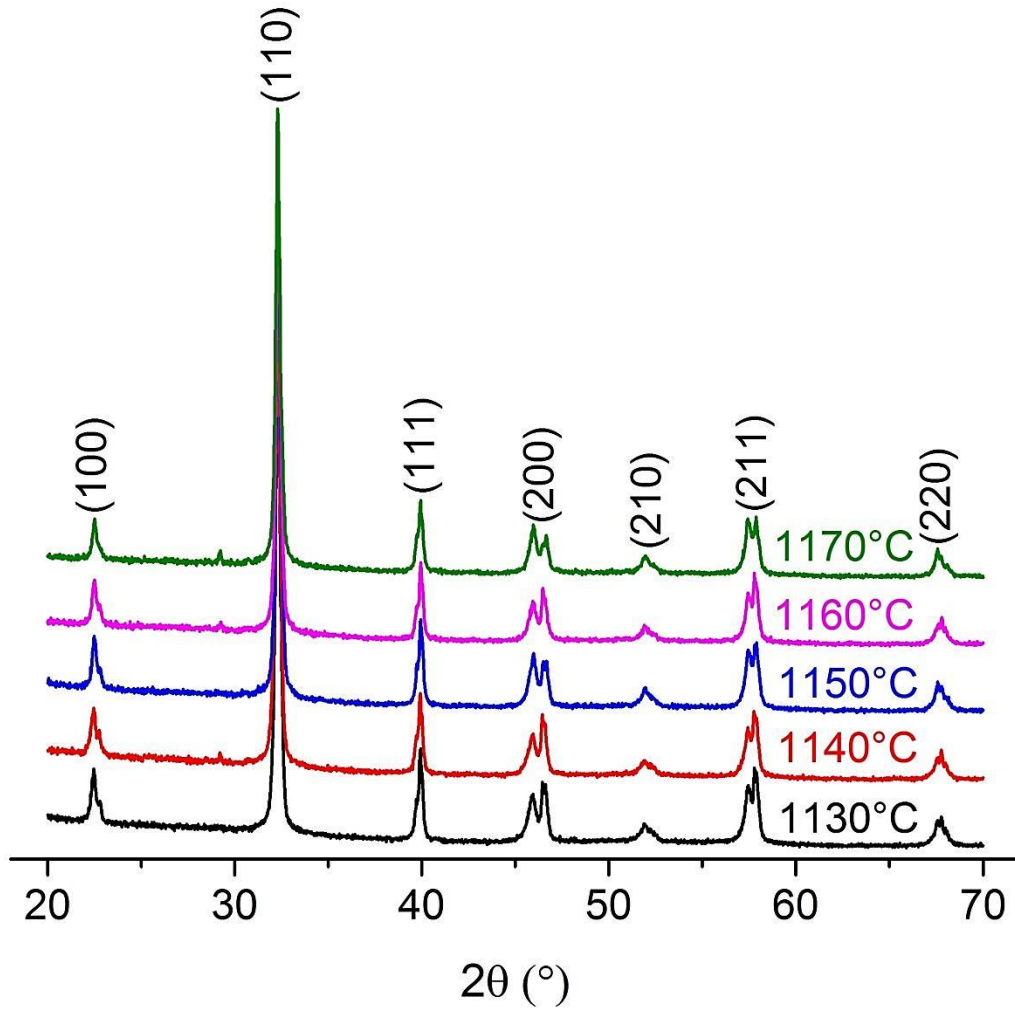
Şekil 4.2 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarına göre 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.



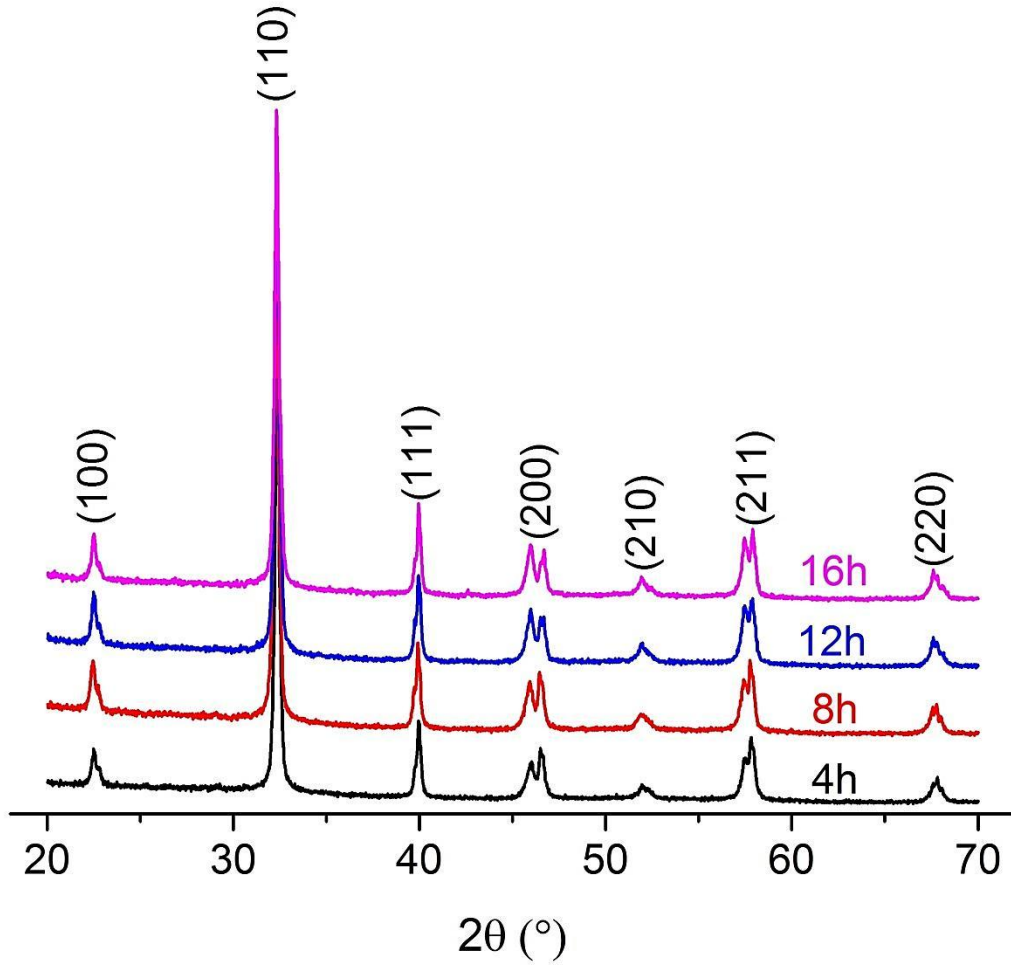
Şekil 4.3 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerine göre 1150°C de sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

%1 mol bor ilavesi kalsine edilmiş BNT-6BT sistemine yapılmıştır. Bunu amacı bor elementinin çok uçucu bir yapıya sahip olmasından dolayı kalsinasyon esnasında sistemden uzaklaşmasını engellemektir. Yani %1 bor ilaveli BNT-6BT sistemi kalsine edilmemiştir ve bu yüzden kalsinasyon sonrası XRD grafiği mevcut değildir.

%1 mol bor katkılı BNT-6BT sistemine uygulanan sinterleme çalışmaları sonrası oda sıcaklığında 20-70° aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.4a ve 4.5a’da verilmiştir.

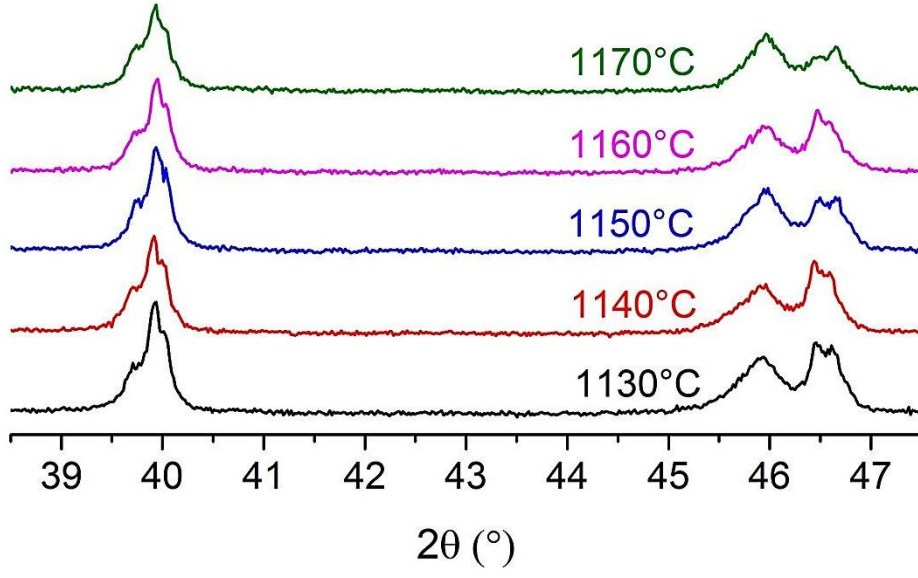


Şekil 4.4 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında 12 saat sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

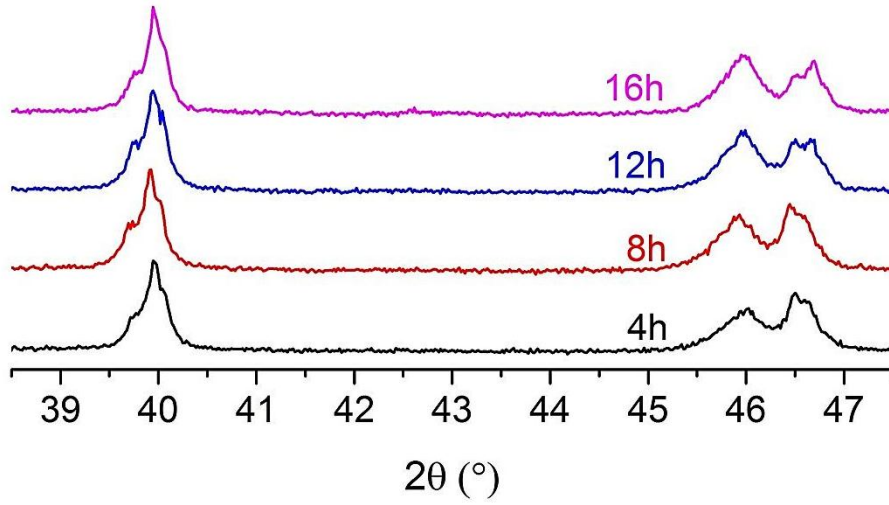


Şekil 4.5 (a) 20-70° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerinde 1150°C’de sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

Şekil 4.4a ve Şekil 4.5a deki XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, yapılan bütün sinterleme sıcaklık ve süre çalışmalarında ikincil faza rastlanılmamıştır. Elde edilmek istenen perovskit yapıya ulaşılmıştır. Sinterleme çalışmalarından sonra yapılan XRD analiz grafiklerinde görülmektedir ki Ozgul vd (2016)’in makalesinde de rapor edildiği gibi 38° ile 42° ve 44,5° ile 48° arasındaki piklerde pik ayrışması mevcuttur (Şekil 4.4b, Şekil 4.5b). Bu da, sinterlenen numunelerin morfolitik faz sınırında elde edildiğini göstermektedir.



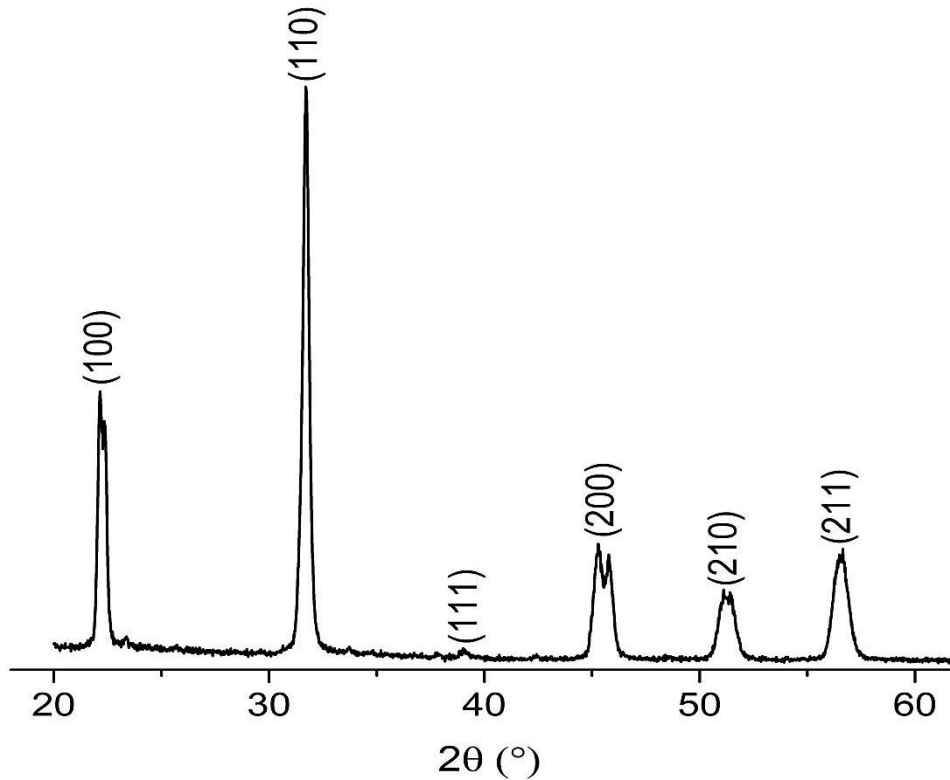
Şekil 4.4 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında 12 saat sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.



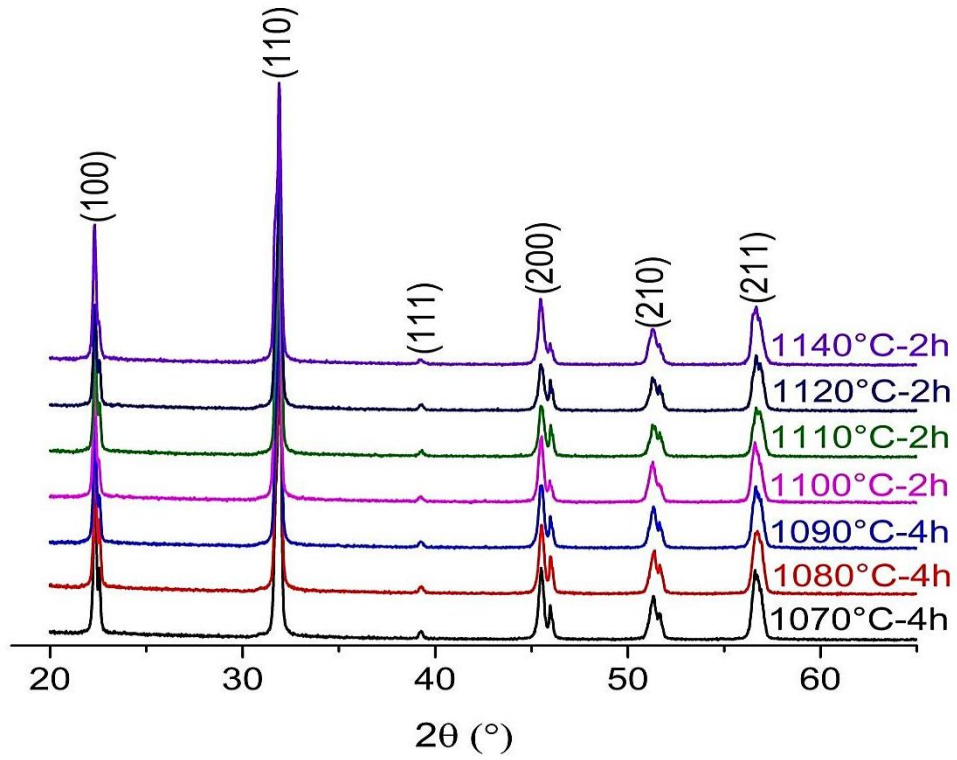
Şekil 4.5 (b) 39-48° arasında taranmış farklı sinterleme sürelerinde 1150°C’de sinterlenen %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları.

4.1.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$ Sisteminin XRD Analiz Sonuçları

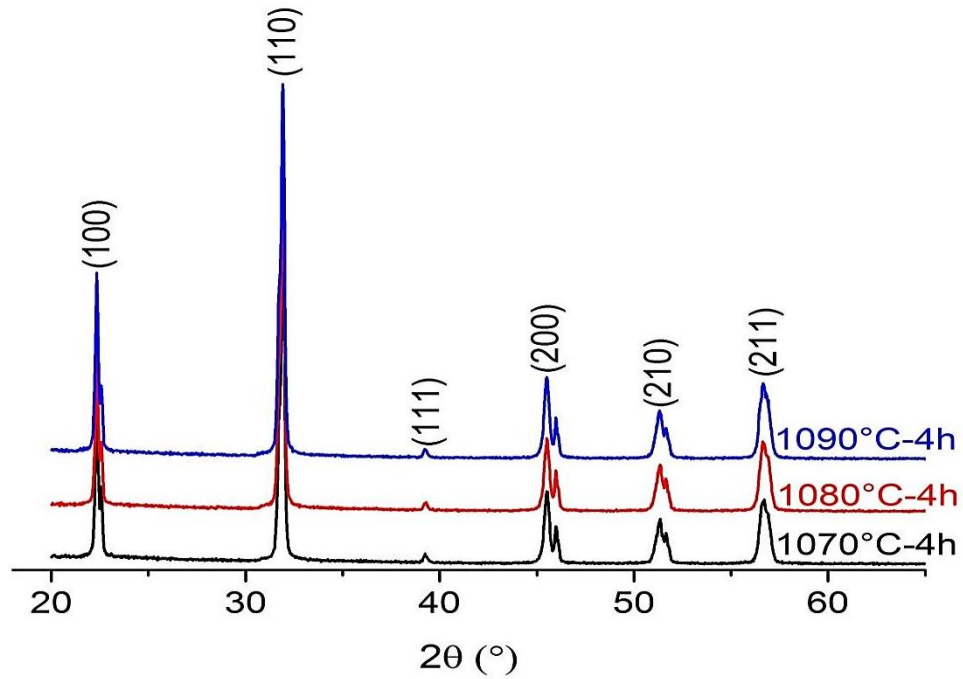
$0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$ (KNN-5.2LS) kompozisyonu $850^{\circ}C$ 'de 4 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra oda sıcaklığında $20-60^{\circ}$ aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Analizin sonuçları değerlendirildiğinde ikincil fazların bulunmadığı gözlemlenmektedir. İstenilen perovskit yapı elde edilmiştir. Değerliklerinin aynı olması ve iyon yarıçaplarının bir birine yakın olması sebebiyle Li^{+1} iyonlarının A-yerleşimdeki $(K_{0,5}Na_{0,5})^{+1}$ iyonları ile yer değiştirmesi ve Sb^{+5} iyonlarının Nb^{+5} iyonları ile yer değiştirmesi amaçlanmaktadır. Lin vd (2007)'nin makalesinde rapor edildiği gibi $21.5^{\circ}-23.5^{\circ}$ arasında elde edilen ve $44^{\circ}-47^{\circ}$ arasında elde edilen piklerde çatallanma görülmektedir bu da yapının hem tetragonal hem de ortarombik bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Şekil 4.7 (a-b), Şekil 4.8 (a-b)).



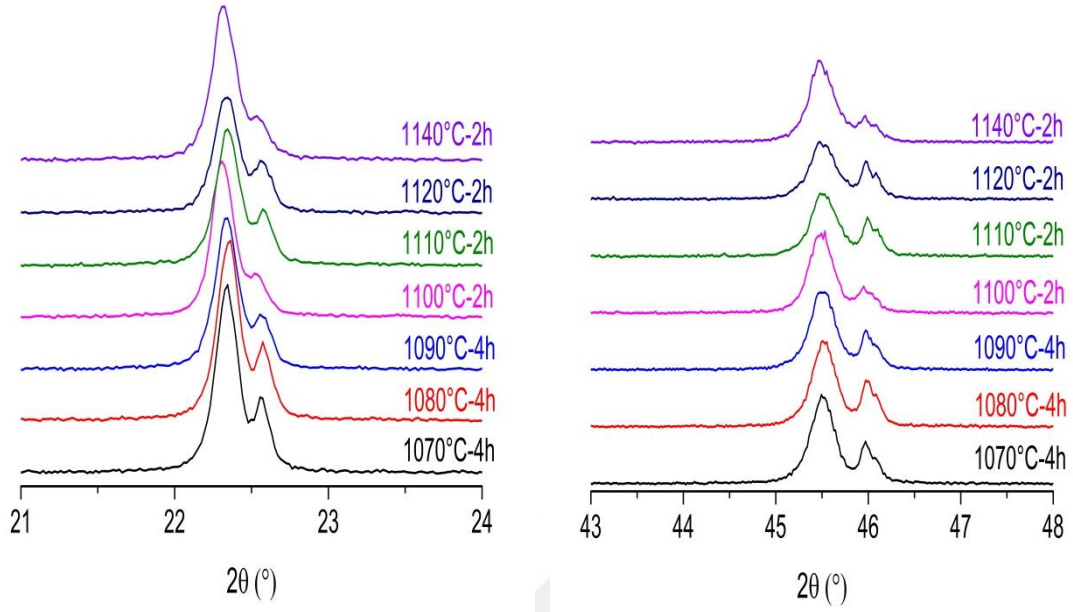
Şekil 4.6 KNN-5.2LS sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu.



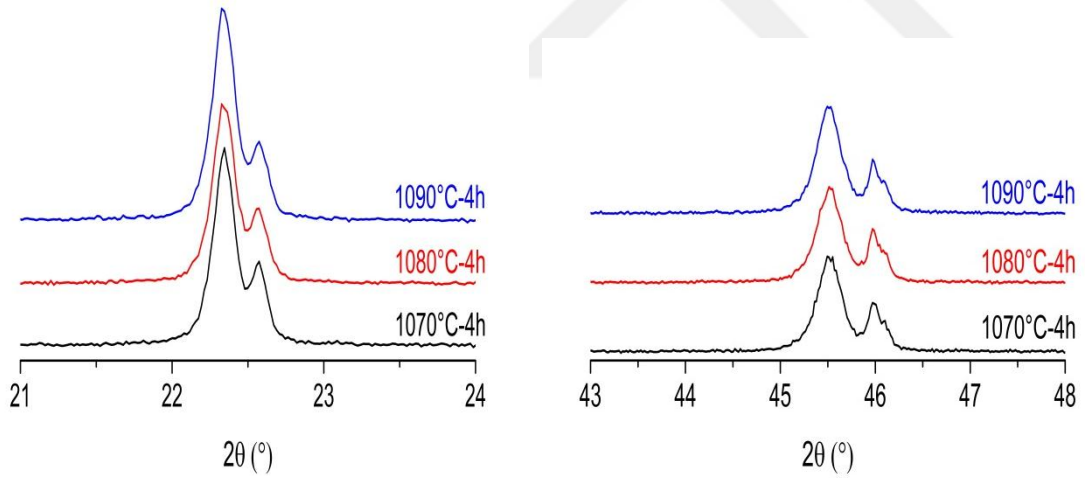
Şekil 4.7 (a) 20-60° arasında taranmış farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş katkısız KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 4.8 (a) 20-60° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 4.7 (b) 21-24° ve 43-48° arasında taranmış farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş katkısız KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 4.8 (b) 21-24° ve 43-48° arasında taranmış farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin XRD analiz sonuçları.

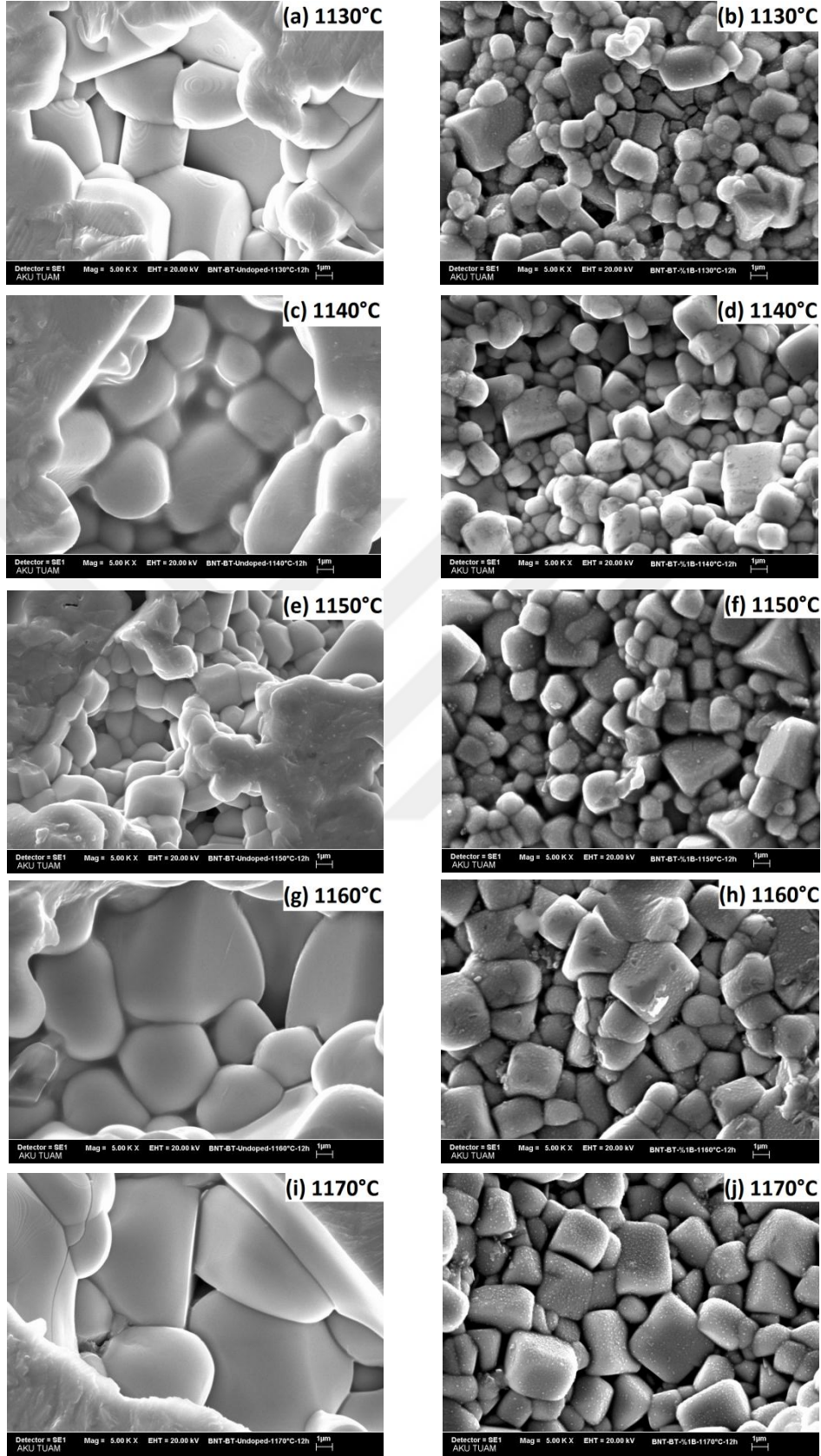
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları

4.2.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 Sisteminin SEM Analiz Sonuçları

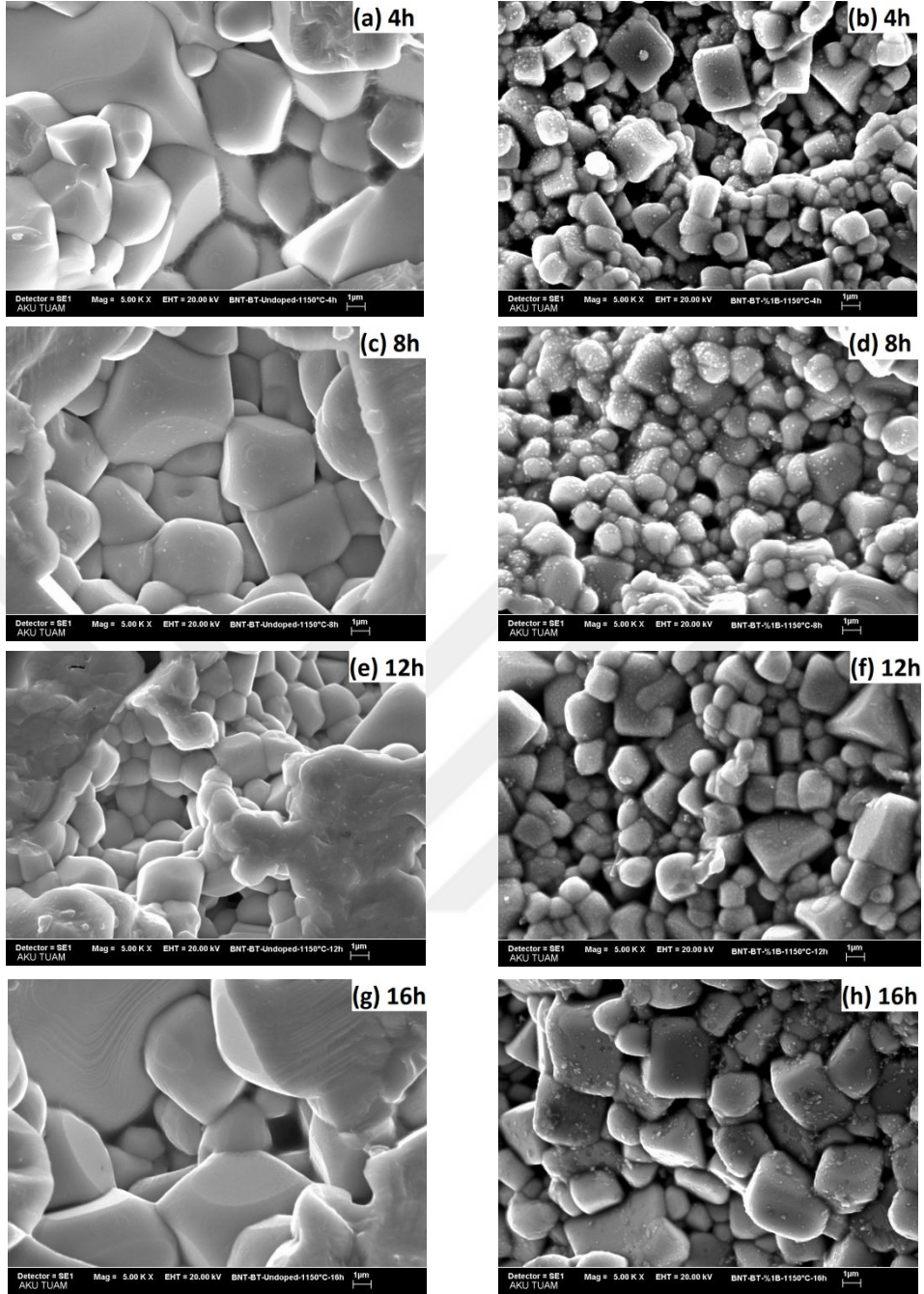
Sinterleme optimizasyon çalışmaları sonucu elde edilen SEM görüntülerinin daha iyi değerlendirilmesi için katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT sistemleri sinterleme sıcaklık ve sürelerine göre karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'da ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Sinterleme sıcaklıklarına göre elde edilen SEM görüntülerini inceleyecek olursak (Şekil 4.9). Hem katkılı hem de katkısız numunelerin mikro yapılarında 1130°C den 1150°C ye kadar tane boyutunun incelendiği gözlemlenmektedir. 1150°C den de 1170°C ye doğru çıkıldığında tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde %1 bor katkısını değerlendirecek olursak sinterleme çalışması yapılan tüm sıcaklıklarda bor ilavesinin tane boyutunu küçülttüğü görülmektedir.

Sinterleme sürelerine göre elde edilen SEM görüntülerini incelersek (Şekil 4.10). Katkısız numunelerin mikro yapılarında 4 saatten 12 saate çıkıldıkça tane boyutunun azaldığı, 16 saat sinterlemeden sonra ise tane boyutunun arttığı görülmektedir. Bor katkılı numunelerde 4 saatten 12 saate çıkıldıkça tane boyutlarının çok değişmediği fakat 4 saat ile 8 saat sinterlenen numunelerin 12 saat sinterlenene göre biraz daha fazla gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Diğer sinterleme sürelerine göre 16 saat sinterlenen numunenin tane boyutunu arttıgıda açık bir şekilde görülmektedir. Katkılı ve katkısız numuneleri karşılaştırdığımızda bor ilavesinin tüm sinterleme sürelerinde tane boyutunu incelttiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9 Farklı sıcaklıklarda 12 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri: (a-c-e-g-i) Katkısız BNT-6BT, (b-d-f-h-j) %1 B katkılı BNT-6BT. (Ölçek çubuğu 1µm).

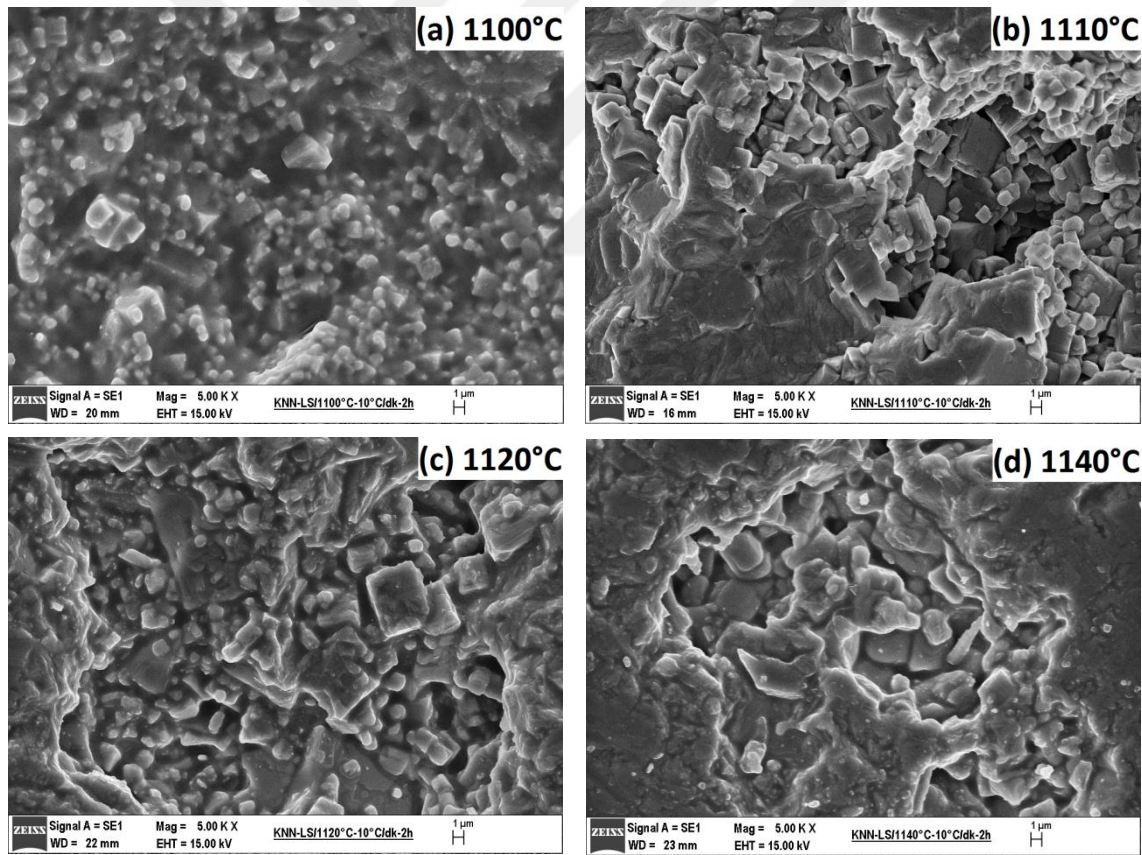


Şekil 4.10 1150°C de farklı sürelerde sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri: (a-c-e-g) Katkısız BNT-6BT, (b-d-f-h) %1 B katkılı BNT-6BT. (Ölçek çubuğu 1µm).

4.2.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$ Sisteminin SEM Analiz Sonuçları

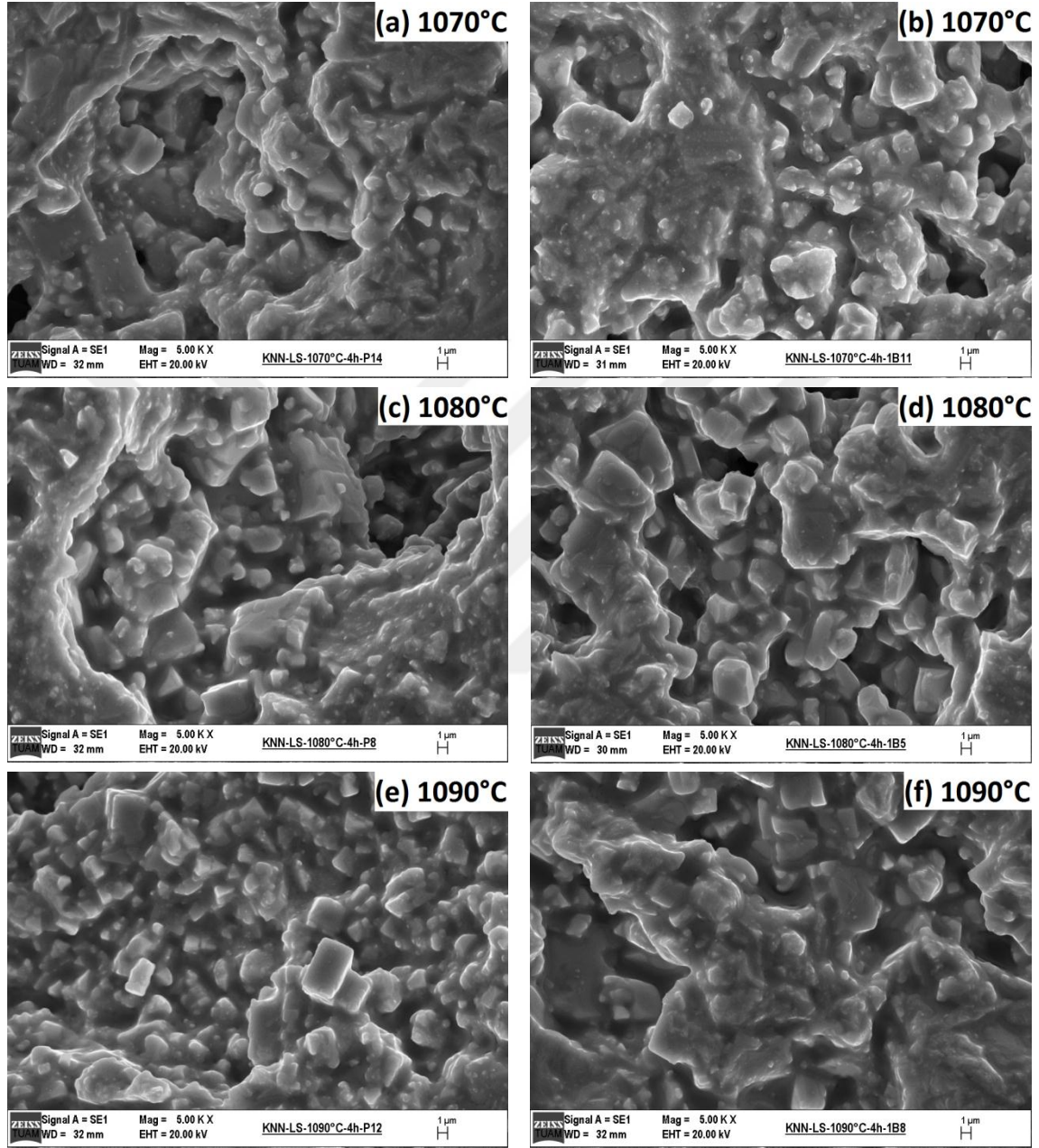
Sinterleme optimizasyon çalışmaları için 2 saat sinterlenen katkısız numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.11’de birlikte verilmiştir. Şekil 4.12’de de 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 4.11’deki SEM görüntüleri incelendiğinde 1100, 1120 ve 1140°C de sinterlenen numunelerin tane yapılarının keskin hatlara sahip olmadığı, tane boyutlarının farklılık gösterdiği ve sıvı fazın bulunduğu görülmektedir. 1110°C’de sinterlenen numune de tane yapısının daha keskin hatlara sahip olduğu, tane boyutlarının farklılık gösterdiği ve sıvı fazın bulunmadığı görülmektedir.



Şekil 4.11 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin SEM görüntüleri. (Ölçek çubuğu 1µm).

Şekil 4.12'deki SEM görüntüleri incelendiğinde tüm sıcaklıklarda tane yapılarının keskin hatlara sahip olmadığı, tane boyutlarının farklılık gösterdiği ve sıvı fazın bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı SEM görüntüleri: (a-c-e) katkısız KNN-5.2LS, (b-d-f) %1 B katkılı KNN-5.2LS. (Ölçek çubuğu 1µm).

4.3 Su Emme Testi (Arşimet Testi) Sonuçları

4.3.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Su Emme Testi Sonuçları

Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme test sonuçları.

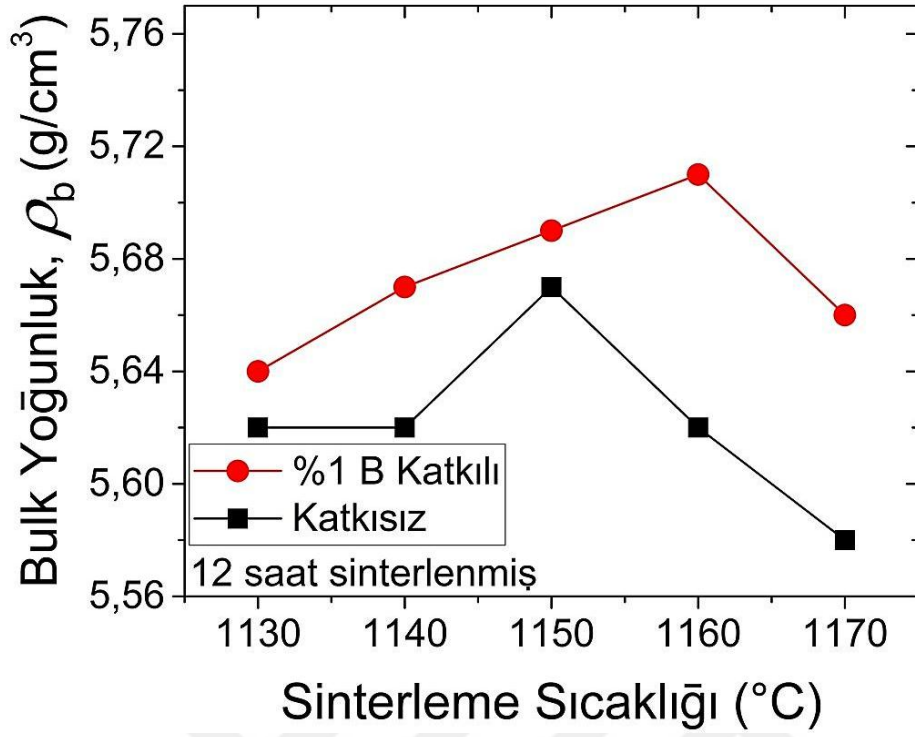
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)		Görünür Yoğunluk (g/cm ³)		Görünür Porozite (%)		Su Emme (%)	
	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı
1130	5,62	5,64	5,64	5,65	0,36	0,23	0,042	0,040
1140	5,62	5,67	5,63	5,67	0,12	0,06	0,022	0,010
1150	5,67	5,69	5,75	5,69	0,06	0,13	0,019	0,022
1160	5,62	5,71	5,64	5,70	0,38	0,12	0,068	0,028
1170	5,58	5,66	5,60	5,67	0,59	0,12	0,105	0,020

Çizelge 4.2 Farklı sürelerde sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme test sonuçları.

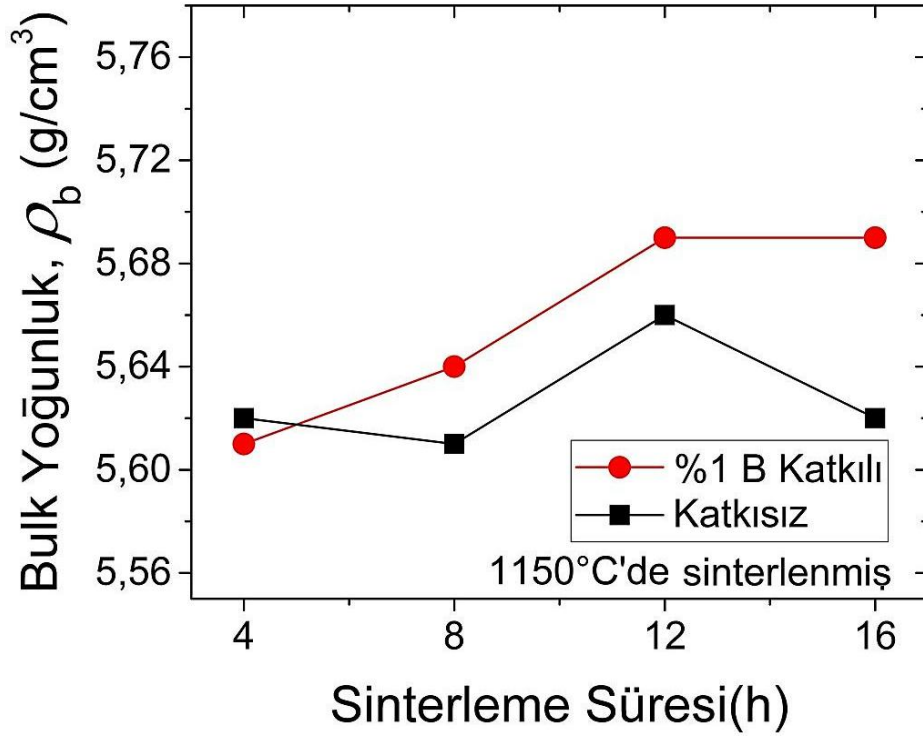
Sinterleme Süresi (h)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)		Görünür Yoğunluk (g/cm ³)		Görünür Porozite (%)		Su Emme (%)	
	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı	Katkısız	1% B-katkılı
4	5,62	5,61	5,68	5,61	0,11	0,12	0,210	0,021
8	5,61	5,64	5,62	5,65	0,16	0,20	0,027	0,036
12	5,67	5,69	5,75	5,69	0,06	0,13	0,019	0,022
16	5,62	5,69	5,64	5,70	0,39	0,28	0,069	0,049

Piezoelektrik malzemelerde yoğunluğun elektriksel özelliklere katkısı büyüktür. Katkısız ve bor katkılı BNT-6BT numunelerin Şekil 4.13’de ve Şekil 4.14’de sırasıyla sinterleme sıcaklıklarına ve sinterleme sürelerine ait bulk yoğunluk grafikleri verilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü gibi 1150°C de 4 saat süreyle sinterleme hariç bütün çalışmalar da bor ilavesi yoğunluğu arttırmıştır.

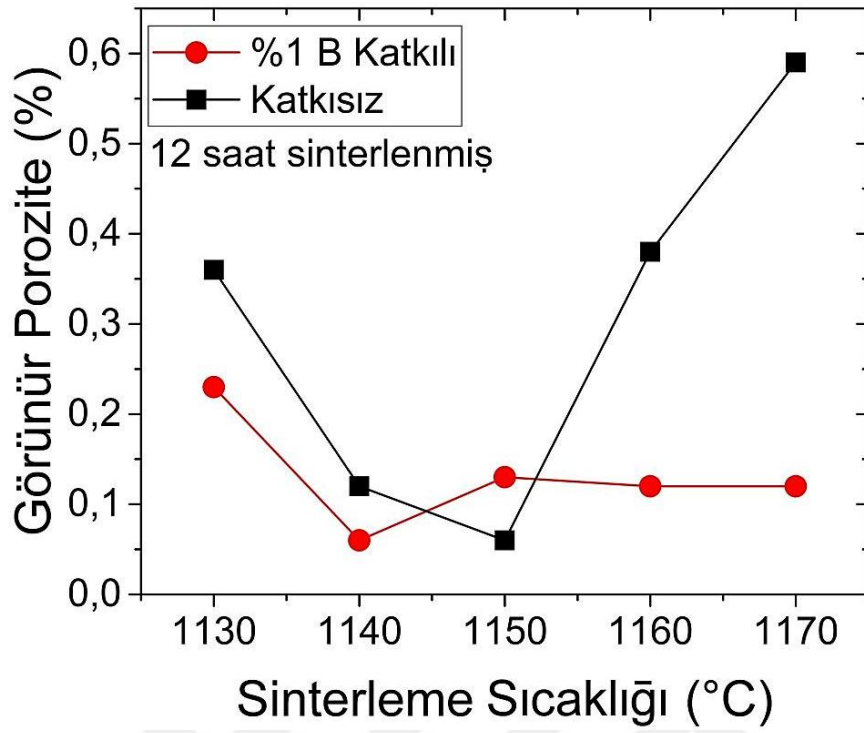
Piezoelektrik malzemelerin elektriksel özelliklerini etkileyen bir diğer faktör ise porozite miktarıdır. Porozitenin fazla olması piezoelektrik malzemenin iletkenliğini artırır bu yüzden dielektrik özellikler düşer ve malzemenin kutuplanması esnasında problemlere neden olur.. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da sırasıyla sinterleme sıcaklıklarına ve sinterleme sürelerine göre yüzde olarak porozite değerleri verilmiştir.



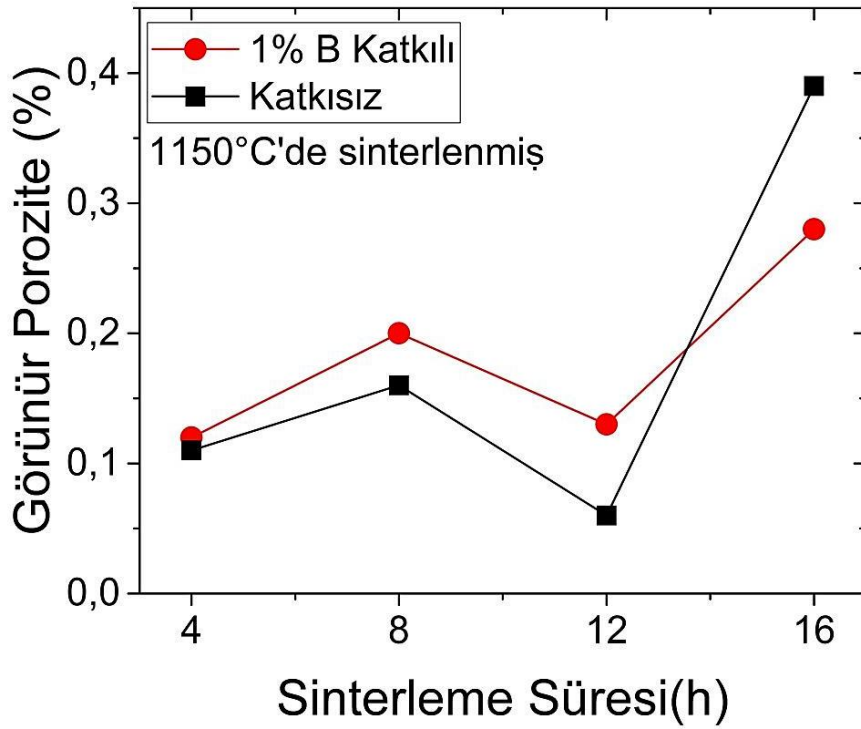
Şekil 4.13 Sinterleme sıcaklıklarına göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunlukları.



Şekil 4.14 Sinterleme sürelerine göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunlukları.



Şekil 4.15 Sinterleme sıcaklıklarına göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin görünür poroziteleri.



Şekil 4.16 Sinterleme sürelerine göre katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramiklerin görünür poroziteleri.

4.3.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$ Sisteminin Su Emme Testi Sonuçları

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)	Su Emme (%)
1100	3,78	4,27	11,53	3,051
1110	4,00	4,37	8,43	2,104
1120	3,96	4,24	3,71	1,470
1140	4,09	5,64	0,38	0,908

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)	Su Emme (%)
1070	3,74	4,49	16,75	4,478
1080	3,76	4,49	16,13	4,286
1090	3,90	4,45	12,48	3,205

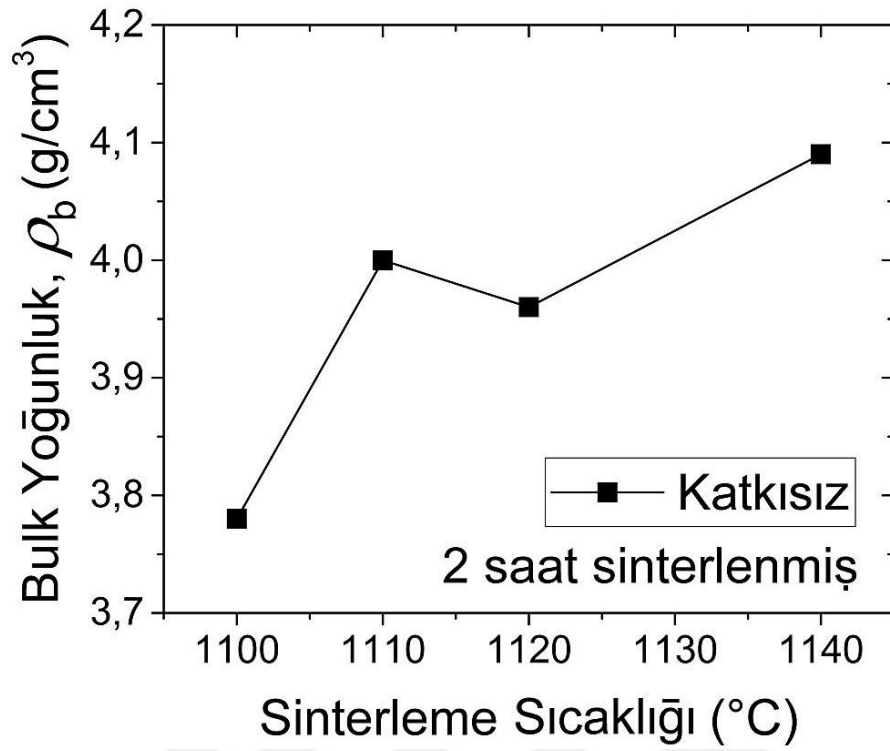
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin su emme test sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)	Su Emme (%)
1070	3,74	4,51	17,10	4,574
1080	3,76	4,51	16,57	4,418
1090	3,94	4,51	12,52	3,180

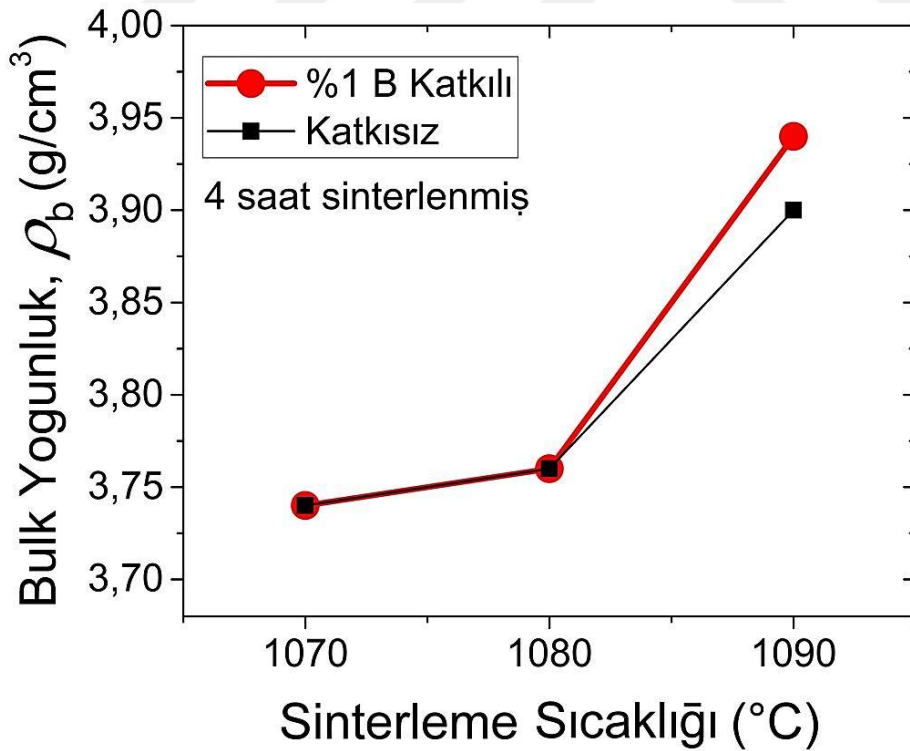
Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen numunelerin bulk yoğunlukları Şekil 4.17’de görüldüğü gibi 1100°C’ye göre sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk artışı gözlemlenmektedir.

Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı numunelerin bulk yoğunlukları Şekil 4.18’de görüldüğü gibi her iki çalışma için de sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluğunda arttığı görülmektedir. Bor ilavesinin 1070°C ve 1080°C’de yoğunluğa olumlu bir katkısı olmamıştır. Yalnızca 1090°C de bor ilavesi yoğunluğu arttırmıştır.

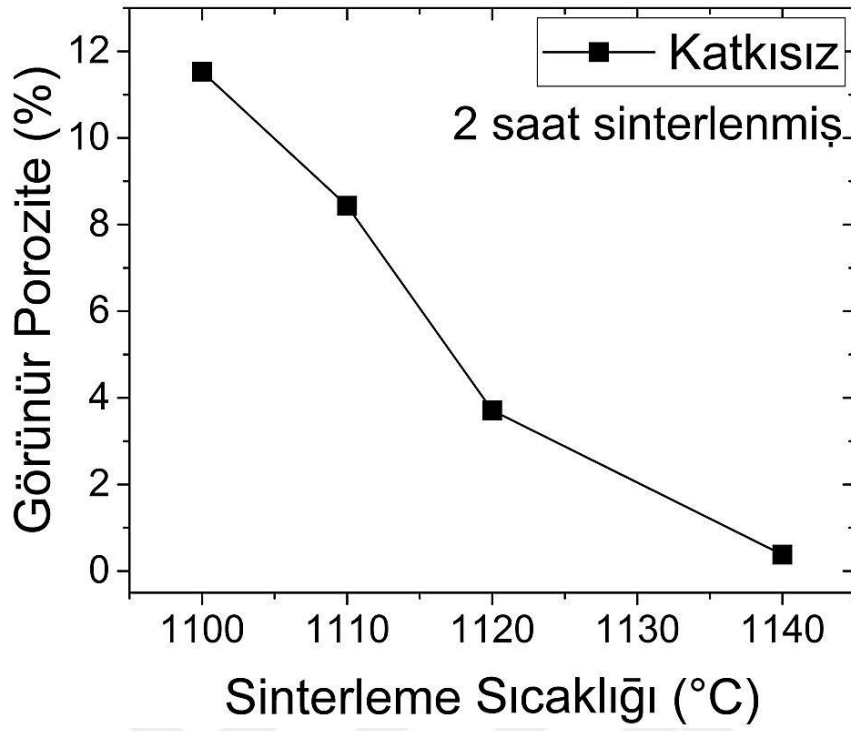
Şekil 4.19 ve 4.20’de KNN-5.2LS çalışmasının porozite değerleri grafikler halinde sunulmuştur. BNT-6BT sistemine göre daha fazla porozite içerdiği görülmektedir.



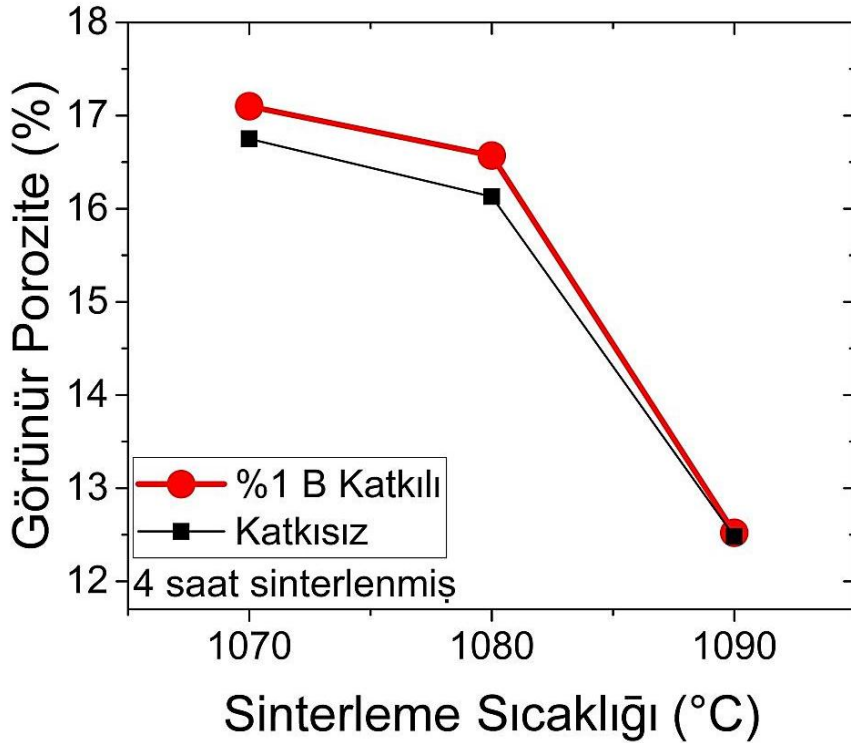
Şekil 4.17 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin bulk yoğunlukları.



Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı bulk yoğunlukları.



Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen katkısız KNN-5.2LS seramiklerin görünür poroziteleri.



Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramiklerin karşılaştırmalı görünür poroziteleri.

4.4 Piezoelektrik Özellik Analiz Sonuçları

4.4.1 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Sonuçları

Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikleri oda sıcaklığında 3kV/mm elektrik alan altında 5 dk kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden hemen sonra d_{33} metre analiz cihazı ile numunelerin piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ölçülmüştür. Piezoelektrik sabiti ölçümlerinden sonra LCR metre analiz cihazı ile 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerlerle birlikte numunelerin kalınlıkları ve yüzey alanları da hesaplanıp Denklem 3.2 vasıtasıyla dielektrik sabitleri (ϵ_r) bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve 4.7’de sunulmuştur.

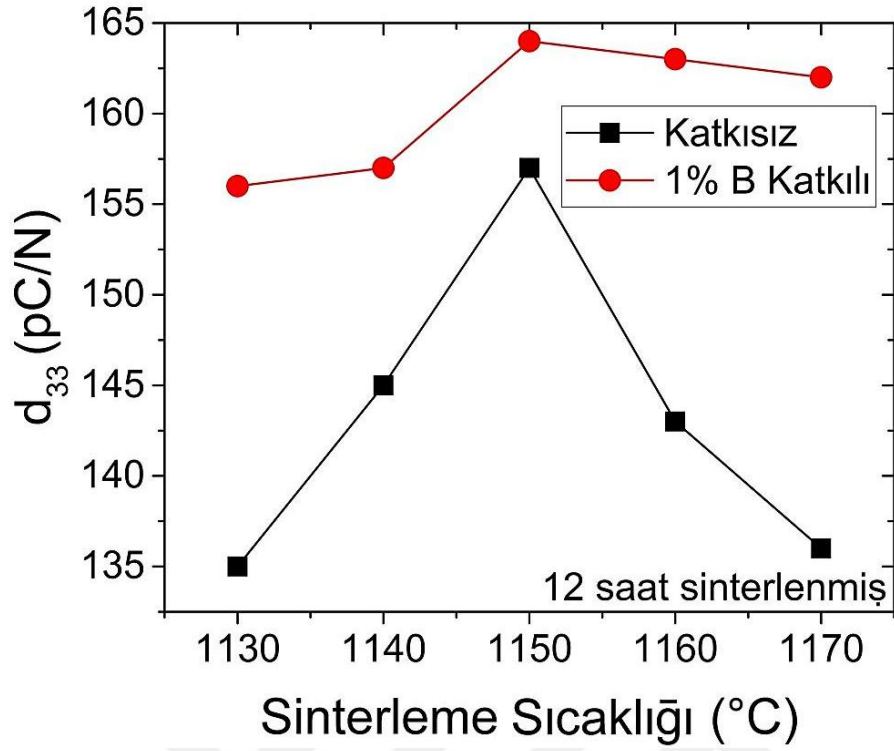
Çizelge 4.6 Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)		ϵ_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)	
	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı
1130	135	156	712	810	0,0186	0,0282
1140	145	157	701	835	0,0173	0,0287
1150	157	164	757	892	0,0198	0,0291
1160	143	163	701	851	0,0198	0,0270
1170	136	162	695	824	0,0241	0,0219

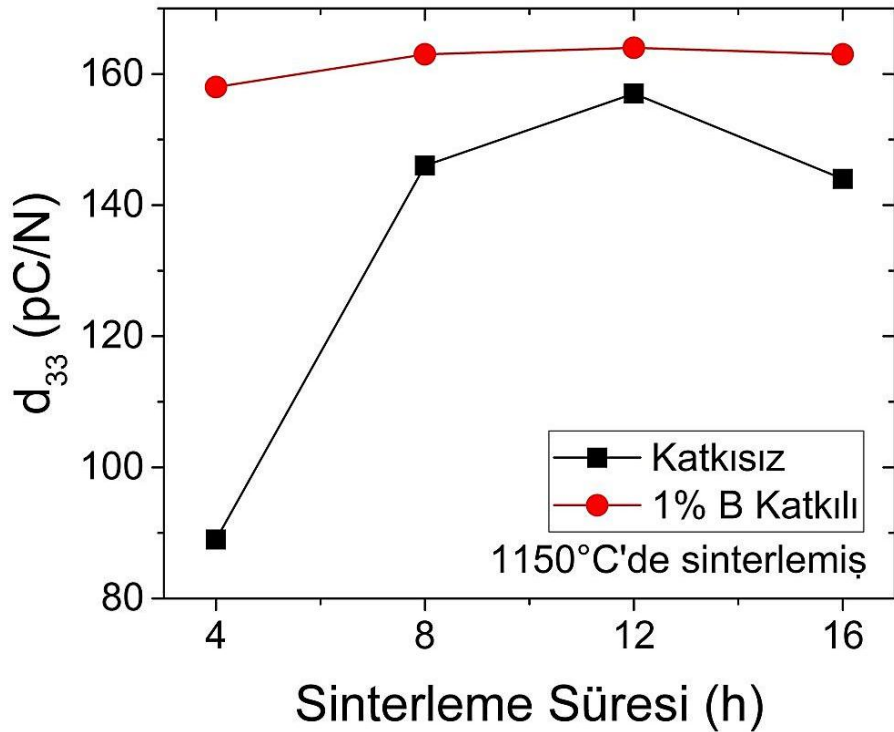
Çizelge 4.7 Farklı sinterleme sürelerinde elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları.

Sinterleme Süresi (h)	d_{33} (pC/N)		ϵ_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)	
	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı
4	89	158	864	909	0,1063	0,0323
8	146	163	723	912	0,0179	0,0297
12	157	164	757	892	0,0198	0,0291
16	144	163	708	834	0,0201	0,0262

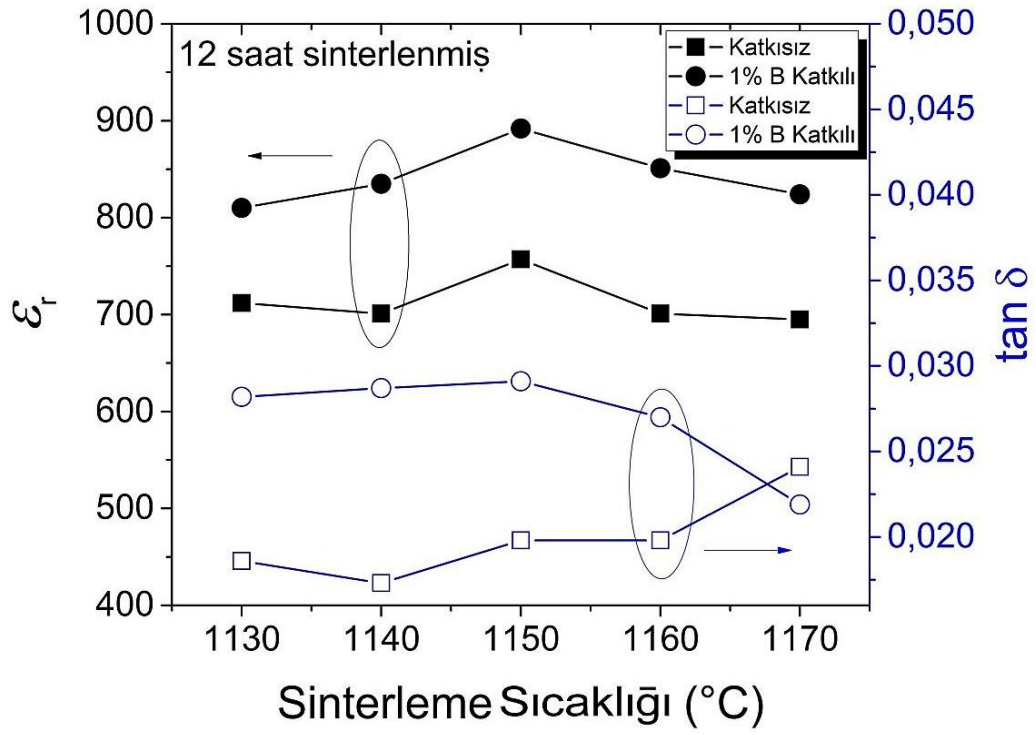
Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminin d_{33} grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri de karşılaştırmalı olarak Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir.



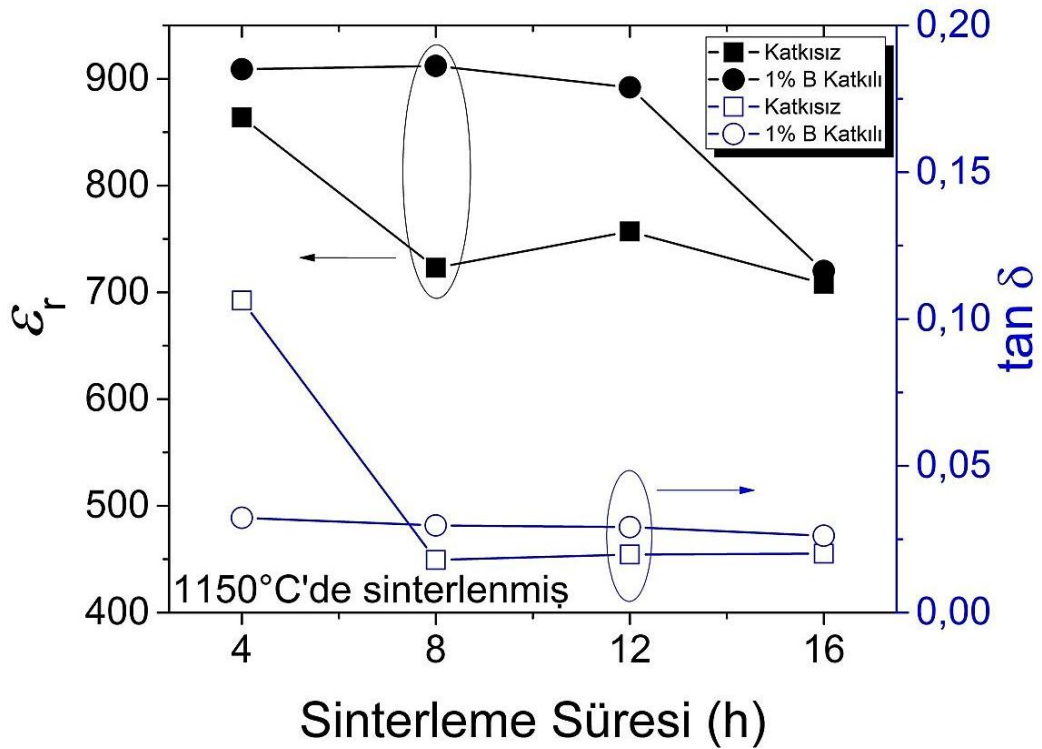
Şekil 4.21 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen piezoelektrik sabiti değerleri.



Şekil 4.22 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sürelerinde elde edilen piezoelektrik sabiti değerleri.



Şekil 4.23 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri.



Şekil 4.24 Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT seramikler de farklı sinterleme sürelerinde elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri.

4.4.2 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0,948(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3\text{-}0,052\text{LiSbO}_3$ Sisteminin Dielektrik Özellikler ve Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Sonuçları

Katkısız KNN-5.2LS seramikleri 120°C de 3kV/mm elektrik alan altında 20 dk kutuplanmıştır. %1 bor katkılı KNN-5.2LS seramikleri 180°C de 3kV/mm elektrik alan altında 20 dk kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden hemen sonra d_{33} metre analiz cihazı ile numunelerin piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ölçülmüştür. Piezoelektrik sabiti ölçümlerinden sonra LCR metre analiz cihazı ile 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerlerle birlikte numunelerin kalınlıkları ve yüzey alanları da hesaplanıp Denklem 3.2 vasıtasıyla dielektrik sabitleri (ϵ_r) bulunmuştur. 1100°C , 1110°C , 1120°C ve 1140°C de numuneler 120°C de 3kV/mm elektrik alana dayanamayıp bozulmuşlardır. 1070°C , 1080°C ve 1090°C de elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de sunulmuştur.

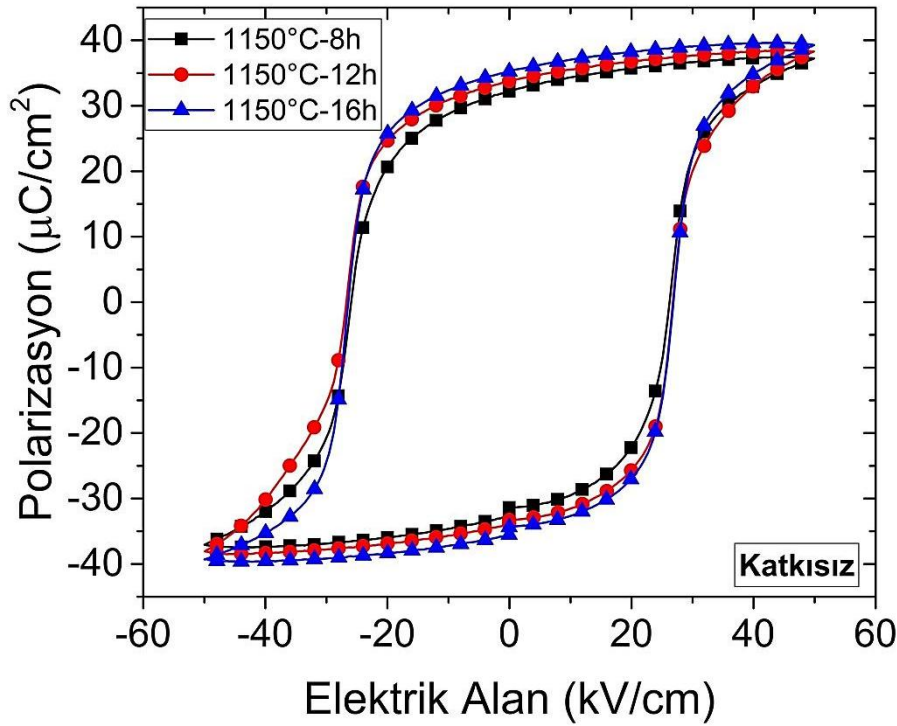
Çizelge 4.8 Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen dielektrik özellik ve piezoelektrik sabiti sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	d_{33} (pC/N)		ϵ_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)	
	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı	Katkısız	1% B Katkılı
1070	113	108	401	390	0,0290	0,0282
1080	102	111	424	399	0,0380	0,0328
1090	100	110	459	-	0,0324	0,0452

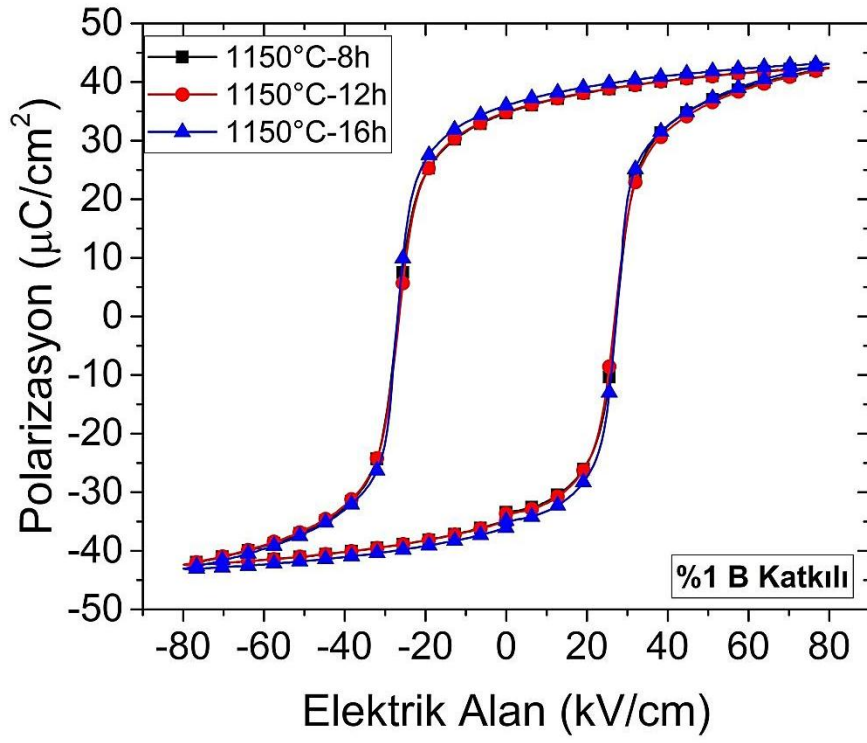
4.4.3 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ Sisteminin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Çizelge 4.9 BNT-6BT polarizasyon ölçüm sonuçları.

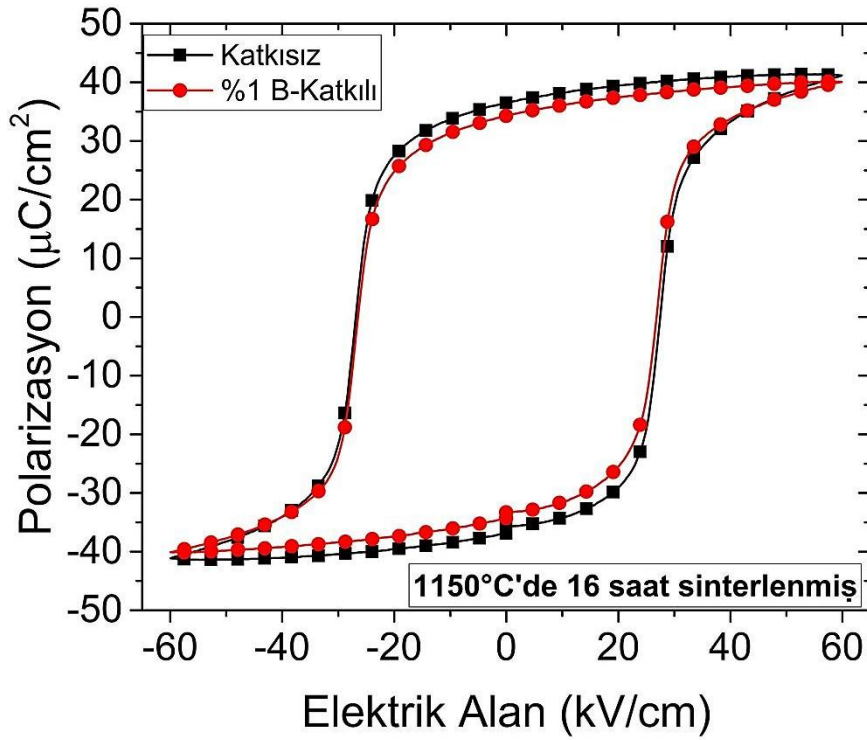
Sinterleme Sıcaklığı / Süresi	Özellik	Uygulanan Elektrik Alan			
		50 kV/cm	60 kV/cm	70 kV/cm	80 kV/cm
Katkısız	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	37,5	-	-	-
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	32,3	-	-	-
	E_c (kV/cm)	26,3	-	-	-
	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	38,5	41,3	42,6	43,9
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	33,8	35,6	36,4	37
	E_c (kV/cm)	26,8	27	27	27
	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	39,7	41,5	-	-
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	35,3	36,5	-	-
	E_c (kV/cm)	26,9	27,4	-	-
%1 B katkılı	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	37,2	39,7	41,2	42,5
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	31,7	33,1	34,1	34,8
	E_c (kV/cm)	26,7	27	27	27,2
	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	37,4	39,7	41,2	42,5
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	31,8	33,2	34,2	34,9
	E_c (kV/cm)	26,3	26,6	26,7	26,9
	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	38	40,3	41,9	43,2
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	32,9	34,3	35,3	36
	E_c (kV/cm)	26,6	26,8	27	27,3



Şekil 4.25 Katkısız BNT-6BT seramiklerin farklı sinterleme sürelerindeki P-E eğrisi.



Şekil 4.26 %1 B katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sinterleme sürelerindeki P-E eğrisi.

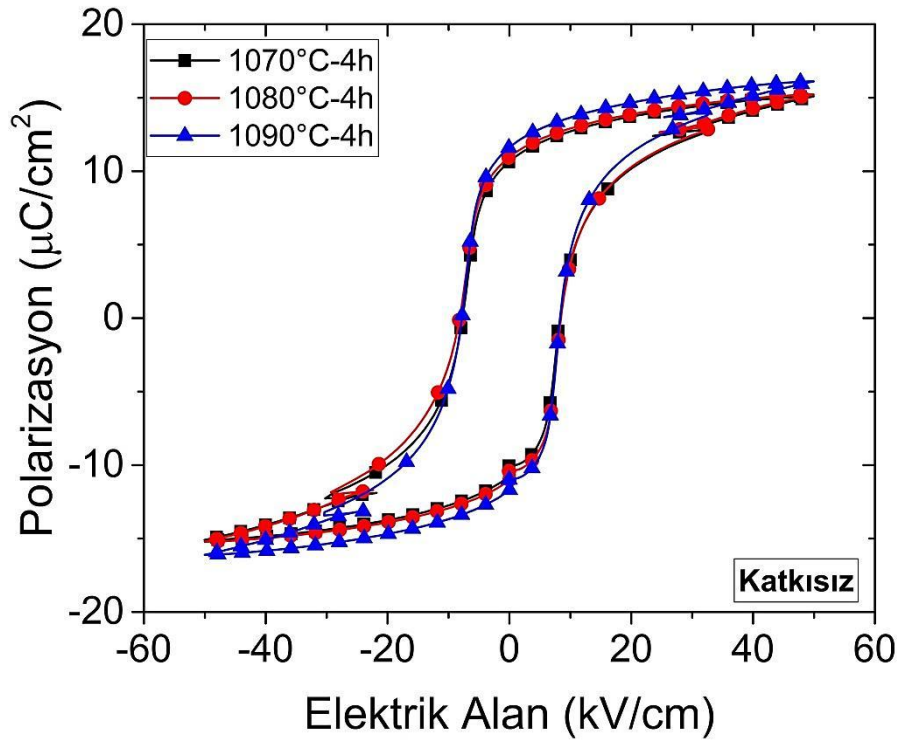


Şekil 4.27 1150°C'de 16 saat sinterlenmiş %1 B katkılı ve Katkısız BNT-6BT seramiklerin P-E eğrisi.

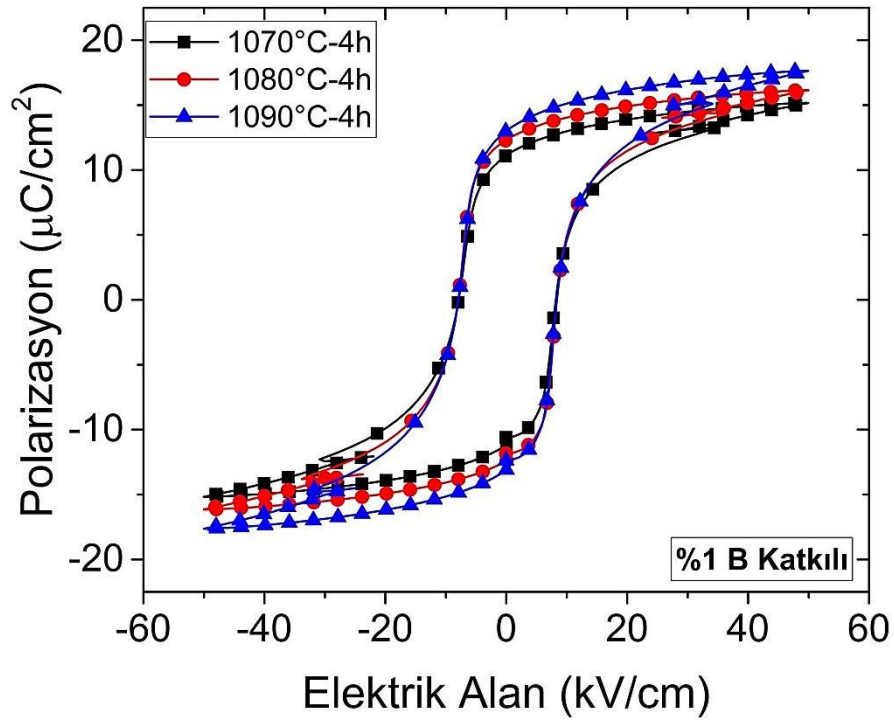
4.4.4 Katkısız ve %1 Bor Katkılı $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$ Sisteminin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Çizelge 4.10 KNN-5.2LS polarizasyon ölçüm sonuçları.

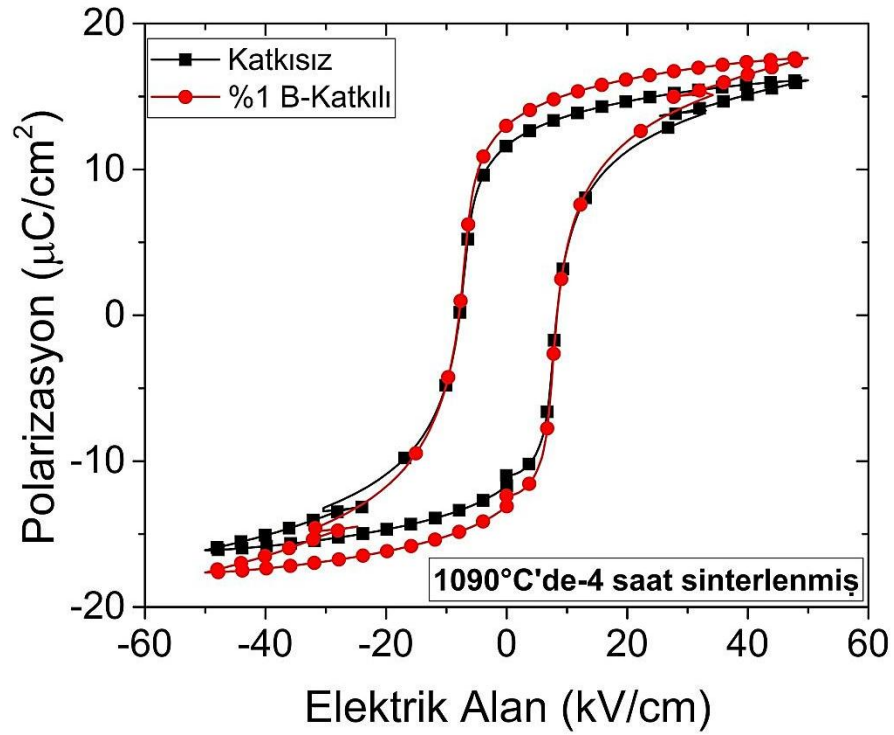
	Sinterleme Sıcaklığı / Süresi	Özellik	Uygulanan Elektrik Alan
			50 kV/cm
Katkısız	1070°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	15,1
		P_r ($\mu C/cm^2$)	10,7
		E_c (kV/cm)	8,3
	1080°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	15,2
		P_r ($\mu C/cm^2$)	11
		E_c (kV/cm)	8,5
	1090°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	16,1
		P_r ($\mu C/cm^2$)	11,6
		E_c (kV/cm)	8,3
%1 B katkılı	1070°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	15,2
		P_r ($\mu C/cm^2$)	11,1
		E_c (kV/cm)	8,2
	1080°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	16,2
		P_r ($\mu C/cm^2$)	12,3
		E_c (kV/cm)	8,4
	1090°C-4h	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	16,1
		P_r ($\mu C/cm^2$)	11,6
		E_c (kV/cm)	8,3



Şekil 4.28 Katkısız KNN-5.2LS seramiklerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki P-E eğrisi.



Şekil 4.29 %1 B katkılı KNN-5.2LS seramiklerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki P-E eğrisi.



Şekil 4.30 1090°C'de 4 saat sinterlenmiş %1 B katkılı ve katkısız KNN-5.2LS seramiklerin P-E eğrisi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinden sonra yapılan XRD analizleri incelendiğinde çalışmaların tümünde elde edilen piklerin perovskit yapıyla uyumlu olduğu, sistemde ikincil fazın olmadığı ve tek fazlı bir yapının elde edildiği belirlenmiştir. Katkısız ve %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminde hem (111) hem de (200) piklerinde pik ayrışması mevcuttur. Bu da, sinterlenen numunelerin morfolitik faz sınırında elde edildiğini göstermektedir. Aynı şekilde katkısız ve %1 bor katkılı KNN-5.2LS sisteminde de hem (100) hem de (200) piklerinde pik ayrışması mevcuttur. Bu da, sinterlenen numunelerin morfolitik faz sınırında elde edildiğini göstermektedir.

BNT-6BT sisteminin SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde %1 bor ilavesinin tüm çalışmalarda tane boyutunu küçülttüğü ve tane boyut dağılımında daha homojen bir yapı sağladığı açıkça gözlemlenmiştir ve bulk yoğunluk değerleri de bu sonuçları desteklemektedir. Hem katkısız hem de %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminde küçük tane boyutu ve yoğun yapısıyla 1150° de 12 saat sinterlenmiş numuneler göze çarpmaktadır. 1150° de 12 saat sinterlenmiş %1 bor katkılı numunelerin ortalama tane boyutu 2 μm dir. Özellikle katkısız numunelerin tane boyutlarının bazı sinterleme koşullarında yaklaşık 7-8 μm civarlarına kadar çıktığı görülmektedir.

KNN-5.2LS sisteminin SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde 1110°C de 2 saat sinterlenen katkısız numune haricindeki tüm çalışmaların mikroyapılarında sıvı faz görülmektedir. Bunun sebebi Akça (2016)'nın doktora tezinde de belirtildiği KNN sisteminin normal şartlarda yüksek yoğunlukta sinterlenmesi zordur. Bu yüzden sıvı faz sinterlemesi yapılarak daha yoğun bir yapı elde edilmek istenmektedir. Sıvı faz sinterlemesinin gerçekleşebilmesi için sıvı faz yapıcı Li_2O ve Sb_2O_5 katkıları yapılarak KNN-5.2LS sistemi oluşturulmuştur. Yalnız uygulanan sinterleme sıcaklık ve sürelerin oluşan amorf yapıyı kristal yapıya dönüştüremekte yeterli olmadığı düşünülmektedir.

Elektroseramiklerde özellikleri belirleyen en önemli parametrelerden biri de yoğunluktur. Katkısız BNT-6BT sisteminde en yüksek yoğunluk 1150°C 12 saat sinterleme sonucu 5,67 g/cm^3 olarak elde edilmiştir. Bu değer Ozgul vd (2016)'un

makalesinde belirtilen teorik yoğunluğun yaklaşık %95'ine tekabül etmektedir. %1 bor ilaveli sistemde de en yüksek yoğunluk 1160°C de 12 saat sinterleme sonucu 5,71 g/cm³ olarak elde edilmiştir. BNT-6BT sistemine %1 bor ilavesinin tüm çalışmalarda yoğunluğu arttırdığı görülmektedir.

KNN-5.2LS sisteminde elde edilen yoğunluklara bakacak olursak en yüksek yoğunluk 1140°C de 2 saat sinterlenen katkısız numunede 4,09 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu değer Zhang vd (2006)'ın makalesinde belirtilen teorik yoğunluğun yaklaşık %90'ına tekabül etmektedir. Bu da numunelerin poroz bir yapıya sahip olduğunu ve bu yüzden malzemenin iletkenliğe yatkınlığının artması nedeniyle kutuplama sırasında numunelerin uygulanan voltaj ve süreye dayanamamasının sebebi olarak düşünülmektedir.

Dielektrik özelliklere ve piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerlerine bakıldığında katkısız BNT-6BT sisteminde en yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) 757 ve en yüksek d_{33} 157 pC/N olarak 1150°C de 12 saat sinterlenen numunede elde edilmiştir. Xu vd (2007)'nın makalesinde elde edilen d_{33} değeri 155 pC/N olup bizim elde ettiğimiz d_{33} değerine çok yakındır. %1 bor katkılı BNT-6BT sisteminde en yüksek dielektrik sabiti 912 olup 1150°C de 8 saat sinterlenen numuneden ve en yüksek d_{33} değeri de 163 pC/N olup 1150°C de 12 saat sinterlenen numuneden elde edilmiştir. %1 bor ilavesinin bütün çalışmalarda dielektrik sabitini ve piezoelektrik sabitini arttırdığı görülmektedir.

Katkısız KNN-5.2LS sisteminde en yüksek dielektrik sabiti 459 olup 1090°C de 4 saat sinterlenen numunede elde edilmiştir. En yüksek d_{33} değeri 113 pC/N olup Zhang vd (2007)'ın, Lin vd (2007)'in çalışmalarında elde ettiği sırasıyla 265 pC/N ve 212 pC/N d_{33} değerlerinin çok çok gerisinde kalmıştır. %1 bor ilavesinde 1070°C de sinterlenen numune hariç diğer sıcaklıklarda olumlu katkısı görülmektedir.

BNT-6BT sisteminin polarizasyon ölçümlerine bakıldığında hem katkılı hemde katkısız numunelerde sinterleme süresi arttıkça doyum polarizasyonu ve kalıntı polarizasyonu artmıştır. %1 bor ilavesi kuarsif alanı, doyum polarizasyonunu ve kalıntı polarizasyonunu düşürdüğü gözlemlenmektedir. KNN-5.2LS sisteminde de hem katkılı

hem de katkısız numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça doyum polarizasyonu ve kalıntı polarizasyonu artmıştır. %1 bor ilavesi doyum polarizasyonu ve kalıntı polarizasyonunu arttırmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında KNN-5.2LS sisteminin BNT-6BT sistemine oranla yoğunluk problemi yaşadığı görülmüştür. Bu da hem mekanik hem de elektriksel özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Endüstriyel anlamda üretilebilirliği BNT-6BT sisteminin KNN-5.2LS sistemine göre daha mümkündür. %1 bor ilavesinin özellikle BNT-6BT sistemde de olumlu katkıları görülmektedir.

Kurşunsuz sistemlerin kurşunlu sistemler gibi toksik olmayışından dolayı cihazlarda kullanımının önemi artmakta ve önü açılmaktadır. Hem katkılı hem katkısız BNT-6BT sisteminin birçok alanda PZT'nin yerini alabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

Bor katkısının KNN bazlı seramiklerde BNT bazlı sisemlere kıyasla özelliklere etkisi kısıtlı görülmüştür. Bor katkı miktarı, bağlayıcı giderme ve sinterleme süreçlerinde ısıtım işlem parametreleri optimize edilerek KNN üzerine yeni ve sistematik çalışmaların yapılması yararlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Akça, E. (2016). Çevre Dostu KNN Ferroelektrik Seramiklerin Yüksek Güç Ultrasonik Uygulamalar İçin Modifikasyonu. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Aksel, E., Jones, J.L. (2010). Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. Review, *Sensors*, **10**: 1935-1954.
- Alkoy, S., Tressler, J.F., Newnham, R.E. (1998). Piezoelectric Sensors and Sensor Materials. *Journal of Electroceramics*, **2**:4, 257-272.
- Barsoum, M.W. (2003). Fundamentals of Ceramics. Institute of Physics Publishing Ltd.
- Berksoy, A. (2011). Bakır Oksit ve Lityum Oksit Katkılı Kurşunsuz Piezoelektrik Potasyum Sodyum Niyobatın Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Boch, P., Niepce, J.C. (2007). Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. ISTE Ltd.
- Callister, W.D., Rethwisch, D.G. (2010). Materials Science and Engineering an Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030-5774.
- Carazo, A.V. (2000). Novel Piezoelectric Transducers for High Voltage Measurements. Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona 29-48.
- Carter, C.B., Norton, M.G. (2007). Ceramic Materials: Science and Engineering. 1. Edition, Springer.
- Chu, B. J., Li, G. R., Jiang, X. P., Chen, D. R. (2000) Piezoelectric Property and Relaxation Phase Transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system. *J . Inorg. Mater.*, **15**:5, 815-821.
- Dayou, J., Man-Sang, C., Dalimin, M.N., Wang, S. (2009). Generating Electricity Using Piezoelectric Material. *Borneo Science*, **24**: 47-51.
- Dharmaraj, N., Kim, C.H., Kim, H.Y. (2005). $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ nanofibres by electrospinning. *Materials Letters*, **59**: 3085–3089.

- Egerton, L., Dillon, D.M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**:9, 438-442.
- Fröhlich, H. (1958). Theory of Dielectrics. *Oxford: Clarendon Press*, **1**:21, 70-78.
- Gautschi, G. (2002). Piezoelectric Sensorics. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Grzybek, D. (2013). Piezoelectric Generators: Materials and Structures. *Pomiary Automatyka Robotyka*, **10**: 123-129.
- Hang, N.M., Jadididan, B., Ashbahian, E., Safari, A. (2008). Lead-Free Piezoelectric Ceramics Transducer in the Donor-Doped $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Solid Solution System. *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **55**:1, 214-224.
- Heywang W., Lubitz, K., Wersing, W. (2008). Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Hiruma, Y., Nagata, H., Takenaka, T. (2009). Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics. *Journal of Applied Physics*, **105**, 084112.
- Holterman, J. (2013). An Introduction to Piezoelectric Materials and Applications. Stichting Applied Piezo P.O. Box 4176 7320 AD Apeldoorn The Netherlands.
- Izyumskaya, N., Alivov, Y., Morkoc, H. (2009). Oxides, Oxides, and More Oxides: High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **34**: 89-179, Taylor& Francis Groups.
- Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H. (1971). Piezoelectric Ceramics. R.A.N. Publishers: Marietta, OH, USA, 317.
- Jones, G.O., Thomas, P.A. (2002). Investigation of The Structure and Phase Transitions in The Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. *Acta Crystallogr, B-Struct. Sci.* **58**: 168-178.
- Kao, K.C. (2004). Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes. Elsevier, Inc..

- Kurt, A.O. (2012). Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme. Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Lin, D., Kwok, K.W., Chan, H.L.W. (2008). Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ lead free ceramics with MnO_2 and CuO doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **461**: 273-278.
- Lin, D., Kwok, K.W., Lam, K.H., Chan, H.L.W. (2007). Structure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $LiSbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics* **101**, 074111.
- López-Juárez, R., González, F., Villafuerte-Castrejón, M.E. (2011). Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. *Ferroelectrics - Material Aspects*, 305-330.
- Mamiya, Y. (2006). Applications of Piezoelectric Actuator. *NEC Technical Journal*, **1**:5, 82-86
- Matthias, B.T., Remeika, J.P. (1951). Dielectric properties of sodium and potassium niobates. *Physical Review*, **82**:5, 727-728.
- Moharana, C. (2009). Synthesis of Low Loss Lead Free Piezoelectric BNT-BT Ceramic. B.Sc. Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India.
- Moulson, A.J., Hebert, J.M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2. Edition, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
- Onay, M. (2011). Sensör ve Aktuatör Uygulamaları İçin Polimer/PZT Kompozitlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Ozgul, M., Kucuk, A. (2016). B_2O_3 doping in $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $0.06BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, **42**: 19128–19132
- Panda, P.K. (2009). Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials. *Journal of Materials Science*, **44**: 5049–5062.

- Preumont, A., Mokrani, B. (2014). Electromagnetic and Piezoelectric Transducers. In: Hagedorn P., Korpeter G.S. Active and Passive Vibration Control of Structures, CISM, Udine, 213-248.
- Priya, S., Nahm S. (2012) Lead-Free Piezoelectrics. Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA.
- Qin, Q.H. (2013). Advanced Mechanics of Piezoelectricity. Higher Education Press, Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Reichmann, K., Feteira, A., Li, M. (2015). Review : Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators. *Materials*, **8**: 8467-8495.
- Richerson, R.W. (1990) Introduction to Modern Ceramics, Lesson 6. ASM International.
- Saxena, K. (2010). Synthesis and Characterisation of Lead Free Piezoelectric BNT-BT Ceramics. Thesis at the National Institute of Technology, Rourkela, p.12.
- Setter, N., Waser, R. (2000). Electroceramic Materials. *Acta Materialia*, **48**: 151-178.
- Shirane, G., Danner, H., Pavlovic, A., Pepinsky, R. (1954). Phase transitions in ferroelectric KNbO_3 . *Physical Review*, **93**:4, 672–673.
- Smolenski, 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., Jezowski, A., Poprawski, R. (1998). Low-temperature Thermal and Dielectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **169**: 209-215.
- Suchanicz, J., 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.
- Sun, B. (2015). Smart Materials and Structures. Cape Peninsula University of Technology, Cape Town, South Africa.
- Tareev, B. (1979). Physics of Dielectric Materials. Moscow: Mir Publishers, 67-95, 140-156.

- Tekdaş, A.S. (2011). Kurşun Esaslı ve Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Fiberlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Tıkız, S. (2010). Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Kullanım Güvenilirliğinin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Uchino, K. (2010). *Ferroelectric Devices*. Taylor & Francis Group, 2. Edition, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742.
- Uchino, K. (2010). *Advanced Piezoelectric Materials*. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK.
- Valasek, J. (1921). Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys.Rev.***17**, 475.
- Wang, R., Xie, R., Sekiya, T., Shimojo, Y. (2004). Fabrication and characterization of potassium–sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma sintering method. *Materials Research Bulletin*, **39**: 1709–1715.
- Xu, C., Lin, D., Kwok, K.W. (2008). Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*, **10**: 934-940
- Yıldırım, G. (2008). $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Sisteminin ZnO İlavesi ile Sinterlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yılmaz, Ş., Demirkıran A.Ş. (2013). Seramik Malzemeler 2. Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Zhang, S., Xia, R., Shrout, T.R. (2006). Piezoelectric properties in perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.052LiSbO_3 lead-free ceramics. *Journal of Applied Physics*, **100**, 104108.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mahmud Cemaleddin YALÇIN
Doğum Yeri ve Tarihi : Adapazarı / 19.10.1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0535 666 35 83 / mcyalcin_54@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi, (2005-2009)
Lisans : Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2009-2013)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (2014-2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (Kısmi Zamanlı Öğrenci) (2015-2016)

Yayınları (SCI ve diğer) : Başpınar M.S., Akgöl S., Yalçın M.C. (2015). Porous Refractory Insulation from Diatomite and Pyrogenic Silica Via Resin Bonding. International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 478-481.

Özgül M., Yalçın M.C. (2016). Optimization of Sintering Conditions in B^{3+} -Doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. Advanced and Functional Material Technologies 2nd International Conference.