



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PMN-PT-PMS [Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃-
Pb(Mn,Sb)O₃] PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERİNDE UYGUN SİNERLEME
REJİMİNİN BELİRLENMESİ**

Osman DÜZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı**

**Nisan-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Osman DÜZEN tarafından hazırlanan “PMN-PT-PMS [Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃-Pb(Mn,Sb)O₃] Piezoelektrik Seramiklerinde Uygun Sinterleme Rejiminin Belirlenmesi” adlı tez çalışması 27/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Yrd.Doç.Dr. Aydın RÜŞEN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

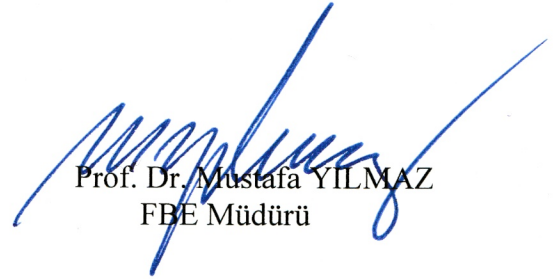
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Osman DÜZEN

Tarih: 27/04/2017



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PMN-PT-PMS [$\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_3$] PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİNDE UYGUN SİNERLEME REJİMİNİN BELİRLENMESİ

Osman DÜZEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

2017, 56 Sayfa

Jüri

Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Bu çalışmada, PMS [$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$] ile katkılanmış PMN-PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$] üçlü piezoelektrik seramikleri (PMN-PT-PMS), 1100–1250 °C aralığında farklı sinterleme sıcaklıklarının ve 60-150 dk. aralığında farklı sinterleme sürelerinin kullanıldığı katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin; kristal fazlar, mikroyapı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Mikroyapı ve kompozisyon analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile, elektriksel karakterizasyon ise indüktans-kapasitans-direnç ölçer (LCR metre), empedans analizörü ve Berlincourt d_{33} -piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ve SEM sonuçları, saf perovskit yapının ve homojen bir mikroyapının elde edilmesinde sinterleme sıcaklığının ve süresinin etkili olduğunu ortaya koymuştur. 1150 °C ve altındaki sinterleme sıcaklıklarında, ayrıca 60 dk. sinterleme süresinde yoğunlaşma yetersiz olmakta ve saf perovskit yapı elde edilememektedir. 1200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve 150 dk. sinterleme süresinde ise kurşun oksit inçüçüculuğu nedeniyle heterojen bir mikroyapı oluşmaktadır.

Uygun sinterleme sıcaklığı ve süresinde elde edilen yüksek yoğunluk ve homojen mikroyapı; PMN-PT-PMS seramiklerinin yüksek piezoelektrik ve dielektrik davranış sergilemesini sağlamaktadır. Deneysel sonuçlar, 1175 °C'de 90 dk. süre ile sinterlenmiş numunelerin optimum elektriksel özellikler ($d_{33}=270$ pC/N, $K^T=4800$, $k_p=0,418$, $\tan \delta=2,5\%$ ve $Q_m=229,7$) sergilediğini göstermiştir. Deneysel sonuçlar, sinterleme sıcaklığı ve süresinin; yoğunlaşmanın ve piezoelektrik özelliklerin iyileşmesinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Ancak seramik numuneler optimum sinterleme koşullarını aşan sıcaklık ve sürelerde sinterlendiğinde, göreceli yoğunluk ve elektriksel özellikler azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik, Ferroelektrik, Piezoelektrik, PMN-PT, PMS

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF OPTIMAL SINTERING REGIME FOR PMN-PT-PMS [Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃-Pb(Mn,Sb)O₃] PIEZOELECTRIC CERAMICS

Osman DUZEN

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM

2017, 56 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM

Asst. Prof. Dr. Aydın RUSEN

Asst. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM

In this study, pseudo-ternary piezoelectric ceramics of PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] composition modified with PMS [Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃] were produced by solid-state sintering method using different temperatures in a range of 1100-1250 °C and different sintering times in a range of 60-150 min. Effect of sintering temperature and time on the crystal phases, microstructure and electrical properties were systematically investigated. Microstructural and compositional analyses have been carried out using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Besides, electrical characterization was performed using an inductance-capacitance-resistance (LCR) meter, impedance analyzer and a Berlincourt d₃₃-piezometer. XRD and SEM results indicated that the sintering temperature and time was effective on the formation of a homogeneous microstructure and a pure perovskite structure. Densification during sintering could not be completed and pure perovskite structure was not obtained at 1150 °C and lower sintering temperatures, and 60 min. of soaking. Furthermore, sintering at temperatures higher than 1200 °C, or soaking for 150 min. resulted in heterogeneous microstructure.

The high dielectric and piezoelectric response of PMN-PT-PMS ceramics is considered to be a result of their high densities and homogeneous microstructure obtained via proper sintering condition. The results showed that the ceramic samples sintered at 1175 °C for 90 min. possessed the optimum properties (d₃₃=270 pC/N, K^T=4800, k_p=0.418, tan δ=2.5%, Q_m=229.7). Experimental results revealed that the sintering temperature and time were effective on the enhancement of densification and piezoelectric properties. However, relative density values and electrical properties decrease as the sintering temperature and time exceeds the optimum sintering condition (1175 °C for 90 min).

Keywords: Dielectric, Ferroelectric, Piezoelectric, PMN-PT, PMS

TEŞEKKÜR

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

Bilgi ve birikimlerini paylaşmaktan kaçınmayan bölümümüz öğretim üyesi Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a ve desteklerinden dolayı Araş. Gör. İsmail Cihan KAYA ile Araş. Gör. Gökhan ARICI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan kıymetli arkadaşlarım Hurşit Safa AYDIN ve Fatih DEMİRCİOĞLU'na teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca Selçuk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü teknisyeni Ali ÖZDOĞAN'a yardım ve önerilerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tez savunma sınavımda jüri üyesi olarak bulunan Yrd.Doç.Dr.Aydın RÜŞEN ve Yrd.Doç.Dr.Mehmet YILDIRIM'a tez çalışmamı değerlendirmede zaman ayırdıkları için teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Avniye DÜZEN ve babam Mustafa DÜZEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Osman DÜZEN
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Dielektrik Özellikler	3
2.1.1. Bağlı dielektrik sabiti (K^T)	4
2.1.1.1. Dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$)	5
2.2. Piezoelektrik Özellik	5
2.2.1. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k)	8
2.2.2. Mekanik kalite faktörü (Q_m)	9
2.2.3. Piezoelektrik yük katsayısı (d)	11
2.3. Ferroelektrik Özellik	11
2.4. Perovskit Yapı	14
2.5. PMN-PT Katı Çözelti Sistemleri	15
2.6. PMN-PT'nin Dielektrik ve Piezoelektrik Özellikleri	18
2.7. Piroklor Problemi	19
2.8. PMN-PT Sistemlerinde Dopant Etkisi	22
2.8.1. PMN-PT sistemlerine PMS katkıları	23
2.9. Sinterleme Süresi ve Sıcaklığının Etkisi	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Kullanılan Hammaddeler	26
3.2. Seramik Numunelerin Üretimi	26
3.3. Karakterizasyon	28
3.3.1. Yoğunluk ölçümleri	28
3.3.2. XRD analizleri	29
3.3.3. SEM analizleri	29
3.3.4. Elektriksel karakterizasyon	29
3.3.4.1. K^T - $\tan \delta$ ölçümleri	30
3.3.4.2. k_p - Q_m - d_{33} ölçümleri	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Yoğunluğa Etkisi	32
4.2. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Faz Yapısına Etkisi	33
4.3. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Mikroyapıya Etkisi	35
4.4. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Elektriksel Özelliklere Etkisi	37
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40

KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Numunenin yüzey alanı (m^2)
C	:Kapasitans (F)
d	:Piezoelektrik yük/gerinim katsayısı (pC/N)
E_c	:Zorlayıcı elektrik alan (V/m)
f_a	:Anti-rezonans frekansı (Hz)
f_r	:Rezonans frekansı (Hz)
k	:Elektromekanik bağlaşma faktörü
k_p	:Elektromekanik düzlemsel bağlaşma faktörü
K^T	:Bağıl dielektrik sabiti
m_a	:Askıdaki ağırlık (kg)
m_l	:Islak ağırlık (kg)
m_k	:Kuru ağırlık (kg)
P_r	:Kalıcı polarizasyon
Q_m	:Mekanik kalite faktörü
$\tan \delta$ (D)	:Dielektrik kayıp faktörü
T_c	:Curie sıcaklığı ($^{\circ}C$)
Z	:Rezonanstaki empedans (Ω)
ϵ	:Malzeme geçirgenliği (F/m)
ϵ_0	:Vakumun geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
Q_{deneysel}	:Deneysel yoğunluk (gr/cm^3)
$\rho_{\text{görelî}}$	:Görelî yoğunluk (%)
ρ_{ksilen}	:Ksilen yoğunluğu ($0,88$ gr/cm^3)

Kısaltmalar

ABO ₃	:Perovskit kristal kafes yapısı
BT	:Baryum titanat
CaTiO ₃	:Kalsiyum titanat
DLS	:Dinamik ışık saçılımı
MFS	:Morfotropik faz sınırı
MgO	:Magnezyum oksit
PMN	:Kurşun magnezyum niyobat
PMN-PT	:Kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat
PMS	:Kurşun mangan antimonat
PT	:Kurşun titanat
PVA	:Polivinil alkol ($M_a=6000$)
PZT	:Kurşun zirkonat titanat
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
SiC	:Silisyum karbür
XRD	:X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Elektroseramiklerin bir alt grubu olan piezoelektrik seramikler, mekanik etkileri elektriksel sinyallere, elektriksel etkileri de şekil değişimi gibi mekanik tepkiye dönüştürebilen (piezoelektrik etki) malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı elektromekanik cihazların üretiminde tercih edilirler Jaffe B. (1971).

Piezoelektrik seramikler, mekanik enerji/elektrik enerji dönüşümü yapan malzemelerdir. Bu dönüşümün verimliliğin ölçümü elektromekanik bağlaşma faktörü (k) olarak tanımlanır. Piezoelektriklerde k değeri genellikle 0,7 değerinden küçüktür ve ulaşabileceği en yüksek değer 1 olabilir. Piezoelektriklerin en karakteristik özelliği ise piezoelektrik gerinim (ya da yük) sabitidir (d). Piezoelektrik gerinim sabiti, seramiğe uygulanan birim elektrik alan değerine karşılık oluşan mekanik gerinimdir. Hareketli ve titreşim yapan cihazlarda kullanılan piezoelektrikler için yüksek d değerleri istenir.

Piezoseramiklerin yüksek performans uygulamalarında sahip olmaları beklenen en önemli özelliklerden bir diğeri ise mekanik kalite faktörüdür (Q_m). Q_m parametresi, elektrik alan altında titreşim hareketi yapan bir piezoseramikteki iç sürtünmelerin tersi olarak tanımlanır. Düşük bir Q_m değeri, seramiğin performansında yorulma ve piezoelektrik özelliklerde zamanla azalmayı ifade eder. Bu nedenle tekrar eden hareketlerde kullanılan bir piezoseramikte yüksek Q_m değeri istenir (Kalem, 2011).

Piezoelektrik seramikler; baryum titanat (BT), kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun niyobat (PN), sodyum potasyum niyobat (KNN), kurşun magnezyum niyobat (PMN), kurşun titanat (Gupta ve Kulkarni), vb. gibi çeşitli kompozisyon ve katı çözeltilerle formüle edilmişlerdir.

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) seramik malzemeleri, yüksek dielektrik sabiti (K^T) ve yüksek elektromekanik bağlaşma faktörü (k) gibi özelliklere sahip olmasından dolayı, su altı ses algılayıcı sonarlar, güvenlik alarmları, ultrasonik jeneratörler, konum algılayıcılar, tıbbi görüntüleyiciler, mikro ölçülerdeki motorlar ve titreştiricileri içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir (Choi ve ark., 1989).

PMN-PT seramikleri, optimum elektriksel özelliklerine PMN/PT oranının yaklaşık 0,325 olduğu morfotropik faz sınırında (MFS) ulaşırlar. MFS, PMN (rombohedral) ve PT (tetragonal) fazları arasındaki sınırdır ve kompozisyonu sıcaklıktan neredeyse bağımsızdır. Yüksek dielektrik ve piezoelektrik parametrelere ve düşük zorlayıcı elektrik alanına (E_c) sahip olan, morfotropik faz sınırına yakın kompozisyonlara sahip PMN-PT seramikleri, bu özellikleri sebebiyle yumuşak karakterli (düşük Q_m , yüksek d ve k) olduğundan dolayı yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılamaz. Bu malzemeler, yüksek performans uygulamaları için sert karakterli (yüksek Q_m , düşük d ve k) özelliklere sahip olmalıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda, PMN-PT piezoelektrik malzemelerine yapılan $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS) katkısıyla, bu malzemelerin elektriksel ve elektromekanik özelliklerinin geliştirildiği belirlenmiştir (Lee ve ark., 2008).

Yakın geçmişte yapılan bir çalışmada ise çok kristalli $(1-y)[(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-(x)(PbTiO_3)] - (y)[Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3]$ ($x=0,30-0,39$ ve $y=0-0,10$) piezoelektrik seramiklerinde PMS katkısının; yoğunluk, mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik parametreler gibi yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir (Aydın, 2016). Çalışma sonucunda, $x=0,33$ ve $y=0,06$ kompozisyonuna sahip PMN-PT-PMS seramiğinin, optimum elektriksel özellikleri ($d_{33}=255$ pC/N, $K^T=4652$, $k_p=0,422$, $Q_m=210$, $\tan\delta=\%2,6$ ve $T_C=146$ °C) sergilediği belirlenmiştir. Bu kompozisyon, saf 67PMN-33PT kompozisyonunun sahip olduğu $Q_m \approx 60$ değerine kıyasla çok daha sert karakterli özellik sergilemektedir. Ancak, söz konusu PMN-PT-PMS seramik numuneler tek bir sinterleme rejimi (1200 °C'de 2 saat) kullanılarak üretilmiştir.

Katı hal sinterleme süreci ile üretilen seramiklerde, sinterleme sıcaklığı ve süresinin yoğunluk ve tane boyutu gibi parametreler üstünde etkili olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde, PMN-PT seramiklerinin elektriksel özellikleri üzerinde, PMS ile katkılama işlemi haricinde, sinterleme rejimi de etkili olabilir. Bu tez çalışmasında, çok kristalli $(0,94)[(0,67)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-(0,33)(PbTiO_3)]-(0,06)[Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3]$ piezoelektrik seramiklerinde, geleneksel toz metalurjisi üretim yöntemleri ile farklı sıcaklıklar (1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C) ve süreler (60 dk, 90 dk, 120 dk, 150 dk) kullanılarak optimum fiziksel özellikler, faz yapısı, mikroyapı ve elektriksel özelliklerin sergilendiği sinterleme rejiminin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Birbirine kimyasal olarak birinci dereceden iyonik ve/veya kovalent bağlı metal ve ametal (metal olmayan) elementlerden oluşan inorganik malzemeler seramik malzeme olarak tanımlanmıştır. Özellikleri atomlar arası bağ yapısına göre değişkenlik gösteren seramik malzemeler, genellikle düşük tokluk ve süneklikte olup sert ve kırılgandır. Bu malzemeler iletim elektronlarına sahip olmadıklarından dolayı elektriksel ve termal olarak yalıtkandır. Kimyasal olarak kararlı ve ergime sıcaklıklarının yüksek olmasının sebebi, seramik malzemelerin atomlar arası bağlarının güçlü olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı seramik malzemeler, çoğu mühendislik uygulamasının vazgeçilmez bileşenleri olmuşlardır (Smith, 1996).

Seramik malzemeler, geleneksel seramikler ve ileri seramikler olmak üzere iki gruba ayrılır. Geleneksel seramikler binlerce yıldan beri kullanılırken ileri seramikler, gelişen teknoloji gereksinimlerini karşılamak amacıyla özellikle son yüzyılda gelişme göstermiştir. Üstün mekanik, elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinin yanı sıra yüksek korozyon/oksidasyon direncine sahip olan ileri seramikler, elektronik seramik malzeme olarak ileri teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılır (Carter C. B., 2007).

İleri seramik malzemelerin bir alt grubu olan elektroseramikler, 20. yüzyıldan itibaren dielektrik sabiti yüksek materyallerin (baryum titanat gibi) keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulama için kullanılmaya başlanmıştır. Elektroseramik malzemelere dâhil olan piezoelektrik seramikler ise sahip oldukları farklı fonksiyonel özellikleri sayesinde sualtı görüntüleme, haberleşme ve medikal görüntüleme cihazları gibi önem arz eden birçok uygulamada tercih edilmektedirler (Carter C. B., 2007).

2.1. Dielektrik Özellikler

Seramik ve polimer malzemelerde görülüp metallerde görülmeyen dielektrik olgusu, hem elektriksel yalıtkanlığın hem de kutuplanma (polarizasyon) özelliğinin bir arada bulunması ile ortaya çıkar. Seramiklerin artı ve eksi yüklü iyonları malzeme

içerisinde sınırlı hareket kabiliyetine sahiptir. Ancak belirli bir enerjiye sahip olduklarında kendi eylemsizliklerinin üstesinden gelip hareket kabiliyetlerini arttırabilirler. Bu şekilde bağıl hareketlere sahip olan, elektriği iletmeyen ve elektrostatik alanlardan etkilenen malzemeler dielektrik malzemeler olarak adlandırılırlar (Chen ve ark., 2001; Carter C. B., 2007). Dipollerin elektrik alan altında bırakılarak, bu elektrik alana paralel olarak yönelmelerine ise kutuplanma denir. Dielektrikler aynı zamanda bu şekilde kutuplanabilen malzemelerdir. Belirli bir hacme sahip dielektrik malzemenin elektrik alan altında, yüzeyinde biriken yükler ölçülebilir (Moulson, 2003).

Elektronik devrelerde kapasitif eleman olarak kullanılan piezoelektrik seramik malzemeler, dielektrik özellikleriyle dikkat çeker. Bu tür uygulamalarda malzemenin uygun olup olmadığını tespit etmek için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü gibi dielektrik özellikler oldukça önem arz eder.

2.1.1. Bağıl dielektrik sabiti (K^T)

Bir malzemenin elektrik yükü depolayabilme yeteneği kapasitans olarak tanımlanır. Bağıl dielektrik sabiti (K^T) ise, belirli bir gerilim uygulanan elektrotlanmış levhalar arasındaki malzemenin depoladığı yükün, aynı levhalar arasındaki vakumun depoladığı yüke oranıdır (Jaffe B., 1971). Bu kavram, eşitlik (2.1)'de verilmiştir.

$$K^T = \epsilon / \epsilon_0 \quad (2.1)$$

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

ϵ : Malzeme geçirgenliği (F/m)

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

2.1.1.1. Dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$)

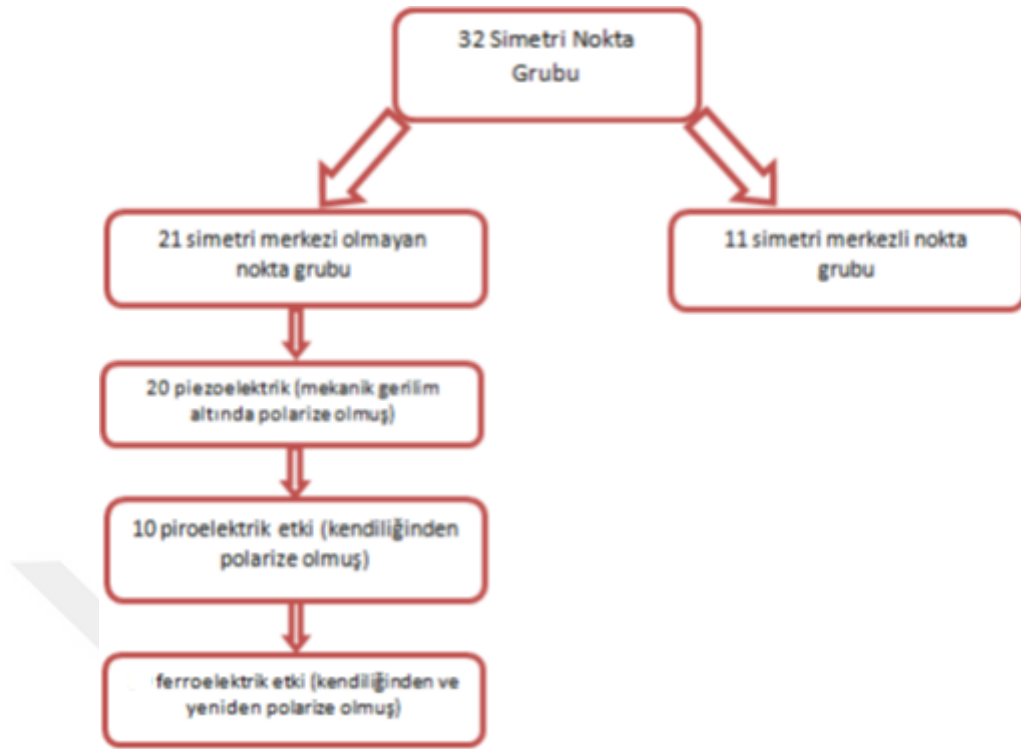
Kayıp faktörü, alternatif akım altındaki bir malzemenin mekanik enerji/elektrik enerjisi dönüşümündeki kayıplar olarak tanımlanır. Alternatif akım altında çalışan bir dielektrik malzemede hem güçlü bir elektriksel sızıntıya hem de dielektrik absorpsiyona bağlı olarak depolanan yük; gerçek ve gerçek dışı bölge bileşenlerinden oluşur. Dielektrik kayıp (D ya da $\tan \delta$) bu gerçek bileşenlerin, sanal bileşenlere oranı olarak ifade edilir (Jaffe B., 1971). Kayıp faktörü genelde % olarak ifade edilir ve elektromekanik uygulamalarda değer olarak % 1-2 civarından daha yüksek kayıpların olmaması istenir.

2.2. Piezoelektrik Özellik

Yunanca kökenli olan “piezo” kelimesi, sıkışma ya da mekanik kuvvete karşılık gelen bir kelimedir. Piezoelektriklik ise, uygulanan bir mekanik kuvvete tepki olarak elektriksel potansiyel oluşturan kuvars, turmalin ve sfalerit gibi malzemelerin 1880 yılında Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından bulunmasıyla keşfedilmiştir (Haertling, 1999).

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

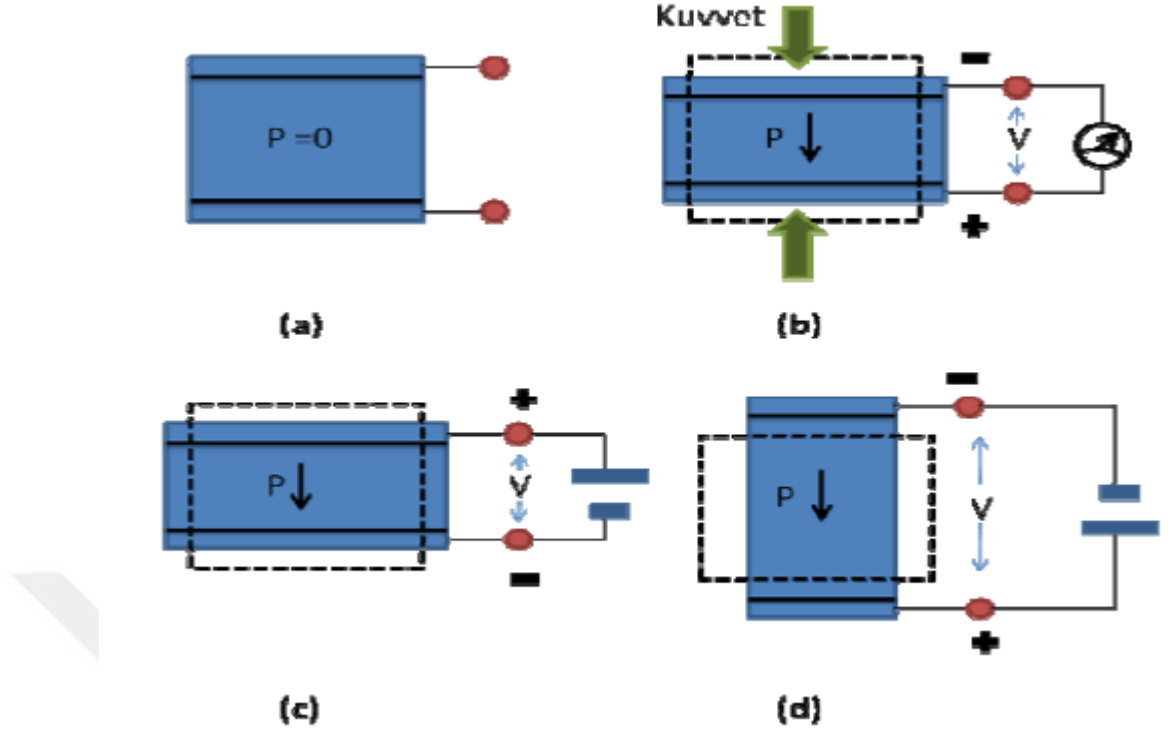
Şekil 2.1’de gösterildiği gibi 32 nokta grubuna ayrılan kristaller, yedi kristal sistemi oluşturmuştur ve bu kristallerden 21 tanesi nokta grubu simetri merkezine sahip değildir. 1 grup diğer simetri gruplarının karışımı olduğundan piezoelektrik özellik sergilemez. Kalan 20 nokta grubunun 10 tanesi mekanik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



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

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

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, kutuplanmış bir malzemede oluşan basma ve çekme gerilimi sayesinde dipol momentlerde oluşan değişim ile yüzeyde yük birikmesi sonucu bir elektriksel potansiyel fark ortaya çıkar. Buna “direk piezoelektrik etki” denir (Şekil 2.2. (b)). Elektriksel alanın kristal boyutlarda, dolayısıyla hacimde bir değişime neden olmasına ise “ters piezoelektrik etki” denir (Şekil 2.2. (c) ve (d)) (Buchanan, 1991).



Şekil 2.2. a) Kutuplanmamış malzeme, (b) Direk piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki; kutuplanma yönüne zıt yönde uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen kısılma, (d) Ters piezoelektrik etki; kutuplanma yönüne uygulanan voltaj ile malzemede meydana gelen uzama (Askeland D. R., 2006)

Düz ve ters piezoelektrik etki aşağıdaki denklemlerle tarif edilebilir:

$$D_i = d_{ijk} \cdot T_{jk} \quad (2.2)$$

$$X_{jk} = d_{ijk} \cdot E_i \quad (2.3)$$

Burada sırasıyla; piezoelektrik malzemeye uygulanan gerilim T_{jk} , elektriksel yönlenme D_i , uygulanan elektrik alan E_i , malzemede oluşan gerinim X_{jk} ve piezoelektrik sabit ise d_{ijk} 'dir. (Eitel ve ark., 2001; Bokov ve Ye, 2002).

Piezoelektrik malzemeler anizotropik davranış sergilediklerinden dolayı maruz kaldıkları mekanik kuvvet ya da elektrostatik alanla ilişkili olarak fiziksel sabitlere sahiptirler. İki alt indisile gösterilen bu sabitler, aynı zamanda malzemenin fiziksel özelliklerinin kanıtıdır. Şekil 2.3'de bir piezoelektrik malzemeye etki eden kuvvet yönleri ve polarizasyon gösterilmiştir. 1, 2 ve 3 numaraları sırasıyla x, y ve z eksenlerini temsil

etmektedir. 3 yönü genellikle kutuplama eksenini olarak alınır. 4, 5 ve 6 numaraları da kayma düzlemlerini gösterir (APC International, 2002).

Bir piezoelektrik malzemenin elektromekanik etkilerini ortaya koyan parametreler; piezoelektrik yük sabitleri (d_{31} ve d_{33}), piezoelektrik voltaj sabitleri (g_{31} ve g_{33}) ve piezoelektrik bağlaşma faktörleri (k_{31} , k_{33} , k_p ve k_t)'dir. Bu parametrelerdeki alt indisler, ölçülen özelliğin yöne bağımlı göstergeleridir. Örneğin; d_{31} , 1 doğrultusunda (kutuplanma yönüne dik) uygulanan birim mekanik gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu elektriksel yönlenmeyi ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanının, 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi ifade eder (Jordan T. L., 2001; APC International, 2002).

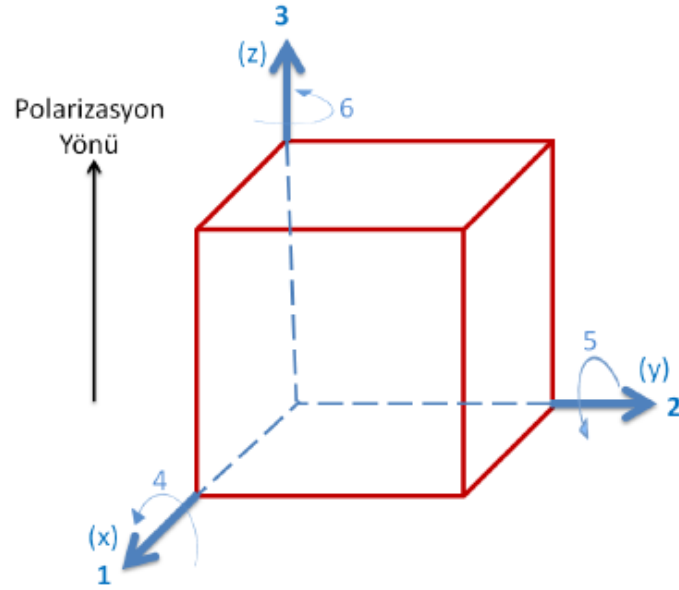
2.2.1. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k)

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

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

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

Şekil 2.3.'deki gibi bir piezoelektrik seramiğin polarizasyon yönüne paralel doğrultuda uygulanan elektrik alanının, 1 ve 2 yönünde radyal titreşimlere sebep olan mekanik etkisi, düzlemsel bağlaşma faktörü (k_p) olarak ifade edilir ve aşağıdaki bağıntı ile formüle edilir (Jordan T. L., 2001). Elektromekanik bağlaşma faktörü değerinin ulaşabileceği en yüksek değer 1'dir. Ancak çoğu çok-kristalli seramik malzemede bu değer en fazla 0,7 mertebesine ulaşabilmektedir.



Şekil 2.3. Kutuplanmış bir piezoelektriğin eksen yönlerinin gösterimi

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

f_r = Rezonans frekansı(Hz)

f_a =Anti-rezonans frekansı(Hz)

2.2.2. Mekanik kalite faktörü (Q_m)

Titreşim altındaki bir piezoelektriğin iç sürtünmelerinin tersi, mekanik kalite faktörü (Q_m) olarak ifade edilir ve aşağıda belirtilen eşitliklerle gösterilir (Jaffe B., 1971; Jordan T. L., 2001).

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

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

f_r =Rezonans frekansı(Hz)

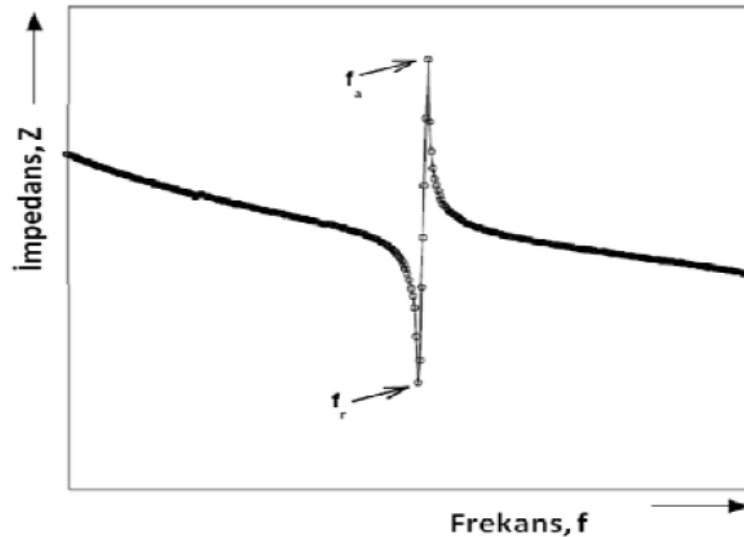
f_a =Anti-rezonans frekansı(Hz)

Z_m =Rezonansdaki empedans(Ω)

C =1 kHz'deki kapasitans(F)

Ferroelektrik kristallerde, aynı yönde yönelmiş dipollerin oluşturduğu bölgeler domain olarak isimlendirilirler. Bir ferroelektrik seramik, domain duvarları olarak adlandırılan ara yüzeyler ile birbirinden ayrılmış birçok domainden meydana gelir. Domain duvarlarının hareketi ne kadar zorsa iç sürtünmeler o kadar fazladır. Hareket halindeki domain duvarlarından kaynaklanan iç sürtünmeler, titreşen bir piezoelektrik malzemede enerji kayıplarına sebep olur. Bu nedenle, domain duvarlarının hareketleri bu kayıpların düzeyini belirler. Q_m iç sürtünmelerle ters orantılı olduğundan, titreşim hareketleri içeren uygulamalarda kullanılan piezoseramikler için yüksek bir Q_m değeri (>1000) istenilen bir özelliktir (Jaffe B., 1971).

Ayrıca, piezoelektrik seramiklerin rezonans özelliklerini ortaya koymak için, frekansa bağlı olarak empedansın ölçülmesi gerekir. Empedans değeri, alternatif akım altındaki elektriksel direnç olarak ifade edilebilir. Şekil 2.4’de empedansın geçtiği maksimum ve minimum noktalar gösterilmiştir. Bu noktalar rezonans ve anti-rezonans frekanslarını belirtmekle birlikte, bu frekans piklerinin keskinliği ne kadar fazlaysa Q_m değeri de o kadar yüksek olmaktadır (Jordan T. L., 2001).



Şekil 2.4. Bir piezoelektriğin rezonans haline karşılık gelen empedans değerleri (Jordan T. L., 2001)

2.2.3. Piezoelektrik yük katsayısı (d)

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

$$d_{ij} = k_{ij} \times \sqrt{\epsilon_0 \times K_i^T \times s_{ij}^E} \quad (2.9)$$

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

k_{ij} =Elektromekanik bağlaşma katsayısı

S_{ij}^E =Malzemedeki elastik uygunluk, (m²/N)

K_i^T =Bağıl dielektrik sabiti

Hareketin sürekli olduğu ve titreşim gerektiren cihazlarda yüksek piezoelektrik yük katsayısı (>300 pC/N) istenilen özelliklerden biridir (Jaffe B., 1971; Jordan T. L., 2001).

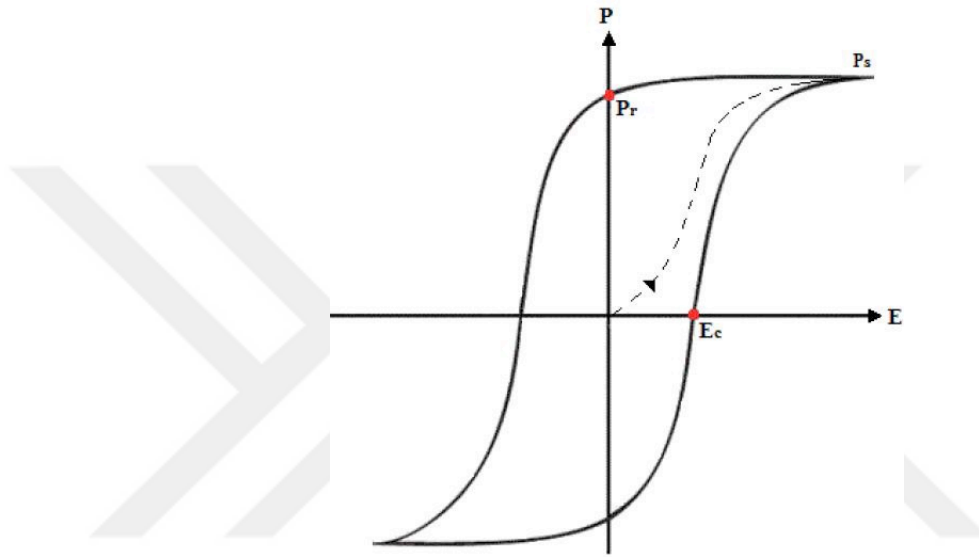
2.3. Ferroelektrik Özellik

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

Ferroelektrik seramiklerin en önemli özelliği, elektrik alana karşı çizilen polarizasyon grafiğinde oluşan histerisiz döngüsüdür ve elektrik alanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olmayan polarizasyon değişimi davranışı şeklinde tanımlanır. Şekil 2.5'de tipik bir histerisiz döngüsü verilmiştir. Kutuplanmamış bir diske başlangıçta uygulanan elektrik alan, kristallerdeki dipolleri yönlendirmeye yetecek kadar bir etki gösterir ve polarizasyon, uygulanan elektrik alanla birlikte lineer olarak artar. Elektrik alan belirli bir değere ulaştıktan sonra dipollerin yönelimi de sabitlenmeye

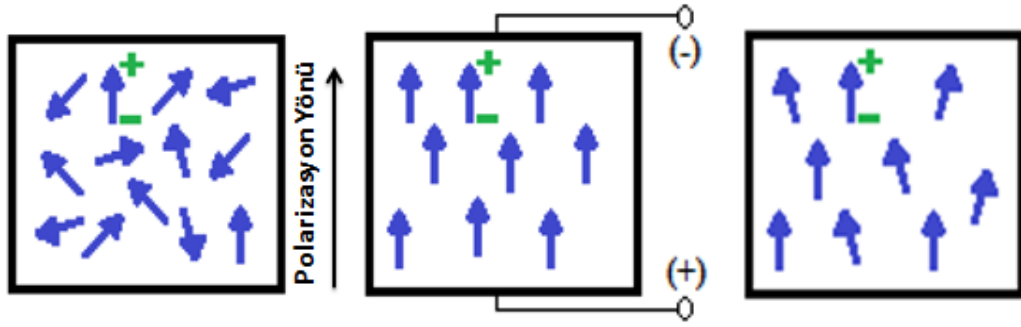
başlayacağından, polarizasyonda azalan bir artış görülür. Daha yüksek bir elektrik alanda da polarizasyon doyma noktasına (P_s) ulaşır.

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



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

Bir piezoelektrik seramik, rastgele yönelmiş piezoelektrik kristallerden meydana gelmiş olarak kabul edilebilir. Bu rastgele yönelme nedeniyle net piezoelektrik aktivite sıfırdır. Seramiğin her yerinde aynı doğrultuda yönelme sağlanana kadar piezoelektriklikten bahsedilemez. Bu durumu aşmak ekstrüzyon ve sıcak dövme gibi özel üretim yöntemleriyle mümkündür. Ayrıca çok daha kolay bir yöntem olan “kutuplama” işlemi yaygın olarak uygulanır. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi birbirine paralel yüzeyleri elektrotlanmış seramik, yüksek bir elektrik alana maruz kaldığı bir kutuplandırma işlemiyle seçilen bir kutup yönünde piezoelektrik hale getirilebilir. Kutuplama, Curie sıcaklığının (T_c) altında gerçekleştirilip, histerisiz döngüsünün yaklaşık dörtte biri kadar bir elektrik alan uygulanmasını içerir. Malzemenin kalıcı polarizasyona ulaşması durumunda kutuplama işlemi sona erdirilir. Ayrıca, kutuplama işleminin ve ferroelektrikliğin bulunması sentetik piezoelektriklerin üretimini de mümkün hale getirmiştir (Buchanan, 1991).



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

Ferroelektriklik, dielektrik özellik gösteren malzemeler için oldukça önemlidir. Normal dielektrikler, elektrik alan altında kutuplandığında ~ 100 dielektrik sabitine sahipken, ferroelektrik özellik gösteren dielektriklerde bu değer $\sim 10^4$ civarındadır. Curie sıcaklığının (T_C) üzerindeki sıcaklıklarda malzemenin ferroelektrik özelliğini kaybedip normal dielektrik davranış sergilemesinden dolayı, T_C 'nin altında ve T_C 'ye yakın sıcaklıklarda en yüksek dielektrik sabiti değerlerine ulaşılır (Kao, 2004).

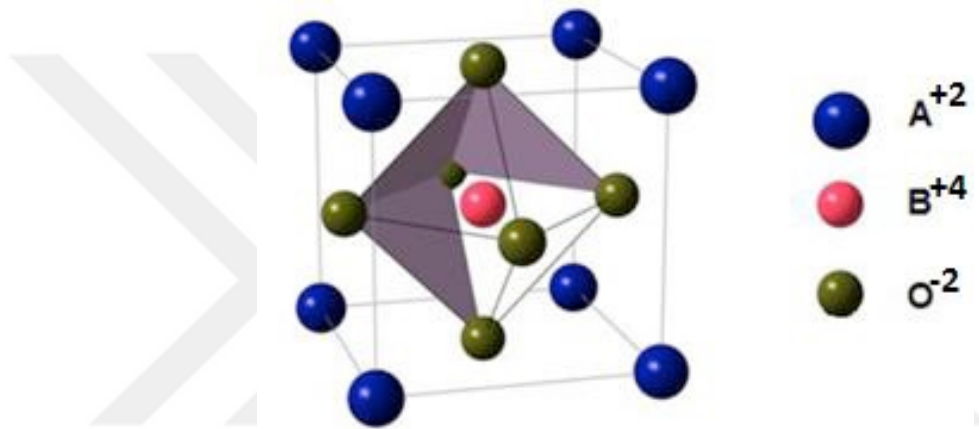
Genel ferroelektrik malzeme gruplarının alt kategorisi olarak verilen dört tip ferroelektrik seramik vardır. Bunlar birim hücre yapılarına göre aşağıdaki gibi gruplandırılmışlardır (Haertling, 1999);

- 1) Oksijen oktahedrasına sahip perovskit yapısı (ABO_3)
- 2) Tungsten bronz yapısı
- 3) Piroklor yapısı
- 4) Bizmut tabakalı yapı

İlk bulunan malzemelerden ABO_3 perovskit yapısına sahip olan ferroelektrik seramikler, uygulamalarda en çok kullanılan ve en yüksek pazar payına sahip gruptur. Baryum titanat ($BaTiO_3$), kurşun zirkonat-titanat (PZT), kurşun titanat-kurşun manganat niyobat (PMN-PT) ve sodyum-potasyum niyobat ($(Na,K)NbO_3$) kompozisyonları, günümüzde dünyada ticari olarak üretilen ferroelektrik malzemelerdir. Diğer bir grup olan tungsten bronz yapısı 1952'de Goodman tarafından kurşun niyobatin (PN, lead niobate) bulunmasıyla keşfedilmiştir (Goodman, 1953).

2.4. Perovskit Yapı

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



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

Yük dengesini korumak için, birim formülde 3 adet O^{2-} anyonunun negatif yük toplamını dengelemek amacıyla, A ve B katyonlarının valans yüklerinin +6’ya eşit olduğu katyon kombinasyonu koşulu yerine getirilmelidir. Bu durum, iki ya da daha fazla iyonun kristalografik olarak eşdeğer yerleştiği konumlarda kompleks perovskit yapının oluşmasına izin verir. Çoğu perovskit yapının ferroelektrik ve piezoelektrik özellik göstermesi, yüksek dielektrik sabitine sahip olması, perovskit yapıyı önemli hale getirir (Carter C. B., 2007).

Perovskit yapıda önemli bir yere sahip olan ferroelektrik malzemeler, uygulamalarda en çok tercih edilen ve en yüksek pazar payına sahip gruptur. Baryum titanat, kurşun zirkonyum-titanat ve kurşun magnezyum titanat-kurşun titanat

kompozisyonları ticari amaçlı olarak yaygın şekilde üretilen ferroelektrik seramiklerdir (Goodman, 1953).

2.5. PMN-PT Katı Çözelti Sistemleri

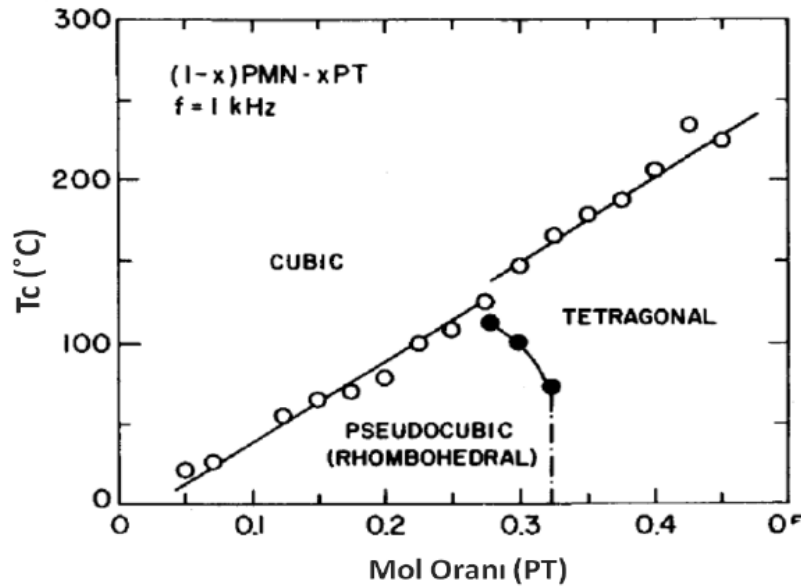
Perovskit kurşun magnezyum niyobat, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, (PMN) ilk olarak 20. yüzyılın ortalarında Sovyet bilim insanları Bokov ve Mylnikova (1960) tarafından sentezlenmiş ve dielektrik özellikleri geniş çapta incelenmeye başlanmıştır. Bu seramiklerin oda sıcaklığının hemen altında en yüksek dielektrik sabiti değerlerini göstermesi en dikkat çeken özelliğidir (Bokov, 1960).

Son dönemlerde PMN ve PMN esaslı malzemelerde elektro sınırlayıcı gerinim uygulamaları büyük ilgi görmektedir. PMN esaslı seramiklerden üretilen elektro sınırlayıcı gerinimlerin, BaTiO_3 esaslı seramiklerin gerinimlerinden daha geniş bir büyüklüğe sahip olduğu, hatta PZT seramiklerinin piezoelektrik gerinimlerinden de birkaç kat büyük olduğu bildirilmiştir. PMN sadece elektro sınırlayıcı cihazlar için önemli bir malzeme olmayıp, aynı zamanda yüksek dielektrik sabiti gerektiren uygulamalar için de umut kaynağı olmuştur (Swartz, 1984).

Dielektrik sabiti ve elektro sınırlayıcı katsayısı gibi bazı elektromekanik özellikler, katkı maddeleriyle daha iyi hale getirilebilmektedir. PMN'ye BaTiO_3 , PbTiO_3 ya da SrTiO_3 eklenmesiyle çok tabakalı kapasitörler ve elektro sınırlayıcı eyleyici uygulamaları için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. PMN-PT ve PMN-PZ tipi seramikler, PbTiO_3 veya PbZrO_3 ile birlikte $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 'ün katı çözeltileri halinde üretilmektedir (Pilgrim ve ark., 1992).

Düşük sinterleme sıcaklıklarına ($<1000^\circ\text{C}$) ve Curie (faz değişimi) sıcaklığında yüksek dielektrik özelliğe sahip relaksör $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), iyi voltaj kararlılığı gösteren bir ferroelektrik malzemedir. Ancak bu malzemenin -15°C gibi düşük Curie sıcaklığına sahip olması kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Swartz ve Shrout, 1982). Normal ferroelektrik özelliğe sahip ve Curie sıcaklığı yüksek (490°C) PbTiO_3 (Gupta ve Kulkarni) ilavesi ile PMN'nin faz değişim sıcaklığı daha yüksek değerlere ulaşmakta ve böylelikle kullanım alanları artmaktadır.

PMN'ye PT ilavesiyle sadece çalışma sıcaklığı aralığı artmaz, aynı zamanda dielektrik özellikleri de artış gösterir (Shrout ve Fielding, 1990). Morfotropik faz sınırında PMN-PT'nin Curie sıcaklığı 160°C olarak belirtilmiştir (Jaffe B., 1971; Taşpınar, 1997). Şekil 2.8'deki faz diyagramında gösterildiği üzere $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ çözeltisi oda sıcaklığında yaklaşık $x=0,325$ değerinde rombohedral ve tetragonal fazları birbirinden ayıran bir morfotropik faz sınırı (MFS) oluşturmaktadır. Bu sınıra yakın kompozisyonlara sahip malzeme; optimum dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler sergiler. Örneğin, $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x=0,32-0,33$) kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki serbest dielektrik sabiti (K^T) ≈ 3700 , dielektrik kaybı ($\tan \delta$) $\approx \%2$, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) $= 590-640$ pC/N ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısının (k_p) $= \%61-\%62$ olduğu ortaya koyulmuştur (Kelly ve ark., 1997). Özellikle d_{33} ve K^T değerleri, piezoelektrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan PZT seramiğinden çok daha yüksektir (Colla ve ark., 1998; Haertling, 1999).

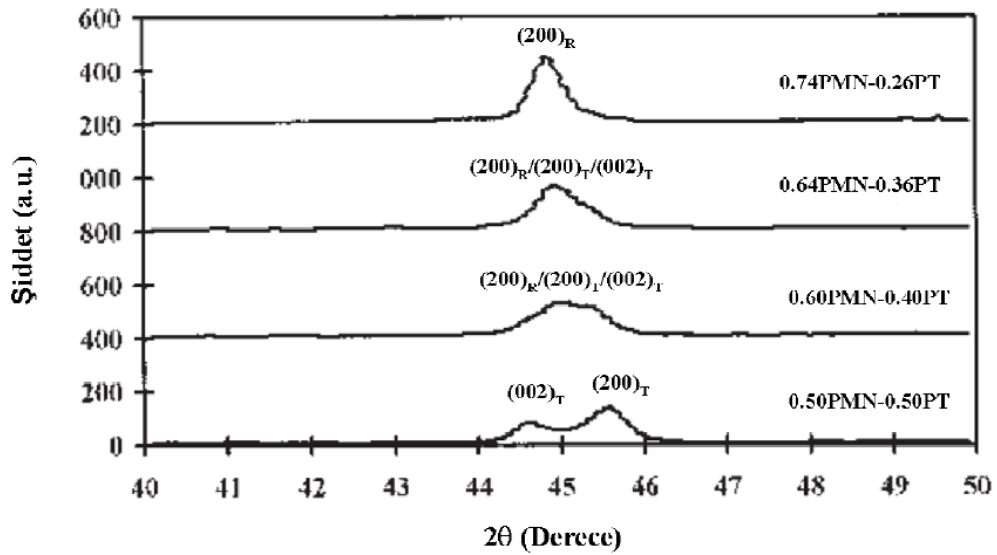


Şekil 2.8. PMN-PT sistemine ait faz diyagramı (Choi ve ark., 1989)

MFS bölgesindeki $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 'ye ait ve x miktarları değişen 4 farklı kompozisyonun, (200) pikine ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 2.9'da verilmiştir. X-ışınları analizleri de bu faz sınırı bölgesinin varlığını ortaya koymaktadır. Rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunduğu MFS bölgesinde, rombohedralden tetragonal

faza geçiş, PT miktarındaki artışla gözlenmiştir. Bu faz geçişi boyunca bir arada bulunan fazlar, $x=0,26$ değerinde sadece rombohedral faza ait tek pik olarak bölgede bulunur. PT miktarı, $x=0,50$ civarına gelene kadar her iki faz birlikte bulunurken, $x=0,50$ değerinde (002) ve (200) pikleri yalnızca tetragonal fazın varlığını gösterir. MFS kompozisyonu yakınlarında bulunan kompozisyonlar için dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin anormal bir şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir (Kelly ve ark., 1997).

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



Şekil 2.9. MFS bölgesindeki $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ye ait 4 farklı kompozisyonun X-ışınları kırınım desenleri (Kelly ve ark., 1997)

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

2.6. PMN-PT'nin Dielektrik ve Piezoelektrik Özellikleri

Gelecek vadeden PMN-PT sistemi $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$, Çizelge 2.1'de verilen özellikleriyle PZT seramiklerine göre daha üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergilemektedir. PMN-PT seramiklerinin önemli özellikleri; düşük Q_m değerinden kaynaklanan küçük histerisiz döngülerine, yüksek piezoelektrik katsayısı ve dielektrik sabitine sahip olmasıdır (Jaffe B., 1971; Taşpınar, 1997; Çağatay, 2000).

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

Seramik Kompozisyon	d_{33}^*	k_p	K^T	Q_m
BaTiO₃	120	0,28	1500	500
PZT4*	292	0,55	1300	500
PZT5*	384	0,58	1700	75
PMN-PT	400-815	0,55-0,62	3000-12000	30-100

* $d_{33}(\text{pC/N})$

*PZT4($\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$)

*PZT5($\text{Pb}_{0,988}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,976}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$)

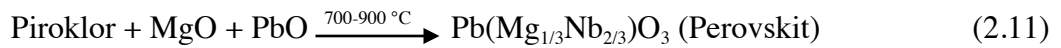
Geçmiş yıllarda dielektrik ve piezoelektrik özellikleri geliştirmek amacıyla PMN-PT sisteminde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Wu ve ark.'nın çalışmasında, $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$, (PMN-PT-LMN) üçlü sisteminde rombohedral ve tetragonal fazları ayıran morfortropik faz sınırı etrafındaki kompozisyonlara sahip seramiklerin yapısal gelişimi ve ferroelektrik karakteristikleri, molce %0-5 aralığındaki rombohedral yapıda kompleks perovskit Lantanyum Magnezyum Niyobat (LMN) içeriğiyle incelenmiştir. LMN, PMN ve PT ile katı çözelti oluşturur. LMN katkıları, perovksit yapının B konumlarındaki Mg^{+2} ve Nb^{+5} iyonlarının dizilişini iyileştirmek ve A konumlarındaki La^{+3} iyonu tarafından oluşturulan yüksek elektrostatik alan oluşturmak için yapıya ilave edilmiştir (Wu ve ark., 1995).

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

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

2.7. Piroklor Problemi

Diğer ferroelektrik seramiklerin aksine, kurşun ve niyobyumu bir arada içeren PMN-PT gibi kompozisyonlar, geleneksel oksit hammadde karışımının kalsinasyonu ile perovskit yapıda kolaylıkla elde edilemez. (Inada, 1977). PMN üretimi için kullanılan kalsinasyon işlemi esnasında gerçekleşen ve literatürde belirtilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Bouquin ve ark., 1991):



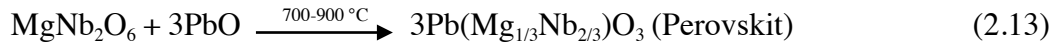
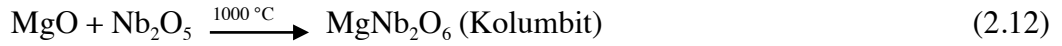
Gerçekleşen bu reaksiyonlardan 2.10 no.lu reaksiyon, tam olarak denk olmadığı için istenmeyen piroklor fazı, perovskit fazına tamamıyla dönüşmemektedir (Taşpınar, 1997). Perovskit fazda Pb/Nb oranı 1.5 iken, piroklor fazda bu oran genellikle 1.5'tan daha azdır. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün, perovskit ve piroklor fazlarının bir karışımıdır. Oldukça düşük Curie sıcaklığı ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) ve düşük dielektrik sabitine sahip olan piroklor fazı, içerisinde bulunduğu bütün ferroelektrik seramiklerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Bouquin ve ark., 1991).

$\text{Pb}_x\text{Nb}_y\text{Mg}_z\text{O}_t$ genel ifadesiyle gösterilen piroklor fazı, birbirinden farklı birçok kimyasal kompozisyona sahiptir. Bugüne kadar rapor edilen kompozisyonlardan bazıları;

$Pb_5Nb_4O_{15}$, $Pb_3Nb_2O_8$ (Bouquin ve ark., 1991), $Pb_3Nb_4O_{13}$, $Pb_2Nb_2O_7$ (Inada, 1977), $Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}$ (Shrout ve Swartz, 1983), $Pb_{1.86}Nb_{1.76}Mg_{0.24}O_6$ (Wakiya ve ark., 1993), $Pb_{(3+3x/2)/2}(Mg_xNb_{2-x})O_{0.65}$ ($0 < x < 0,5$) (Wakiya ve ark., 1994) ve $Pb_{2-x}(Mg_{0.286}Nb_{1.714})O_{6.571-x}$ ($0 < x < 0,286$)'dır (Guha, 1999). Piroklor fazının temelde PbO ve Nb_2O_5 oksitlerinden oluşması ve ayrıca az bir miktar MgO da ihtiva etmesi, bu kimyasal formüllerin ortak özelliğidir. Perovskit fazda Pb/Nb oranı 1,5 iken, piroklor fazda bu oran 1,5'dan daha az ya da tam bu değerdedir. Bu sebeple, piroklordan perovskite dönüşüm reaksiyonu (reaksiyon 2.11); MgO 'nun ve bir miktar PbO 'nun, piroklor latisine difüzyon işlemi olarak tanımlanabilir. Bu üç oksit içinde ergime sıcaklığı en düşük olan (~ 888 °C) PbO 'nun, piroklor latisindeki difüzyon hızının da en yüksek olması beklenir (Weast, 1979-1980). Bundan dolayı, reaksiyon hızını belirleyen asıl faktör düşük difüzyon hızına sahip olan MgO 'dur. PMN-PT sisteminde reaksiyona giren bileşenlerin homojenliğindeki artış, bu bileşenler arasındaki difüzyon ve reaksiyon hızında da artış sağlar. Bu durum göz önüne alınarak, MgO 'nun oksit karışımındaki homojen dağılımı ve parçacık boyutunun küçültülmesinin, perovskit faz oluşumuna olumlu etki ettiği belirlenmiştir (Taşpınar, 1997).

Yukarıdaki çalışmalar referans alındığında, piroklor ihtiva etmeyen PMN-PT seramik tozlarının elde edilebilmesi için reaksiyona giren oksit tozlarının, özellikle MgO homojenliğinin artırılması oldukça önemlidir. Ayrıca perovskite oranla piroklorun daha düşük yoğunluğa sahip olması ve piroklorun içerdiği kurşun bakımından zengin olmaması sonucu, sinterlenen numunenin yüzeyinde birikmesine yol açar. Bu sebepten dolayı sinterleme işleminden sonra numunelerin yüzeylerine uygulanan bir miktar zımparalama işlemi, piroklor fazı mümkün olduğunca düşük seviyelere indirilebilir (Gupta ve Kulkarni, 1995; Costa ve ark., 2001).

Şu ana kadar geliştirilen birçok yöntem, bu prensibe dayanarak piroklor fazının oluşumunu engellemeyi amaçlamıştır. Bu yöntemler temelde: (1) iki adımlı kalsinasyon yöntemi ve (2) tek adımlı kalsinasyon yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Swartz ve Shrout, iki adımlı kalsinasyon prosesinden oluşan Kolumbit yöntemini geliştirerek piroklor fazının oluşumunu engellemeyi başaran ilk bilim insanları olmuşlardır (Swartz ve Shrout, 1982);



İlk kalsinasyon adımında (reaksiyon 2.12), Nb_2O_5 ve MgO karışımı 1000°C civarlarında ısıtılarak Kolumbit fazının oluşması sağlanır. İkinci kalsinasyon adımında ise MgNb_2O_6 , PbO ile karıştırılır ve ısıtılarak reaksiyona sokulur. Böylece Nb_2O_5 ve MgO , önceden reaksiyona sokularak atomik seviyede karışmış olmaları sağlanır. PbO nispeten daha kolay difüze olduğundan dolayı, reaksiyon 2.13 daha düşük sıcaklıkta tamamlanır. Ayrıca PbO ve Nb_2O_5 taneciklerinin direk teması engellenmiş ve bu sayede piroklor oluşumunun önüne geçilmiş olur.

Bugüne kadar geliştirilmiş diğer yöntemler ise tek adımlı kalsinasyon başlığı altına girmektedir. Bunlar; sol-jel, solüsyon esaslı prosesler, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ karıştırma, birlikte çöktürme yöntemleri, mekanokimyasal pulverizasyon ve termal sprey yöntemleridir. Bu yöntemler; ya yüksek enerjili öğütme metodu kullanarak ya da toz karakteristiklerini optimize ederek reaksiyona giren bileşenlerin reaktivitelerinin artırılması prensibine dayanmaktadır. Söz konusu toz karakteristikleri; parçacık boyutu, spesifik yüzey alanı ve başlangıç hammaddelerinin reaktivitesi gibi özellikleri kapsamaktadır.

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

Bu yöntemlerin dışında, sitokiyometrik miktardan daha fazla MgO kullanımının da piroklor oluşumunun engellemesinde olumlu bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir (Swartz, 1984; Bouquin ve ark., 1991; Cao ve ark., 2010). Bu tez çalışmasında ise PMN-PT esaslı seramik malzemeler, kompleks ve çok aşamalı yöntemler yerine yalnızca ekstra

MgO eklenerek ve tek kalsinasyon adımı kullanılarak katı hal sentezleme yöntemiyle üretilmiştir.

2.8. PMN-PT Sistemlerinde Dopant Etkisi

Günümüzde geniş bir uygulama alanına sahip olan piezoelektrik seramikler, alıcı (acceptor) ve verici (donor) iyonlarla katkılandırılarak modifiye edilmiş şekilde kullanılmaktadır. Bir malzeme içerisinde atomca %0,05-5 gibi az miktarlarda elementlerin katkılanması ile bu elementlerin oluşturduğu etkiye dopant etkisi adı verilmektedir. Özellikle piezoelektrik seramik malzemeler, Çizelge 2.2’de verilen alıcı ve verici dopant iyonlarla katkılandırılarak kullanım alanlarına göre uygun özelliklere sahip hale getirilebilirler (Moulson, 1990).

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

Çizelge 2.2. Perovskit yapıda dopant etkisi yaratan iyonlar (Moulson, 1990)

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

Alıcı ve verici iyonlar farklı piezoseramik kompozisyonlar üzerinde bazen aynı etkiyi gösterebileceği gibi, bazen de farklı etkiler gösterebilir. Örneğin $Fe^{+2,+3}$ katyonu, PZT ve PMN-PT piezoelektrik seramiklerinde farklı etki gösterir. Perovskit yapılarında farklı valans yüklerine sahip bu seramiklere $Fe^{+2,+3}$ katkısı gerçekleştirildiğinde, PZT’nin Q_m değeri yükselip sert karakter kazanırken; PMN-PT’nin elektromekanik özelliklerinde büyük bir değişim olmadığından yumuşak karakter sergilemeye devam eder. Fakat PZT ve PMN-PT sistemlerinin B konumlarına, $Mn^{+2,+3,+4,+7}$ katyonlarının katkılanması ile her

iki sistemin de elektromekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Dielektrik ve piezoelektrik özelliklerde bir miktar azalma meydana gelse de, her iki sistem de sert karakterli yapıya sahip olur. E_c değerinin artmasıyla düşük elektrik alandan etkilenmeyen eyleyiciler ve dönüştürücüler gibi yüksek güç gerektiren uygulamalarda bu sert karakterli piezoseramikler tercih edilir (Chen ve ark., 2001).

2.8.1. PMN-PT sistemlerine PMS katkıları

Literatürde birçok araştırmacı, ölçülebilir seviyedeki titreşimleri oluşturabilen piezoelektrik seramiklerin özelliklerini geliştirmek amacıyla PZT gruplarındaki yüksek güç özelliklerini incelemişlerdir. PZT'ye $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS) eklenerek bir katı çözelti sistemi oluşturulması ile bu özelliklerin belirgin bir şekilde geliştirildiği ortaya konulmuştur (Lee ve ark., 2008). PMS, piroklor ve perovskit karışımı bir fazdır. Ancak PMS-PZT fazı, PMS'nin düşük konsantrasyon değerlerinde tek perovskit fazını göstermektedir.

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

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

0,325PT-0,0125PMS numunesinin ($x=0,0125$, $y=0,6625$, $z=0,325$) ise ‘yumuşak’ ve ‘sert’ malzeme arasında bir özellikte olduğu belirlenmiştir (Takahashi ve ark., 1998).

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

Kompozisyon/elektriksel özellik	$\rho(\text{gr/cm}^3)$	K^T	$d_{31}(\text{pC/N})$	Q_m
0,62PMN-0,38PT	7,95	2930	-150	90
0,6625PMN-0,325PT0,0125PMS	7,91	2780	-146	440
0,57PMN-0,38PT-0,05PMS	7,98	2260	-109	725

Daha önce tarafından yapılan bir çalışmada ise; PMN-PT oranı MFS civarındaki 67/33 değerinde sabitlenmiş kompozisyonlara, PMS katkısının etkisi incelenmiştir. Söz konusu çalışma sonucunda molce %6 PMS katkılı 67PMN-33PT seramiklerinin optimum dielektrik ve piezoelektrik özellikler ($d_{33}=255$ pC/N, $K^T=4652$, $k_p=0,422$, $Q_m=210$, $\tan\delta=\%2,6$ ve $T_C=146$ °C) sergilediği belirlenmiştir.

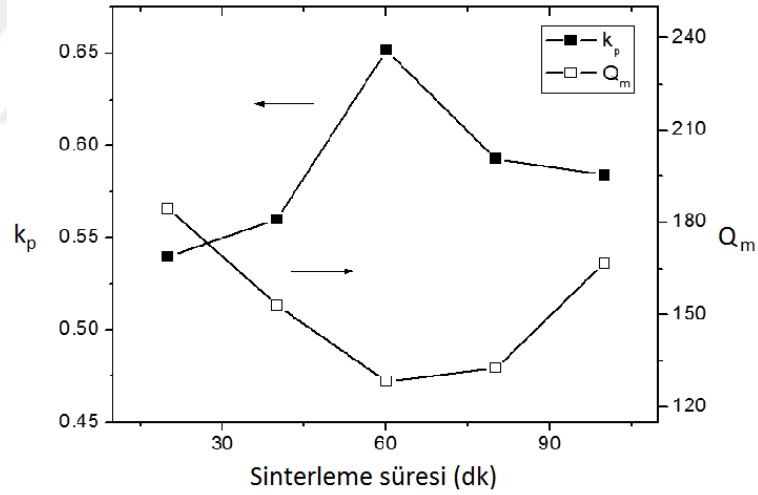
2.9. Sinterleme Süresi ve Sıcaklığının Etkisi

Katkılama işleminin yanında sinterleme sıcaklığının da hem kurşun-esaslı hem de kurşunsuz piezoelektrik kompozisyonlarında yapısal ve elektriksel özellikler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle potasyum, sodyum, kurşun ve bizmut gibi uçucu elementler içeren kompozisyonlarda bu etki daha büyüktür. Bu tip seramiklerin, klasik sinterleme yöntemi ile yüksek sinterleme sıcaklıkları kullanılarak yüksek yoğunluk ve iyi sinterlenmiş numuneler olarak elde edilmeleri zordur (Ketsuwan, 2007; Liu, 2008; Naceur, 2014; Zhu, 2016).

Lonkar ve ark., 2013 yılında yaptığı çalışmada geleneksel oksit karıştırma yöntemiyle hazırladıkları lantanyum katkılı $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{-PbZrTiO}_3$ seramik numunelerini 1270°C sıcaklıkta 20 dk, 40 dk, 60 dk, 80 dk ve 100 dk sürelerde sinterlemişlerdir. Artan sinterleme süresi ile birlikte tane boyutunda da artış gözlemlenmiştir. Sinterleme süresinin elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) ile ilişkisi Şekil.2.10’da gösterilmiştir. 20 dakikadan 60 dakikaya artan sinterleme süresiyle k_p değerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca minimum Q_m değeri, 60

dakikada sinterlenen numunelerde gözlemlenmiştir. Sinterleme süresinin 100 dakikaya çıkarılması, k_p değerini düşürmüştür. Bunun sebebi, artan sinterleme süresiyle gerçekleşen PbO'nun uçması sonucu tane yapısındaki porozitenin artması olarak tahmin edilmiştir (C.M. Lonkar, 2013).

Bu çalışmada sinterleme sıcaklığının ve süresinin etkisini incelemek amacıyla molce %6 PMS katkılı 67PMN-33PT piezoelektrik seramikleri, 1100-1250 °C aralığında farklı sıcaklıklarda ve 60-150 dk. aralığında farklı sürelerde sinterlenmiştir. Yüksek yoğunluklu ve perovskit yapıda numuneler elde edebilmek amacıyla ekstra MgO kullanımı ve tek kalsinasyon adımı tercih edilmiştir. Bu yöntemin piroklor fazının oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği daha önce Aydın (2016) tarafından yapılan çalışmada ortaya koyulmuştur. Sinterleme sıcaklığı ile mikroyapı, fiziksel ve elektriksel özellikler arasındaki ilişkinin ortaya koyulması amacıyla elde edilen tüm numuneler yapısal ve elektriksel özellikler açısından karakterize edilmiştir.



Şekil 2.10. Sinterleme süresinin k_p ve Q_m üzerine etkisi (C.M. Lonkar, 2013)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu kullanılarak çok kristalli PMN-PT-PMS piezoelektrik seramik numuneleri üretilmiştir. Üründe istenilmeyen fazların oluşumunu engellemek için kompozisyonda fazlardan MgO kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Kullanılan başlangıç hammaddeleri; PbO (%99,9 saflıkta, Alfa Aesar), MgO (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich), Nb₂O₅ (%99,5 saflıkta, Alfa Aesar), TiO₂ (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich), MnO (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich) ve Sb₂O₃ (%99 saflıkta, Alfa Aesar) oksit tozlarıdır.

3.2. Seramik Numunelerin Üretimi

Seçilen PMN-PT-PMS kompozisyonu için oksit tozları, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı hal sentezleme yöntemiyle üretilmiştir. İstenilen tek fazlı kompozisyon üretiminde, elektriksel özelliklerin olumsuz yönde etkilenmesine sebep olan piroklor fazının oluşumunu engellemek için kompozisyona ekstra %5 mol MgO tozu eklenmiştir. Şekil 3.1’de çok kristalli (1-y)[(1-x)PMN-(x)PT] – (y)[PMS] (x= 0,33 ve y=0,06) numunelerinin katı hal sentezleme yöntemi ile üretimine ait akış şeması verilmiştir.

(1-y)[(1-x)PMN-(x)PT] – (y)[PMS] (x= 0,33 ve y=0,06) kompozisyonuna göre oksit tozları SHIMADZU marka AUX320 model hassas terazide tartıldıktan sonra, tozların birbiri içerisinde homojen bir şekilde dağılması için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem; polietilen bir kap içerisine tartılan oksit tozların, etanolün (%99 saflıkta) ve 5 mm çapında ZrO₂ bilyelerin eklenmesiyle, JEOTEST marka kavanoz tipi bilyeli değirmende 8 saat boyunca 200 d/dk. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Karışan tozlar JEIO TECH marka ON-12G model etüvde 90 °C’de 24 saat boyunca

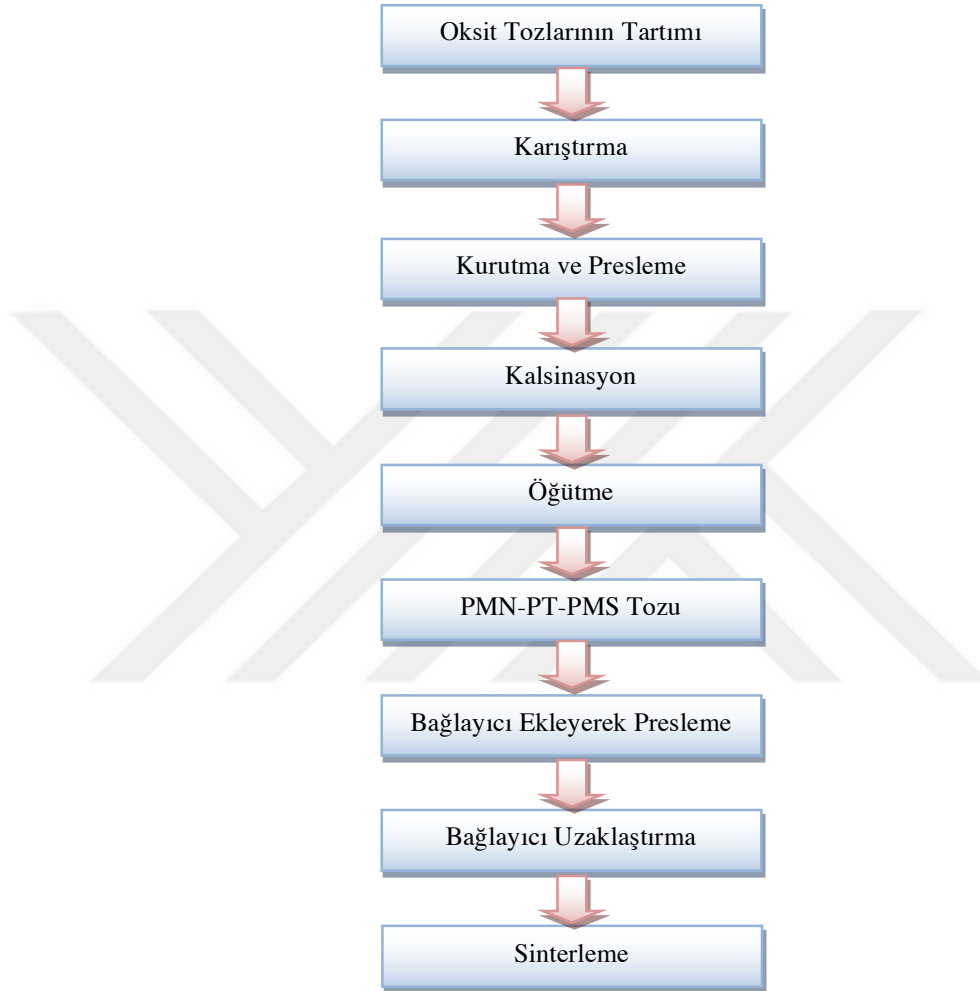
kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen homojen toz karışımı 16 mm çapa sahip disk şeklindeki çelik kalıp içerisine yerleştirilerek, HİDROLİKSAN marka tek eksenli kuru preste disk şeklinde kalıplanarak pelet haline getirilmiştir. Pelet içerisinde bulunan, öğütme işleminden kaynaklı istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılması için PROTERM marka PLF 130/9 model kül fırını içerisinde 4 °C/dk. ısıtma hızıyla 850 °C sıcaklığa çıkılarak kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Kalsine edilen pelet, agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve tane boyutunu küçültmek için polietilen kap içerisinde değirmene yüklenerek öğütmeye tabi tutulmuştur. Bu işlem, karıştırma işleminde kullanılan aynı bilye ve sıvı ortamı ile aynı karıştırma hızında 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İstenilen nihai PMN-PT-PMS tozları bu şekilde üretilmiştir.

Etüvde uygulanan kurutma işleminden sonra tozlara plastisite özelliği kazandırmak için, ağırlıkça %2 PVA (polivinil alkol – $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$, $M_n=6000$) bağlayıcısı eklenmiştir. Tozlar, şekillendirme amacıyla ASTM 125 μm olan elekten geçirilip presleme işlemine tabi tutulmuştur. 150 MPa basınç altında tek eksenli presleme ile her biri 1,20 g olacak şekilde tartılan tozlar, 16 mm çapa sahip disk şeklindeki kalıpta kalınlığı yaklaşık 1 mm olan peletler haline getirilmiştir (Şekil 3.2(a)). Daha sonra eklenen bağlayıcıyı uzaklaştırmak için peletler, 2 °C/dk. ısıtma hızıyla 600 °C sıcaklığa çıkılarak 1 saat boyunca kül fırınında bekletilmiştir.

Sinterleme işlemi; kül fırınında 4 °C/dk. ısıtma hızı ile 850 °C sıcaklığa çıkılarak 4 saat beklemenin ardından, 4° C/dk. ısıtma hızı ile 1100-1250 °C sıcaklığa çıkılarak 60-150 dk. bekleme ve fırında soğutma olarak PMN-PT-PMS peletlerine uygulanmıştır. Sinterleme sırasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kurşun kaybını önlemek amacıyla, kapalı kroze konfigürasyonu kullanılmıştır. Bu sistemde; peletler içerisinden kurşun kaybını engellemek için alümina altlık üstünde bulunan numunelerin çevresine aynı kompozisyona sahip bir miktar PMN-PT tozu yerleştirilmiş ve üstleri bir alümina kroze ile kapatılmıştır. Böylelikle sinterleme sırasında peletler içerisinden meydana gelecek kurşun kaybı engellenmeye çalışılmıştır.

$(0,94)[(0,67)[\text{Pb}(\text{Mg}_{0,35}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-(0,33)(\text{PbTiO}_3)]$ - $(0,06)[\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3]$ kompozisyonuna sahip PMN-PT-PMS numuneleri, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C sıcaklıklarda sinterlenerek öncelikle optimum özellikleri sergilediği sinterleme

sıcaklığı belirlenmiş; daha sonra da söz konusu sıcaklıkta farklı sinterleme süreleri (60 dk, 90 dk, 120 dk ve 150 dk) uygulanarak optimum özellikler sergileyen PMN-PT-PMS numuneleri elde edilmiştir. Her bir sinterleme sıcaklığı ve süresi için 3'er adet PMN-PT-PMS seramik numunesi hazırlanmıştır (Şekil 3.2(b)).



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

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Yoğunluk ölçümleri

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları, Arşimet tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümler SHIMADZU marka AUX320 tipi hassas terazinin SMK-401 modeli yoğunluk ölçüm kitinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle pelet numunelerin kuru ağırlıkları (m_k) ölçülmüş, daha sonra ksilen ($\rho=0.88 \text{ g/cm}^3$, >% 98, Merck) içerisinde 24

saat bekletilen peletlerin açık gözeneklerinin ksilen ile dolması sağlanmıştır. Daha sonra numunelerin ksilen içinde askıdaki ağırlıkları (m_a) ve ıslak ağırlıkları (m_1) ölçülmüştür. Bu ölçümler üçer kez tekrarlanarak aritmetik ortalamaları alınmış ve doğruluk dereceleri arttırılmıştır. Eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak PMN-PT-PMS numunelerinin deneysel ve görelî yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$Q_{\text{deneysel}} = \frac{m_k}{m_1 - m_a} \times Q_{\text{ksilen}} \quad (3.1)$$

$$\%Q_{\text{görelî}} = \frac{Q_{\text{deneysel}}}{Q_{\text{teorik}}} \quad (3.2)$$

3.3.2. XRD analizleri

Sinterlenen numunelerin faz oluşumlarını incelemek için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki BRUKER D8 ADVANCE model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. X-ışını kırınımı; adım aralığı 0.017° , tarama hızı $2^\circ/\text{dk.}$ ve $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz analizlerinde istenmeyen piroklor fazın oluşup oluşmadığına dikkat edilmiştir.

3.3.3. SEM analizleri

Üretilen numunelerin mikroyapı analizleri ve morfolojik incelemeleri, hem kırık yüzeyler hem de parlatılmış/ısıtılmış yüzeyler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bunun için numunelerin yüzeyleri parlatılarak 900°C ' de termal dağlama yapılmıştır. Ölçümlerde, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki SM Zeiss LS-10 model, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ndeki FEI Nova Nano 430 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.3.4. Elektriksel karakterizasyon

Üretilen numunelerin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri IRE (Institute of Radio Engineers) standartlarına göre değerlendirilerek ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin

güvenirliği en az 3 defa yinelenen ölçümlerle kontrol edilmiştir. Seramik peletlerin özellikle elektromekanik ölçümlerinin en güvenilir şekilde sonuç vermesi için, çap ile kalınlık arasında (çap > 10 x kalınlık) ilişkisinin bulunması gerekmektedir (Jordan T. L., 2001).

Pelet numunelerin elektriksel özelliklerini ölçmek için yüzeylerinin elektrotlanması gerekmektedir. Öncelikle numuneler, ultrasonik banyoda etil alkol ortamında 15 dk. bekletilerek temizlenmiştir. Kurutulan peletler, her iki yüzeyinin paralellliğini sağlamak için 800 ve 1000 gritlik SiC zımpara ile işlenmiş ve gümüş pasta ile elektrotlama işlemi uygulanmıştır. Gümüş pastanın iletkenlik kazanabilmesi ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması için 700 °C’de 1 saat pişirme işlemi yapılmış ve numuneler elektriksel ölçümlere uygun hale getirilmiştir (Şekil 3.2(c)). Elektrotlanmış numuneler silikon yağı içerisinde 120°C’de 15 dk. boyunca 2 kV/mm elektrik alan altında kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden sonra yapılan tüm ölçümler, kutuplamadan 24 saat sonra gerçekleştirilmiştir.

3.3.4.1. K^T –tan δ ölçümleri

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

$$K^T = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.3)$$

C: Kapasitans (F)

d: Numune kalınlığı (m)

ϵ_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

A: Numunenin yüzey alanı (m²)

3.3.4.2. k_p - Q_m - d_{33} ölçümleri

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

$$k_p = \sqrt{\frac{(f_r - f_a)}{(0,395 \times f_r + 0,574 \times (f_r - f_a))}} \quad (3.4)$$

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

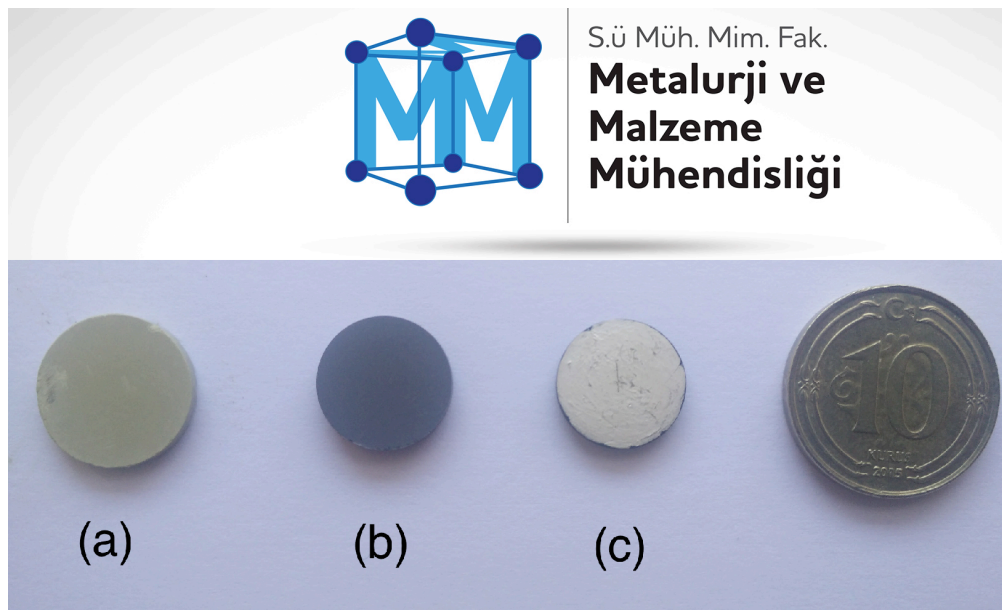
f_r : Rezonans frekansı (Hz)

f_a : Anti-rezonans frekansı (Hz)

C: 1 kHz'deki kapasitans (F)

Z: Rezonanstaki empedans (Ω)

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



Şekil 3.2. PMN-PT-PMS Seramik Numuneler: (a) Sinterleme öncesi (Newnham), (b) 1175 °C'de 90 dk. sinterlenmiş numune, (c) Gümüş pasta kullanılarak elektrotlanmış numune

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Yoğunluğa Etkisi

Farklı sinterleme sıcaklıkları kullanılarak üretilen PMN-PT-PMS numunelerinin yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibine göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Her bir sinterleme sıcaklığı için 3 numunenin yoğunluk değerlerinin ortalamaları alınarak hesaplama yapılmıştır. Numunelerdeki gözenek miktarı artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte azalmaktadır. En yüksek yoğunluk değerinin 1200 °C’de elde edilmesi ve 1100-1200 °C aralığında sinterleme sıcaklığı artarken yoğunluktaki artışın belirlenmesi nedeniyle, çalışmanın başlangıcında 50 °C olarak seçilen sinterleme sıcaklık aralığı 1150 ve 1200 °C sıcaklıkları arasında daraltılmış ve 1175 °C için de ilave olarak 3 numune üretilmiştir. Sinterleme sürecindeki yoğunlaşmanın bir göstergesi olan $Q_{görel}$ değerleri, 1175 °C ve üstündeki sıcaklıklarda teorik yoğunluğun yaklaşık %97-98’i civarındadır. Bu yoğunluk değerleri, elektriksel ölçümlerin yapılmasına olanak verecek seviyededir.

Sinterleme sıcaklığı çalışmasının yapıldığı kısımda en yüksek yoğunluk değerini veren 1175 °C’de sinterlenmiş olan seramik numunelerin yoğunluk değerleri, Çizelge 4.2’de sinterleme süresinin bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Tüm sinterleme sürelerinde teorik yoğunluğun %96’sından daha fazlasına sahip yüksek yoğunluklu numuneler elde edilmiştir. Bununla birlikte, sinterleme süresinin artışı ile birlikte yoğunluk önce artış göstermiş, 90 dakikalık sinterleme süresi için en yüksek değerine ulaşmış ve daha sonra düşüş göstermiştir. Sonuçlar, sinterleme sıcaklığı ve zamanının PMN-PT-PMS seramiklerinin yoğunlaşmasını önemli derecede etkilediğini ortaya koymuştur. Ancak sinterleme sıcaklığı ve süresi, optimum koşulları (1175 °C’de 90 dk.) aştığı takdirde seramik numunelerin yoğunlukları azalmaktadır. Bu durum, ileride de tartışılacağı üzere, mikroyapı ve elektriksel özellikler üzerinde olumsuz etkilere sahiptir.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait yoğunluk değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1100	1150	1175	1200	1250
$\rho_{\text{deneysel}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,3658	7,8454	8,0101	8,0059	7,9909
% $\rho_{\text{görelî}}$	90,05	95,91	97,92	97,87	97,69

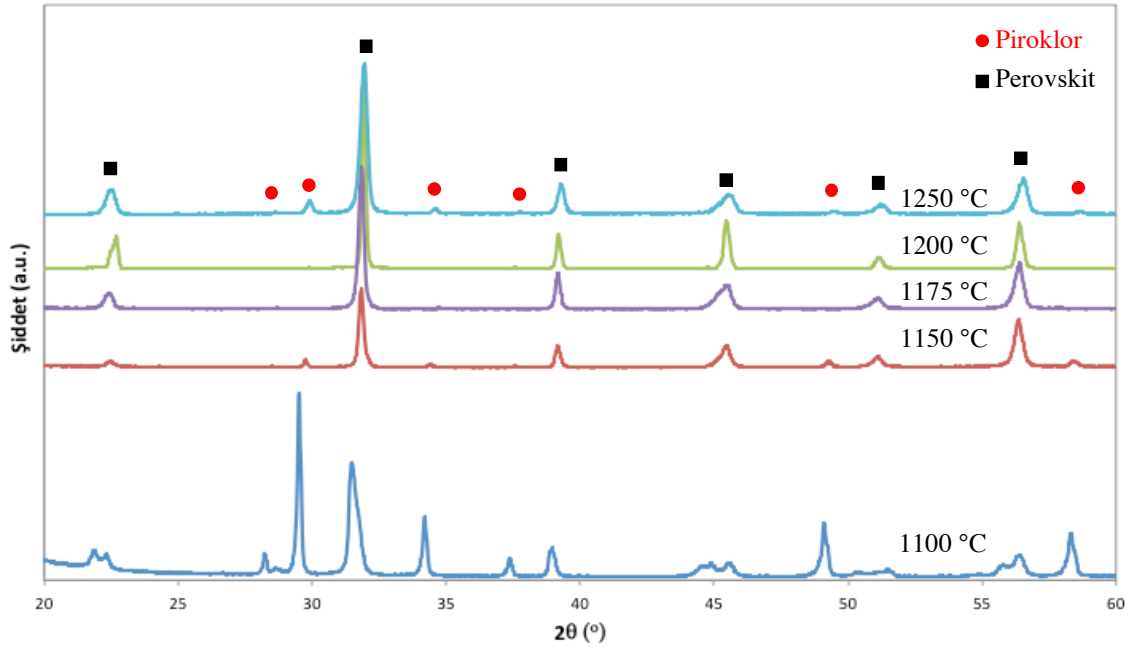
Çizelge 4.2. 1175 °C’de sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait yoğunluk değerleri

Sinterleme Süresi (dk.)	60	90	120	150
$\rho_{\text{deneysel}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,8938	8,0292	8,0101	7,9789
% $\rho_{\text{görelî}}$	96,50	98,16	97,92	97,54

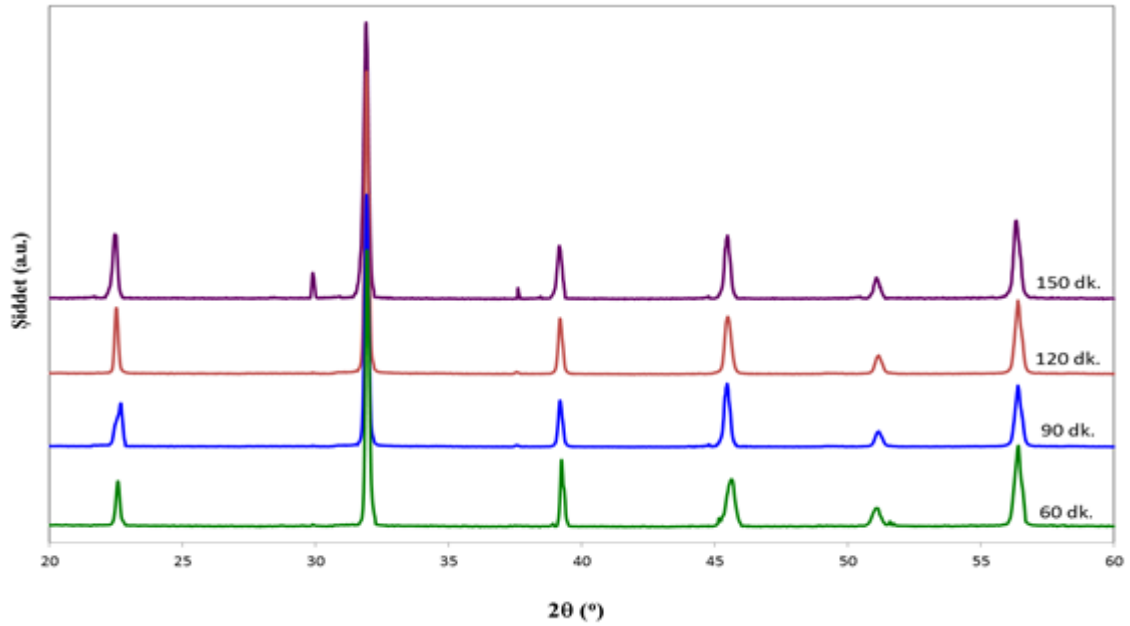
4.2.Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Faz Yapısına Etkisi

Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş PMN-PT-PMS seramiklerine ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmektedir. MFS kompozisyonuna sahip bir PMN-PT seramiğine ait deneysel kırınım çizgileri 44° ve 46° (2 θ) arasındaki üç ayrı pikten oluşur. Bu piklerden -birinin şiddeti diğerinin yaklaşık yarısı kadar olan– ikisi tetragonal faza, bu iki pikin arasında kalan merkez pik ise rombohedral faza aittir. Tüm numunelerdeki perovskit yapı, rombohedral simetriye sahiptir. PMS katkısı ile birlikte PMN-PT seramiklerinde rombohedral simetriye dönüşümün gerçekleştiği, daha önce Aydın (2016) tarafından yapılan çalışmada ortaya koyulmuştur. Ancak sinterleme sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 1100 °C ve 1150 °C sinterleme sıcaklıklarının saf perovskit yapının elde edilmesinde yeterli olmadığı görülmektedir. Perovskit yapıya, ikincil faz olarak piroklor eşlik etmektedir. Özellikle 1100 °C’de sinterlenmiş numuneye ait XRD deseninde piroklor faza ait piklerin şiddeti göz önüne alındığında, perovskit faza kıyasla hacimce daha fazla miktarda piroklor bulunmaktadır. Sıcaklık 1150 °C’ye arttırıldığında piroklor faza ait piklerin şiddetleri azalmış ancak tamamıyla kaybolmamıştır. Piroklor fazın oluşumunun engellenebilmesi için sıcaklığın 1150 °C üstüne çıkarılması gerekmektedir. Sıcaklık 1200 °C’nin üstüne çıkarıldığında ise piroklor fazın tekrar ikincil faz olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Benzer bir durum, Şekil 4.2’de verilen 1175 °C’de 150 dk. boyunca sinterlenmiş numunede de görülmektedir. Bu durumun, yüksek sıcaklıklarda ve uzun sinterleme sürelerinde özellikle kurşun oksitin uçuculuğunun artması ve sonuç

olarak perovskit yapıya sahip kompozisyonun stokiometrisinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme ile piroklor fazın ortaya çıkması, BiYbO_3 katkılı PMN-PT seramikleri için de rapor edilmiştir (Hai L. ve ark., 2015). XRD analizleri, yüksek sinterleme sıcaklıkları ve uzun sinterleme sürelerinin PMN-PT-PMS seramiklerinin faz yapısı üstünde olumsuz etkisi olduğunu ve istenmeyen piroklor fazının ortaya çıkmasına sebep olduğunu ortaya koymaktadır.



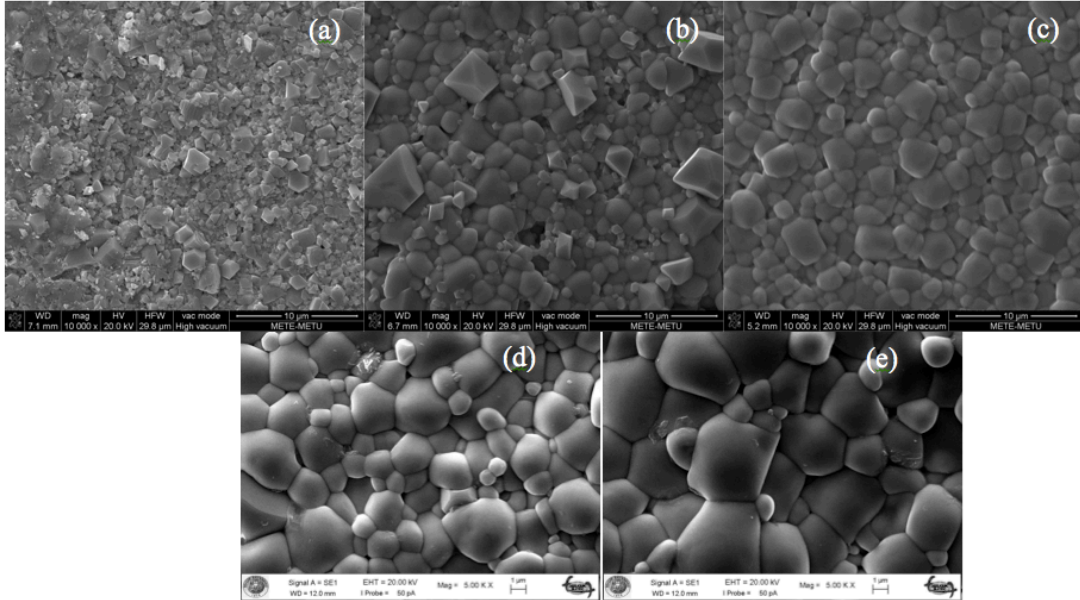
Şekil 4.1. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait XRD desenleri



Şekil 4.2. Farklı sinterleme sürelerinde elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait XRD desenleri

4.3.Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Mikroyapıya Etkisi

Sinterleme süreci sadece yoğunluk değerlerini ve kristal yapıyı değil, ayrıca seramiklerin mikroyapısını da etkilemektedir. Şekil 4.3’de verilen SEM fotoğrafları, tüm kompozisyonlar için sinterleme ile yoğunlaşmanın arttığını ortaya koymakta ve $\%Q$ göreli değerleriyle örtüşmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile kristallerin boyutları artmaktadır. 1100 ve 1150 °C sıcaklıklarının sinterleme için yetersiz olduğu hem düzensiz tane yapısı hem de mikroyapıdaki gözenek miktarından anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelere ait yoğunluk değerleri ile SEM analizleri birbirleri ile uyum göstermektedir. 1200 ve 1250 °C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde PbO’nun yüksek uçuculuğu ve yapıdan kurşun kaybı nedeniyle belirgin bir yapısal heterojenlik gözlenmektedir. Bu durum ayrıca çalışmada en yüksek sinterleme sıcaklığı olarak seçilen 1250 °C’de yoğunluktaki azalmanın da kaynağıdır (Çizelge 4.1). 1200 ve 1250 °C’de sinterlenen numunelerde tane boyutları 1-6 μm gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. 1175 °C’de sinterlenen numunenin mikroyapısı yapısal olarak daha homojendir ve daha dar bir tane boyutu aralığına sahiptir. Söz konusu numunenin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 1.5-1.6 μm civarındadır. Bu değerler, farklı büyütmelerdeki kırık yüzey fotoğrafları kullanılarak da doğrulanmıştır.

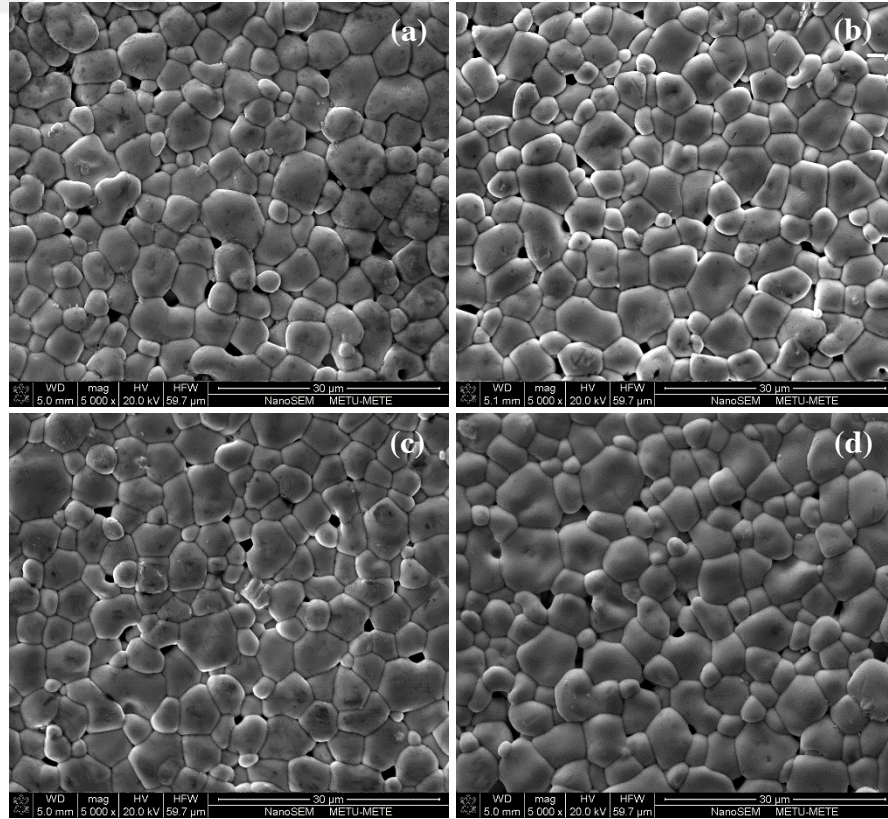


Şekil 4.3. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerinin SEM görüntüleri: (a)1100 °C, (b)1150 °C, (c)1175 °C, (d)1200 °C ve (e)1250 °C

1175 °C’de farklı sürelerde sinterlenmiş olan numunelere ait SEM fotoğrafları Şekil 4.4’de verilmektedir. Tüm numunelerde yoğun bir yapı gözlenmektedir. Sinterleme süresi, sinterleme sıcaklığı kadar etkili olmamakla birlikte, tane boyutunda kısmen bir artışa sebep olmaktadır. Kinetik tane büyümesi ifadesi aşağıda verilmektedir (Wang ve ark., 2011):

$$\log G = \frac{1}{n} \log t + \frac{1}{n} (\log K_0 - 0.434 \frac{Q}{RT}) \quad (4.1)$$

Bu ifadede G; belirli bir zamandaki tane boyutunu, n; kinetik tane büyüme katsayısını, t; sinterleme süresini, K₀; bir sabiti, Q; görünür aktivasyon enerjisini, R; gaz sabitini ve T; ortam sıcaklığını göstermektedir. Bu ifade göz önüne alınarak, sinterleme sıcaklığı ve süresinin, PMN-PT-PMS seramiklerinde tane büyümesini arttırdığı söylenebilir. Ancak Şekil 4.3(d) ve (e)’de gösterildiği gibi yüksek sinterleme sıcaklığındaki aşırı tane büyümesi ve Şekil 4.4(c) ve (d)’de gösterildiği gibi uzun sinterleme sürelerinde porozite miktarının ve boyutlarının artması, 1175 °C ve 90 dk. üstündeki sinterleme koşullarında yoğunluk değerlerinin azalmasına sebep olmaktadır (Çizelge 4.1 ve 4.2).



Şekil 4.4. Farklı sinterleme sürelerinde elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerinin SEM görüntüleri: (a)60 dk, (b)90 dk, (c)120 dk, (d)150 dk

4.4.Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Elektriksel Özelliklere Etkisi

Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen yoğunluk, kristal yapı ve mikroyapı; numunelerin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini de önemli oranda etkilemiştir. Farklı sinterleme sıcaklıklarında üretilmiş olan numunelere ait elektriksel özellikler Çizelge 4.3’de verilmiştir. Dielektrik sabiti (K^T), piezoelektrik gerinim sabiti (d_{33}) ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) değerleri artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte artmış ve en yüksek değerlerine 1175 °C’de ulaşmışlardır. Daha yüksek sıcaklıklara devam edildiğinde ise değerlerin düştüğü görülmektedir. Bu sıcaklıklarda mikroyapının daha heterojen hale gelmesi, yoğunluk düşüşü ve piroklor fazın tekrar ortaya çıkması sonucu elektriksel özellikler azalmıştır. Yüksek dielektrik sabiti değerinin bir başka nedeni de, rombohedral yapının tek başına bulunmasıdır. PMN-PT esaslı seramiklerde PMN açısından zengin (rombohedral baskın) kompozisyonlar, PT açısından zengin kompozisyonlara (tetragonal baskın) kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti değerleri sergilerler (Lente, 2004).

Bir piezoelektrik seramiğin sergileyeceği dielektrik ve piezoelektrik davranışı etkileyen en önemli faktörlerden biri de tane büyüklüğüdür. Tane boyutunun büyümesi, domain boyutunun da büyümesi ve sonuç olarak domain sınırlarının azalması anlamına gelir (Hoffman ve diğ., 2001). Bu sınırlar domain duvarı hareketini kısıtladıklarından, tane boyutu azaldıkça domain duvarı hareketi de daha fazla engellenir. Bu durum Çizelge 4.3’de verilen mekanik kalite faktörü (Q_m) ve kayıp tanjantı ($\tan \delta$) değerlerinin değişiminde de ortaya çıkmaktadır. Düşük Q_m ve yüksek $\tan \delta$ değerleri, bir piezoseramikte domain hareketinin kolay olduğunu göstergesidir. Sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte ortalama tane boyutunun arttığı numunelerde Q_m değeri düşük ve elektriksel enerji mekanik enerji dönüşümü sırasındaki kayıplar fazladır. Bu özellikler tipik yumuşak piezoseramik özellikleridir. Çalışılan tüm sinterleme sıcaklıkları içinde 1175 °C’de 2 saat boyunca sinterlenen numuneler optimum elektriksel ($d_{33}=265$ pC/N, $K^T=4745$, $k_p=0,417$, $\tan\delta=\%2,5$ ve $Q_m=222$) ve yapısal ($\%Q_{görel\approx 98}$) özellikler sergilemişlerdir.

1175 °C’de ve farklı sürelerde sinterlenmiş numunelere ait elektriksel özellikler Çizelge 4.4’de verilmektedir. Dielektrik sabiti (K^T), piezoelektrik gerinim sabiti (d_{33}) ve elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) değerleri en yüksek değerlerine 90 dk. sinterleme

süresinde ulaşmışlardır. Bu sinterleme süresinde elde edilen yüksek yoğunluk, homojen ve piroklor fazını içermeyen mikroyapı, yüksek elektriksel özelliklerin elde edilmesini sağlamıştır.

Bu çalışmada en kısa sinterleme süresi olarak seçilen 60 dakika, diğer sürelerle kıyasla daha düşük yoğunluk değeri sağladığından, bu sürede elde edilen elektriksel özellikler diğerlerine kıyasla daha düşüktür. 90 dakika ve 120 dakikalık sinterleme sürelerinde elde edilen yüksek yoğunluk ve saf perovskit yapı, elektriksel özellikler üzerinde pozitif bir etki olarak ortaya çıkmaktadır. Her ne kadar 150 dakikalık sinterleme süresinde de yüksek yoğunluk elde edilmiş ise de, bu sinterleme süresinde piroklor fazın ortaya çıkmış olması elektriksel özellikleri olumsuz etkilemiştir.

Mekanik kalite faktörü (Q_m) ve kayıp tanjantı ($\tan \delta$) değerleri, Çizelge 4.4’de verilen diğer parametrelerin aksine yoğunluk değişiminden direk olarak etkilenmemektedir. Bu parametrelerin değişiminde, tane boyutundaki artışın etkisi daha baskındır. Artan sinterleme süresi ile birlikte kısmen artan tane boyutu, domain sınırı hareketinin kolaylaşmasını sağlamakta, bunun sonucunda da dielektrik kayıpların artmasına ve mekanik kalite faktörü değerlerinin az da olsa azalmasına neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar piezoelektrik seramiklerde ve genel olarak elektronik uygulamalarda kullanılan tüm seramik malzemelerde elektriksel parametrelerin, katkılama ve sinterleme-ilaveleri gibi etkiler dışında, sinterleme koşulları ile de iyileştirilebileceğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1100	1150	1175	1200	1250
K^T	2450	4354	4745	4652	4401
$\tan \delta$ (%)	2,2	2,4	2,5	2,6	2,6
d_{33} (pC/N)	185	210	265	255	235
Q_m	250,1	239,7	222,0	210,0	201,9
k_p	0,321	0,399	0,417	0,422	0,403

Çizelge 4.4. Farklı sürelerde sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

Sinterleme Süresi (dk.)	60	90	120	150
K^T	4422	4800	4745	4588
$\tan\delta$ (%)	2,4	2,5	2,5	2,7
d_{33} (pC/N)	257	270	265	245
Q_m	230,1	229,7	222,0	210,5
k_p	0,409	0,418	0,417	0,417

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak, 1100-1250 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 120 dk. boyunca sinterlenmiş olan PMN-PT-PMS seramiklerinin fiziksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. 1150 °C ve altındaki sıcaklıklar; sinterlenmenin tamamlanması ve saf perovskit eldesi için yetersiz kalmıştır. Bununla birlikte 1200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde ise heterojen bir mikroyapı ortaya çıkmaktadır. Yüksek yoğunluk, homojen mikroyapı ve saf perovskit yapısı; 1175 °C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte tane boyut aralığı; 1100 °C için bir mikron altı(<1 µm) - 2 µm'den, 1250 °C'de 1-6 µm. aralığına artmıştır.

1175 °C'de farklı sürelerde sinterlenen numuneler üstünde yapılan karakterizasyon çalışmalarında, 60 dk. sinterleme süresinin daha uzun sürelerle kıyasla düşük yoğunluk değeri verdiği görülmüştür. 90, 120 ve 150 dk. sinterleme süreleri için elde edilen yoğunluk değerleri %97,5-98 civarındadır. Ancak sinterleme süresi 150 dk. olduğunda faz yapısında perovskite ilaveten istenmeyen piroklor fazı da oluşmaktadır. Piroklor fazın oluşum nedeni, uzun sinterleme süresinde PbO'nun uçuculuğunun artması olabilir. 150 dk. boyunca sinterleme yapıldığında yoğunluğun bir miktar düşüş göstermesi de bu fikri desteklemektedir. 90 ve 120 dk. boyunca sinterlenen numuneler yüksek yoğunluk ve saf perovskit yapıya sahip olmakla birlikte, 90 dk. sinterlenen numunelerde mikroyapı daha homojen ve tane boyutu daha dar bir aralığa sahiptir. XRD analizleri, hem farklı sıcaklıklarda hem de farklı sürelerde sinterlenmiş olan bütün numunelerde tetragonal faza kıyasla rombohedral fazın baskın olduğunu göstermiştir.

DeneySEL sonuçlar; seramiklerin yoğunluğunun, tane morfolojisi ve boyut aralığının, kristal fazların oluşumunun, piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin sinterleme sıcaklığına ve süresine duyarlı olduğunu ortaya koymuştur. Sinterleme sıcaklığının incelendiği bölümde malzemenin optimum elektriksel performansı ($d_{33}=265$ pC/N, $K^T=4745$, $k_p=0,417$, $\tan\delta=\%2,5$ ve $Q_m=222$), 1175 °C'de sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Optimum sinterleme sıcaklığı belirlendikten sonra yapılan sinterleme süresinin incelenmesi aşamasında ise, 1175 °C'de 90 dk. süre ile sinterlenen numuneler optimum elektriksel özellikler ($d_{33}=270$ pC/N, $K^T=4800$, $k_p=0,418$, $\tan\delta=\%2,5$ ve $Q_m=229,7$) sergilemişlerdir. Bu sonuç yüksek yoğunluk, yapısal homojenlik, düşük tetragonallik ve piroklor fazın miktarındaki düşüşün bir yansımasıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, özellikle yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde oluşan piroklor fazının baskılanabilmesi için MgO tozunun, diğer oksit tozlarla karıştırılmadan önce öğütülerek daha küçük başlangıç boyutuna, böylece daha yüksek reaktiviteye sahip hale getirilmesi; ve kompozisyon içerisindeki PbO kaybını engelleyecek kontrollü atmosfer koşullarının sağlanması ileriye yönelik çalışmalar için önerilebilir.

Üretilen seramik numunelerinin sahip olduğu elektriksel özelliklerin zaman kararlılığının belirlenmesi amacıyla, kutuplama işlemi sonrasında başlayarak farklı günlerde ölçümler alınarak yaşlanma (aging) etkisi ortaya çıkarılabilir. Ayrıca, bu malzemelerin sıcaklık kararlılığını ortaya çıkarmak için de bu tez kapsamında sadece oda sıcaklığında yapılan elektriksel ölçümler yüksek sıcaklıklarda da tekrarlanabilir.



KAYNAKLAR

- APC International, L., 2002, Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications, *ISBN-10: 0971874409*.
- Askeland D. R., P.P.P., 2006, The Science and Engineering of Materials, p.
- Aydın H.S., 2016. PMN-PT $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ Esaslı Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Aydın H.S., Kalem V., 2016, PMN-PT $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ Esaslı Seramiklerde Kompozisyonun Yapısal ve Elektriksel Özelliklere Etkisi, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4 (2) (100-110).
- Babooram K., Ye Z.G., 2004, Polyethylene Glycol-Based New Solution Route to Relaxor Ferroelectric $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_{(3)}$, *Chemistry of Materials*, 16 (25), 5365-71.
- Bokov A.A., Ye Z.G., 2002, Universal Relaxor Polarization in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and Related Materials, *Physical Review B*, 66 (6).
- Bokov V.A., Myl'nikova I.E., 1960, Piezoelectric Properties of New Compound Single Crystals with Perovskit Structure, *Fizika Tverdogo Tela*, 2 (2728-32).
- Bouquin O., Lejeune M., Boilot J.P., 1991, Formation of the Perovskite Phase in the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (5), 1152-6.
- Buchanan R.C., 1991, Ceramic Material For Electronics, New York, p.
- Lonkar C.M., D.K.K., Kumar H.H., Sahab Prasad, Balasubramanian K., 2013, Effect of Sintering Time on Dielectric and Piezoelectric Properties of Lanthanum Doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{-PbZrTiO}_3$ Ferroelectric Ceramics, *Defence Science Journal, India*.
- Cao Z.Z., Li G.R., Zeng J.T., Zheng L.Y., Yin Q.R., 2010, Phase Transition Behaviour and Enhanced Electromechanical Properties in Sr Modified $0.65\text{PbMg}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)}\text{O}_{(3)}\text{-}0.35\text{PbTiO}_{(3)}$ ceramics, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43 (1).
- Carter C. B., N.M.G., 2007, Ceramic Materials: Science and Engineering, New York, p.
- Chen, Y.H., Uchino, K., Shen, M., Viehland, D., 2001, Substituent Effects on the Mechanical Quality Factor of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 90 (3), 1455-8.
- Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J., Bhalla A.S., 1989, Dielectric and Pyroelectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System, *Ferroelectrics*, 100 29-38.

- Colla E.V., Yushin N.K., Viehland D., 1998, Dielectric Properties of (PMN)((1-x))(PT)(x) Single Crystals for Various Electrical and Thermal Histories, *Journal of Applied Physics*, 83 (6), 3298-304.
- Costa A.L., Galassi C., Fabbri G., Roncari E., Capiati C., 2001, Pyrochlore Phase and Microstructure Development in Lead Magnesium Niobate Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (9), 1165-70.
- Cross L.E., 1994, Relaxor Ferroelectrics - Useful Electronic Nanocomposite Structures, *Advanced Materials '93, Vi - a & B*, 19 (A & B), 883-910.
- Çağatay S., Timuçin M., 2000, Compositional Modification of PZT Based Piezoelectric Ceramics, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Çamurlu H.E., 2001, Production and Characterization of Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Ceramics, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Rehrig P.W., Hackenberger W., Park S.E., 2001, New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 40 (10), 5999-6002.
- Goodman G., 1953, Ferroelectric Properties of Lead Metaniobate, p. 368-72.
- Guha J.P., 1999, Reaction Chemistry and Subsolidus Phase Equilibria in Lead-Based Relaxor Systems: Part I - Formation and Stability of the Perovskite and Pyrochlore Compounds in the System PbO-MgO-Nb₂O₅, *Journal of Materials Science*, 34 (20), 4985-94.
- Gupta S.M., Kulkarni A.R., 1995, Role of Excess PbO on the Microstructure and Dielectric-Properties of Lead Magnesium Niobate, *Journal of Materials Research*, 10 (4), 953-61.
- Haertling G.H., 1999, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818.
- Inada M., 1977, Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics, p. 95-102.
- Jaffe B., C.W.R., Jaffe H., 1971, Piezoelectric Ceramics, New York, p.
- Jordan T. L., O.Z., 2001, Piezoelectric Ceramics Characterization. NASA/CR-2001-211225: 28.
- Kalem V., 2011, Development of Piezoelectric Ceramics for Ultrasonic Motor Applications, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

- Kao K.C., 2004, Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes, Boston, MA, p.
- Kelly J., Leonard M., Tantigate C., Safari A., 1997, Effect of Composition on the Electromechanical Properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (4), 957-64.
- Ketsuwan P., Ngamjarurojana A., Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., 2007, Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Dielectric, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Nb-Doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics, 358, 35-41.
- Lee S., Yoo J., Kim I., Song J., 2008, Piezoelectric Characteristics of Low Temperature Sintering $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics as a Function of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ Substitution, *Journal of Electroceramics*, 23 (2-4), 426-31.
- Lente M.H., Zanin A.L., Vasiljevic J., Dos Santos I.A., Eiras J.A., Garcia D., 2004, Temperature Coefficient of Piezoelectric Constants in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics, *Materials Research*, 7 (2).
- Liu L., Fan H., Ke S., Chen X., 2008, Effect of Sintering Temperature on the Structure and Properties of Cerium-Doped $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 Piezoelectric Ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (504-8).
- Moulson A.J., Herbert J.M., 2003, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, New York, p.
- Moulson A.J.H., J. M., 1990, Electroceramics: Materials Properties Applications, London, p.
- Naceur H., Megriche A., El Maaoui M., 2014, Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electrical Properties of $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Solid Solutions, *Journal of Advanced Ceramics*, *Journal of Advanced Ceramics*, 3 (1) (17-30).
- Newnham R.E., 2005, Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure, Oxford University Press, p.
- Park S.E., Shrout T.R., 1997, Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals for Electro-Mechanical Actuators, *Materials Research Innovations*, 1 (1), 20-5.
- Pilgrim S.M., Massuda M., Prodey J.D., Ritter A.P., 1992, Electromechanical Properties of Some $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 -(Ba,Sr) TiO_3 Ceramics .1., *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (7), 1964-9.
- Shrout T.R., Fielding J., 1990, Relaxor Ferroelectric Materials, *Ieee 1990 Ultrasonics Symposium : Proceedings*, Vols 1-3711-20.

- Shrout T.R., Swartz S.L., 1983, Dielectric-Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate, *Materials Research Bulletin*, 18 (6), 663-7.
- Smith W.F., 1996, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İstanbul, p.
- Swartz S.L., Shrout T.R., 1982, Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate, *Materials Research Bulletin*, 17 (10), 1245-50.
- Swartz S.L.S., T. R.; Schulze W.A.; Cross L.E., 1984, Dielectric-Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (5), 311-5.
- Tailor H., 2004, Synthesis and Characterization of Complex Perovskite Solid Solutions, Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada.
- Takahashi S., Sasaki Y., Kawai H., Hirose S., 1996, High-Power Piezoelectric Characteristics in $\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solution System, *Isaf '96 - Proceedings of the Tenth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Vols 1 and 2* 309-12.
- Takahashi S., Yamamoto M., Sasaki Y., 1998, Nonlinear Piezoelectric Effect in Ferroelectric Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 37 (9B), 5292-6.
- Taşpınar E., 1997, Production and Characterization of Lead Zirconate Titanate and Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Piezoceramics, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Wakiya N., Ishizawa N., Saiki A., Shinozaki K., Mizutani N., 1993, Crystal Structural Studies of Thermal-Decomposition Process of $\text{PbMg}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)}\text{O}_3$ Single-Crystal into Pyrochlore Type Compound, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 (1), 8-12.
- Wakiya N., Kim B.H., Shinozaki K., Mizutani N., 1994, Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead Magnesium Niobium Oxygen System, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 (6), 612-5.
- Weast R.C., Astle M.J., 1979-1980, Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, FL, A.B.D., p.
- Wu T.B., Shyu M.J., Chung C.C., Lee H. Y., 1995, Phase-Transition and Ferroelectric Characteristics of $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{(1-x)}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ Ceramics Modified with $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (8), 2168-74.

- Ye Z.G., 1998, Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties and Phase Transitions, *Oxides*, 155-1 81-122.
- Zhu R., Yin Y., Fang B., Chen Z., Zhang S., Ding J., Zhao X., Luo H., 2016, Optimizing Structure and Electrical Properties of High-Curie Temperature PMN-PHT Piezoelectric Ceramics via Tailoring Sintering Process, *The European Physical Journal-Applied Physics*, 74 (3) (30101).



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Osman DÜZEN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : MERSİN 08.02.1990
Telefon : 05319962077
Faks : -
e-mail : osmanduzen@windowslive.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: M.T.S.O Anadolu Lisesi MERSİN	2008
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi KONYA	2013
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi KONYA	2013-HALEN
Doktora	: -	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-Halen	AHS Anadolu Hidrolik A.Ş.	Metalurji ve Malzeme Mühendisi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce, İspanyolca

YAYINLAR

Düzen O., Kalem V., 2017, *PMN-PT-PMS Seramiklerinde Sinterleme Sıcaklığı Etkisiyle Yapısal ve Elektriksel Özelliklerin Optimizasyonu*, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(2), 144-152 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).