

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKILANDIRILMIŞ PNN-PZT PİEZOELEKTRİK**  
**SERAMİKLERİN TOZ SENTEZİ, SİNERLENMESİ VE**  
**ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU**

**MERVE TEBER**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2018**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKILANDIRILMIŞ PNN-PZT**  
**PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN TOZ**  
**SENTEZİ, SİNTERLENMESİ VE**  
**ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU**

**MERVE TEBER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ**

**GEBZE**

**2018**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SYNTHESIS, SINTERING AND**  
**ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF**  
**DOPED PNN-PZT PIEZOELECTRIC**  
**CERAMICS**

**MERVE TEBER**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

**GEBZE**  
**2018**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/12/2017 tarih ve 2017/63 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/12/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Merve Teber'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Uğur ÖZSARAÇ

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

## ÖZET

Kurşun nikel niyobat - kurşun zirkonat titanat (PNN-PZT) relaksör ferroelektrik seramiği perovskit kristal yapısında kristalleşmektedir. Bu malzeme üstün piezoelektrik özellikler sergilemektedir. Katkılandırma yapılarak bu üstün piezoelektrik özelliklerde iyileşmeler sağlanabilmektedir. Bu çalışmada 0.55PNN-0.45PZT oranına sahip relaksör ferroelektrik malzemesine %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkısı ilave edilmiştir. Tozlar Columbite yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Daha sonra bu sentezlenen tozlardan 100MPa basınç altında 13 mm çapındaki kalıplarda tek eksenli pres kullanılarak seramik yaş numuneler üretilmiştir. Bu disk şeklindeki seramik numuneler 1050 - 1250 °C sıcaklık aralığında ikişer saat sinterlenerek sıcaklığa bağlı mikroyapı değişimleri ve piezoelektrik, dielektrik ve ferroelektrik özellikleri incelenmiştir.

Fe katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin, katkılandırılmamış olana göre piezoelektrik özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. Ancak bu artış Fe katkı miktarının artışıyla doğru orantılı olmamıştır. %1,4 mol Fe içeren PNN-PZT seramiklerinde en yüksek piezoelektrik yük katsayısı elde edilmiştir. Denenmiş olan farklı sinterleme sıcaklıklarından elde edilen SEM görüntülerinde sıcaklık arttıkça tanelerde büyüme olduğu gözlemlenmiştir. Alınan yoğunluk ölçümlerinde sıcaklık artışına bağlı olarak yoğunluklarda gözenekli yapının etkisiyle düşüş gözlemlenmiştir.

Üretilen seramiklerin her sinterleme sıcaklığında perovskit yapıya sahip olduğu XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Yapılan sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri sonucunda Fe katkılandırmanın Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan katkılandırmalar sayesinde piezoelektrik ve dielektrik özelliklerde artış açıkça görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler: PNN-PZT, Seramik, Relaksör Ferroelektrik, Katkılandırma, Piezoelektrik, Dielektrik.**

## SUMMARY

Lead nickel niobate - lead zirconate titanate (PNN-PZT) relaxor ferroelectric ceramics crystalize in perovskite crystal structure. This material exhibits superior piezoelectric properties. By doping, these piezoelectric properties could be further improved. In this study, The effect of 1,0 mol , 1,2 mol , 1,4 mol and 1,6 mol % Fe doping on the properties of relaxor ferroelectric 0.55PNN-0.45 PZT ceramic were studied. The powders were synthesized by the Columbite method. Subsequently, pressures of 100 MPa were applied to the powders, to make ceramic green samples, uniaxially in a 13 mm diameter die. These ceramic samples were then sintered for 2 hours in a temperature range of 1050 to 1250 °C and their microstructural evolution as well as piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties as function of temperature were investigated.

An appreciable increase in the properties of Fe-doped PNN-PZT ceramics as compared to that of undoped ones have been observed. However, this increase was not directly proportional to the increase in the amount of Fe added. The highest piezoelectric coefficient was obtained in PNN-PZT ceramics containing 1.4% mol Fe. From the SEM images, it was observed that as the temperature was increased, normal grain growth took place. Density was found to increase with increasing temperature.

The XRD results show that phase pure perovskite structure was obtained after sintering. As a result of the measured dielectric properties, an increase was observed in the Curie temperature ( $T_c$ ) as compared to that of the undoped PNN-PZT ceramics. The increase in piezoelectric and dielectric properties was evident thanks to the doping.

**Key Words: Ceramic, Relaxor Ferroelectric, Doping, Piezoelectric, Dielectric, PNN-PZT.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi-manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen, her zaman sorularıma sabırla cevap veren, güler yüzünü bizlerden hiç eksik etmeyen saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Eğitimim süresince bilgi birikiminden yararlandığım, çalışmalarımı yürütebilmem için gereken becerileri bana sabırla aktaran, gerektiğinde abiliğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Erdem AKÇA' ya teşekkür ederim.

Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çatısı altında yer alan saygıdeğer bütün hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, laboratuvar çalışmaları esnasında bana azami ölçüde yardım eden Yunus KAYA'ya, geldiği günden beri desteğini benden esirgemeyen ve her daim yardımcı olamaya çalışan sevgili ekip arkadaşım Murat MURUTOĞLU'na, her zaman yanımda olup bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Gökhan GÜNAY 'a, sabırla beni dinleyen ve her daim bana destek olan sevgili ofis ve laboratuvar arkadaşlarım Anıl BOZDOĞAN, Aycan KARAMAN, Tuba YILDIZ, Ünsal ÜNVER, Gürkan ÖZYAZICI, Kadir KOÇAK, Sevim ERDÖL, Ceren SALMAN, Eren SALMAN, Emine ALTINTAŞ, Aslı ŞAHİN, Hüseyin SARI, Yenal YALÇINKAYA, Ömer ÇAKMAK, Dr. Mehmet KONYAR, Ayşe BERKSOY YAVUZ, Sinan DURSUN, Mehmet YAZICI ve daha ismini yazmadığım birçok değerli arkadaşşıma teşekkür ediyorum.

Deneyisel çalışmalarımı ölçüm ve analizleriyle destekleyen Adem ŞEN ve Ahmet NAZIM' a teşekkürleri bir borç bilirim.

Dünümde bugünümde maddi-manevi hiçbir desteklerinin benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Hayatıma girdiğinden beri mükemmel bir sabırla bana destek olan, her daim beni sakinleştiren gerek tez çalışmalarım süresince gerek tez yazım aşamasında bana yardım ederek iş yükümü hafifleten, sevgili yol arkadaşım Mehmet AKSOY' a çok teşekkür ederim.

Son olarak tezimi bitirmeyi başılabildiğim ve kadınların da mühendis olabileceğini gösterebildiğim için en çok kendime teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	1
2. TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Elektroseramikler	3
2.2. Dielektrik Özellik	3
2.2.1. Dielektrik Sabit	6
2.3. Piezoelektrik Özellik	7
2.3.1. Kristal Simetri ve Nokta Grupları	9
2.3.2. $ABO_3$ Perovskit Kristal Yapısı	11
2.3.3. Kurşunlu Piezoelektrik Malzemeler	11
2.3.4. Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	15
2.4. Ferroelektrik Özellik	16
2.4.1. Kendinden Polarizasyon Mekanizması	18
2.4.2. Curie Sıcaklığının Etkisi	20
2.4.3. Relaksör Ferroelektrikler	24
2.4.4. PNN-PZT Relaksör Ferroelektrik Sistemi	26
2.4.5. Relaksör Ferroelektriklerde Katkılama	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. Kullanılan Hammaddeler	31
3.2. PNN-PZT Numune Hazırlama	31
3.2.1. Toz Sentezi	33
3.2.2. Numunelerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi	34

3.3. Karakterizasyon	35
3.4. Elektriksel Karakterizasyon	36
3.4.1. Polarizasyon–Elektrik Alan (P-E) Ve Gerinim-Elektrik Alan (%s-E) Histerezis Ölçümleri	36
3.4.2. Kutuplama	36
3.4.3. Dielektrik Ölçümler	36
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	37
4.1 Faz Oluşumu	37
4.1.1. $(\text{Ni}_{0.1833}\text{Nb}_{0.3666}\text{Zr}_{0.135}\text{Ti}_{0.315})\text{O}_2$ Faz Oluşumu	37
4.1.2. 0.55PNN-0.45PZT+%xFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Faz oluşumu	38
4.1.3. % 1,2 mol ve % 1,4 mol Fe Katkılandırılmış PNN-PZT Numunelerinin Faz Oluşumu	39
4.2. Mikroyapı Karakterizasyonu	42
4.3. Sıcaklığın Yoğunlaşma Davranışına Etkisi	51
4.4. Elektriksel Karakterizasyon	56
4.4.1. Piezoelektrik yük katsayısı ( $d_{33}$ ) ve Dielektrik sabiti ( $\epsilon_r$ ) ölçüm sonuçları	56
4.4.2. Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) ve % Gerinim-Elektrik Alan Ölçüm Sonuçları (%s-E)	60
5. GENEL SONUÇLAR	71
5.1. Öneriler	71
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	77

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
°	: Derece
Å	: Angström
$A_{\alpha}$	: Antiferroelektrik Özellik
$Ba^{+2}$	: +2 Değerlikli Baryum İyonu
$BaTiO_3$	: Baryum Titanat
C	: Curie Sabiti
$C_2H_2O_8Pb_3$	: Kurşun Karbonat
Ce	: Seryum
cm	: Santimetre
$C_p$	: Kapasitans
$Cr_2O_3$	: Kromat
$d_{33}$	: Piezoelektrik Yük Katsayısı
dk	: Dakika
E	: Elektrik Alan
$E_t$	: Kritik Elektrik Alan
F	: Kuvvet
$F_{\alpha}$	: Rombohedral Fazı
$F_{\beta}$	: Tetragonal Fazı
$Fe^{+3}$	: +3 Değerlikli Demir İyonu
$Fe_2O_3$	: Demir III Oksit
$F_{PC}$	: Pseudo-Cubic Fazı
Hz	: Hertz
K	: Potasyum
$K^{+1}$	: +1 Değerlikli Potasyum İyonu
kHz	: Kilohertz
$KNbO_3$	: Potasyum Niyobat
kV	: Kilovolt
$La^{+3}$	: +3 Değerlikli Lantanyum İyonu

$\text{Li}_2\text{O}$	: Lityum Oksit
m	: Metre
$m_{\text{askıda}}$	: Askıda Ağırlık
$\text{Mg}^{+2}$	: +2 Değerlikli Magnezyum İyonu
MHz	: Megahertz
$m_{\text{Islak}}$	: Islak Ağırlık
$m_{\text{Kuru}}$	: Kuru Ağırlık
$\text{Mn}^{+4}$	: +4 Değerlikli Mangan İyonu
MPa	: Mega Pascal
ms	: Milisaniye
N	: Newton
$\text{NaTaO}_3$	: Sodyum Tantalat
$\text{Nb}^{+5}$	: +5 Değerlikli Niyobyum İyonu
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	: Niyobat
$\text{Ni}^{+2}$	: +2 Değerlikli Nikel İyonu
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	: Columbite Fazı
$\text{NiO}$	: Nikel Oksit
O	: Oksijen
$\text{O}^{-2}$	: -2 Değerlikli Oksijen İyonu
P	: Polarizasyon
Pb	: Kurşun
pC	: Piko Coulomb
$P_r$	: Kalıntı Polarizasyonu
$P_s$	: Kendinden Polarizasyon
$Q_m$	: Mekanik Kalite Faktörü
$\text{Sb}^{+5}$	: +5 Değerlikli Antimon İyonu
$\text{SiC}$	: Silisyum Karbür
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	: Samaryum III Oksit
$\text{Sn}^{+4}$	: +4 Değerlikli Kalay İyonu
T	: Sıcaklık
$T_0$	: Curie Sıcaklığına Çok Yakın Sıcaklık
$\tan\delta$	: Dielektrik Kayıp
$T_c$	: Curie Sıcaklığı

Ti	: Titanyum
Ti <sup>+4</sup>	: +4 Değerlikli Titanyum İyonu
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum Dioksit
W <sup>+6</sup>	: +6 Değerlikli Wolfram İyonu
Zn <sup>+2</sup>	: +2 Değerlikli Çinko İyonu
Zr	: Zirkonyum
Zr <sup>+4</sup>	: +4 Değerlikli Zirkonyum İyonu
ZrO <sub>2</sub>	: Zirkonya
γ	: Lorenz Faktörü
ε <sub>0</sub>	: Vakumun Geçirgenliği
ε <sub>r</sub>	: Dielektrik Geçirgenlik
μm	: Mikrometre
ρ <sub>deneyssel</sub>	: Deneysel Yoğunluk
ρ <sub>görelil</sub>	: Görelil Yoğunluk
ρ <sub>su</sub>	: Suyun Yoğunluğu
ρ <sub>teorik</sub>	: Teorik Yoğunluk
s	: Gerinim
(K,Na)NbO <sub>3</sub>	: Potasyum-Sodyum Niyobat
ABO <sub>3</sub>	: Perovskite Kristal Yapısı
ağr	: Ağrlıkça
B <sub>I</sub>	: B <sub>I</sub> İyon Boşluğu
B <sub>II</sub>	: B <sub>II</sub> İyon Boşluğu
BLSF	: Bizmut Katmanlı Yapı Ferroelektrikler
BNT	: Bizmut Sodyum Titanat
BNT-BT	: Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat
BNT-BT-CeO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat – Seryum Oksit + Lantanyum Oksit
BNT-BT-MnCO <sub>3</sub>	: Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat – Mangan Karbonat
BNT-BT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat – Niyobat
BNT-BZT	: Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat-Zirkonat
BZT	: Baryum Titanat-Zirkonat
CCS	: Kadmiyum Krom Sülfür
KDP	: Potasyum Dihidrojen Fosfat

MFS	: Morfotrofik Faz Sınırı
PBN	: Kurşun Baryum Niyobat
PFW	: Kurşun Demir Wolfram Oksit
PLZT	: Kurşun Lantanat-Zirkonat
PMN	: Kurşun Magnezyum Niyobat
PNN	: Kurşun Sodyum Niyobat
PZ-PT	: Kurşun Zirkonat – Kurşun Titanat
PZT	: Kurşun Zirkonat-Titanat
RNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	: Pyrochlor Fazı
RoHS	: Restriction of Hazardous Substances
SBN	: Stronsiyum Baryum Niyobat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SONAR	: Sound Navigating and Ranging
XRD	: X-Işımları Kırınımı (X-Ray Diffraction)

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Şekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Elektronik polarizasyonun oluşum mekanizması.	4
2.2: İyonik polarizasyonun oluşum mekanizması.	5
2.3: Dipolar polarizasyonun oluşum mekanizması.	5
2.4: Uzay yükleri & difüzyonal polarizasyon mekanizması.	6
2.5: Polarizasyon mekanizmalarının dielektrik sabitine frekansa bağlı olarak katkısı.	7
2.6: Piezoelektrik etkiye bağlı olarak sıkışma ve gerilme mekanizması.	8
2.7: Elektrostriction, ideal piezoelektrik ve ferroelektrik piezoelektrik malzeme için mekanik gerinimin kutuplanma yönü ve buna dik yöndeki değişimi.	9
2.8: 32 kristal nokta grubu sınıflandırılması.	10
2.9: ABO <sub>3</sub> Perovskit Yapısı.	11
2.10: Kurşun zirkonat-kurşun titanat ikili faz diyagramı.	13
2.11: PZ-PT sisteminde morfolofik faz sınırına göre piezoelektrik sabiti ve elektromekanik eşleşme katsayısı değişimi.	14
2.12: Ferroelektrik malzemelerde histerezis eğri oluşumu.	17
2.13: Ferroelektrik malzemelerde a) tek kristal b) tek kristal olmayan seramiklerde histerezis eğri değişimi.	18
2.14: Perovskit kristalinde oluşması muhtemel latis titreşimleri. a) başlangıç kübik yapı, b) simetrik uzama, c) merkez katyonlarının beraber hareketi, d) merkez katyonlarının zıt yönlü hareketi.	19
2.15: Baryum titanat kristalinin kendinden polarizasyon mekanizması.	20
2.16: a) Baryum titanat, b) KDP ve c) Rochelle Tuzu için sıcaklık-polarizasyon/dielektrik sabiti ilişkisi.	21
2.17: Baryum titanat kristalinin Curie sıcaklığındaki kristal yapı değişimi.	22
2.18: Rochelle Tuzu'nun a) Curie sıcaklığının altındaki b) Curie sıcaklığının üstündeki histerezis döngüsü.	23
2.19: BaTiO <sub>3</sub> kristalinde çift histerezis eğri oluşumu.	24
2.20: ABO <sub>3</sub> tipi kristal yapı için a) düzenli oryantasyondan dolayı düşük titreşim, b) düzensiz oryantasyondan dolayı yüksek titreşim modeli.	25

2.21:	PNN-PZ-PT üçlü denge diyagramı.	28
3.1:	Fe katkılı PNN-PZT relaksör ferroelektrik üretim şeması.	32
4.1:	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen $(\text{Ni}_{0.1833}\text{Nb}_{0.3666}\text{Zr}_{0.135}\text{Ti}_{0.315})\text{O}_2$ tozunun XRD grafiği.	37
4.2:	0.55PNN-0.45PZT+%xFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozunun farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon sonrası XRD grafiği.	39
4.3:	%1,0 mol Fe katkılanmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.	40
4.4:	%1,2 mol Fe katkılanmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.	41
4.5:	%1,4 mol Fe katkılanmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.	41
4.6:	%1,6 mol Fe katkılanmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.	42
4.7:	%1,0 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	43
4.8:	%1,0 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	44
4.9:	%1,2 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	45
4.10:	%1,2 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	46
4.11:	%1,4 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	47
4.12:	%1,4 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.	48

- 4.13: %1,6 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeye sahip numunelerin SEM görüntüleri. 49
- 4.14: %1,6 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeye sahip numunelerin SEM görüntüleri. 50
- 4.15: Numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri. 51
- 4.16: %1,0 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü. 53
- 4.17: %1,2 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü. 54
- 4.18: %1,4 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü. 55
- 4.19: %1,6 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü. 56
- 4.20: Sinterleme sıcaklığına göre %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkılanmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiklerinin  $d_{33}$  değerleri. 57
- 4.21: Sinterleme sıcaklıklarına göre a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe katkılanmış PNN-PZT seramiklerinin dielektrik sabiti ölçümleri. 59
- 4.22: Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti – dielektrik kayıp grafiği. 59
- 4.23: a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe katkılanmış PNN-PZT seramiklerinin farklı sinterleme şartlarındaki polarizasyon-elektrik alan grafikleri. 61
- 4.24: Sıcaklığa bağlı olarak farklı kompozisyonların polarizasyon-elektrik alan eğrilerinin karşılaştırılması, a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C. 62

- 4.25: Katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı katkı miktarlarındaki a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe oranına göre gerinim-elektrik alan eğrisinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki davranışları. 63
- 4.26: Katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı sinterleme sıcaklıklarında a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C Fe oranına göre gerinim-elektrik alan eğrisinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki davranışları. 65
- 4.27: Kutuplanmış numunelerden alınan unipolar polarizasyon-elektrik alan grafiklerinin farklı kompozisyonlardaki sıcaklığa bağlı davranışları. a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe. 66
- 4.28: Sinterleme sıcaklıklarına göre farklı PNN-PZT kompozisyonlarının unipolar polarizasyon-elektrik alan davranışı. a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C. 67
- 4.29: Farklı kompozisyonlardaki PNN-PZT seramiklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri. a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe. 68
- 4.30: Farklı sinterleme sıcaklıklarındaki numunelerin unipolar gerinim-elektrik alan grafiklerinin kompozisyonlar arasındaki değişimi. a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C. 70

# TABLULAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Bazı kurşunsuz piezoelektrik malzemeler ve elektriksel özellikleri.	16
2.2: Bazı relaksör ferroelektrikler ve kristal yapıları.	26
2.3: Bazı relaksör feroelektriklere yapılan katkılar ve elektriksel özelliklere etkisi.	30
3.1: Çalışmada kullanılan hammadde ve kimyasallar.	31
4.1: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen $d_{33}$ değerleri.	58
4.2: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen kalıntı polarizasyonu.	63
4.3: Unipolar gerinim-elektrik alan eğrilerinden elde edilen piezoelektrik gerinim katsayısı.	69

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Genellikle birincil yapıda iyonik ve/veya kovalent bağlı metal-ametal çifti inorganik malzemeler olarak tanımlanan seramik malzemelerin günümüzde kullanım alanı teknolojinin gelişimiyle beraber oldukça yaygınlaşmıştır [1]. Öyle ki, seramiklerin günlük hayatımızdaki yeri sadece mutfak eşyaları ve vitrifiye olmaktan çıkmış, teknik cihaz donanımlarında ve yüksek teknoloji gerektiren uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [2].

Teknik seramikler olarak da adlandırılan ileri seramik malzemeleri yüksek saflık oranı ile ön plana çıkmaktadır ve gösterdiği manyetik, optik ve elektronik özellikler malzemenin mikroyapısı ile doğrudan ilgilidir [2].

Elektroseramikler denince akla ilk gelenlerden bir tanesi piezoelektrik seramiklerdir. Piezoelektrik etki, en basit şekilde mekanik etkiye tepki olarak malzeme yüzeyinde elektriksel bir yük oluşması olarak ifade edilebilir. Bu etkinin tersi de ters piezoelektrik etki olarak bilinir ve uygulanan elektrik alanına karşılık malzemede şekil değişimi meydana gelir. Piezoelektrik etkinin net olarak gözlemlenebilmesi için malzeme içerisindeki tüm domainlerin aynı yönde yönlendirilmesi gerekmektedir.

Bütün piezoelektrik malzemelerde kendinden kutuplaşma gözlemlenmektedir. Bu tür malzemelerin bir kısmı ferroelektrik olarak adlandırılırlar. Dışarıdan uygulanan bir elektrik alanla beraber, içerisindeki kutup çiftleri aynı yönde yönlendirilerek kutuplandırılabilirler. Kutuplama işlemi yapılan bu malzemeler daha sonra elektriksel ölçüme alınarak elektriksel ve mekanik olarak incelenmektedirler.

Malzemelerin elektriksel ve mekanik özellikleri, çeşitli katkılandırılmalarla değiştirilebilmektedir. Bazı katkılandırılmalar piezoelektrik katsayıya daha fazla etki ederken, bazıları ise Curie sıcaklığı üzerinde etkili olabilmektedirler.

Bu araştırma tezinde, yüksek piezoelektrik özellik gösteren  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PNN-PZT) seramik tozlarının sentezi, sinterlenmesi ve elektriksel karakterizasyonu çalışılmıştır. Relaksör ferroelektrik özellik gösteren PNN seramikleri PZT katkılandırılması sonucu ferroelektrik özellik göstermektedirler. 700

$pC/N$  dan daha yüksek pizelektrik katsayıya sahip olması bu seramikleri göreceli yüksek deplasman gerektiren endüstriyel uygulamalar için cazip kılmaktadır. Başka katkılandırmalar da yaparak piezoelektrik katsayıyı artırmak mümkündür. Bu tezde mikroyapı kontrolü ve ekstra katkılandırmalarla yüksek deplasman uygulamaları için PNN-PZT seramikleri üretilecektir. Yöntem olarak Columbite yöntemi ile katı hal toz sentezi kullanılacaktır. PNN-PZT seramiklerinde mikroyapı özellik ilişkileri araştırılacak, pizelektrik katsayıyı daha da geliştirmenin yollarına bakılacaktır. PNN-PZT seramiklerinin proses şartları optimize edilecektir.



## 2. TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Elektrosramikler

Teknik sramiklerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması yapıldığında, en dikkat çekici özelliği barındıran sramiklerin elektrosramikler olduğu dikkati çekmektedir. Bu malzemeler elektriksel özelliklerinin yanısıra optik ve manyetik özellikleriyle de ön plana çıkan malzemelerdir. Öyle ki, kendi içinde dahi birçok alt dala ayrılan elektrosramikler ikinci dünya savaşı ile beraber gelişen teknolojinin ayrılmaz parçalarından birisi olmayı başarmışlardır.

Elektrosramikler dielektrik ve iletken sramikler olarak iki ana bölümde incelenmektedirler [3]. Dielektrik sramikler ise lineer ve lineer olmayan dielektrik davranış gösteren malzemeler olarak incelenir.

Günümüzde elektrosramiklerin üretim payı toplam sramik üretimi çıktısına bakıldığında pastadan çok az bir miktar pay almasına rağmen, katma değer oranının oldukça yüksek olması ve günümüz hayatında birçok alanında uygulanabilir olması sebebiyle araştırmaların ilgi odağı konumunda bulunmaktadır. Su altı SONAR sistemlerinde, ultrasonik uygulamalarda, mikroelektronik entegre devre sistemlerinde oldukça yaygın olarak elektrosramiklerin gözlenmesi mümkündür [4].

### 2.2. Dielektrik Özellik

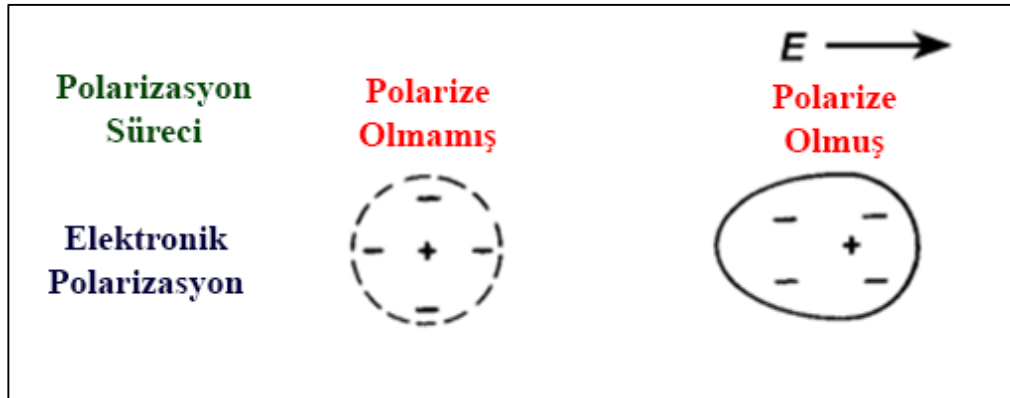
Dielektrikler yalıtkan oldukları için yüksek elektriksel dirence sahiptirler. Dielektrik aynı zamanda malzemelerin yalıtkan olduğunu ifade eden bir terimdir. Dielektrik malzemeler; kapasitör dielektrik malzemeler ve mikrodalga dielektrik malzemeler olarak iki ana grupta incelenmektedir. Yüksek dielektrik katsayısına sahip malzemeler genelde kapasitör dielektrik malzeme olarak kullanılırken [5], [6], [7], [8], düşük dielektrik katsayısına sahip malzemeler ise mikrodalga dielektrik malzemeler olarak sramik sektöründe kullanılmaktadır [9].

Dielektrik bir malzeme elektriksel alana maruz kalırsa, elektrik yükleri, iletkenlerde olduğu gibi malzeme üzerinden bir akım oluşturmaksızın, sadece belirli bir miktar kendi denge konumlarından kaymalar gösterirler ki bu durumda da

dielektrik polarizasyon oluşmaktadır. Bu polarizasyon etkisiyle, pozitif yükler elektrik alan yönünde, negatif yükler ise elektrik alanın zıt yönünde konumlanırlar [10]. Dielektrik malzemelerde bu dielektrik polarizasyonun oluşması demek basit bir tabirle elektriksel yüklerin de depolanması anlamına gelmektedir. Dielektriklerde dört ana polarizasyon mekanizması vardır.

- Elektronik Polarizasyon
- İyonik Polarizasyon
- Dipolar Polarizasyon
- Uzay Yükleri

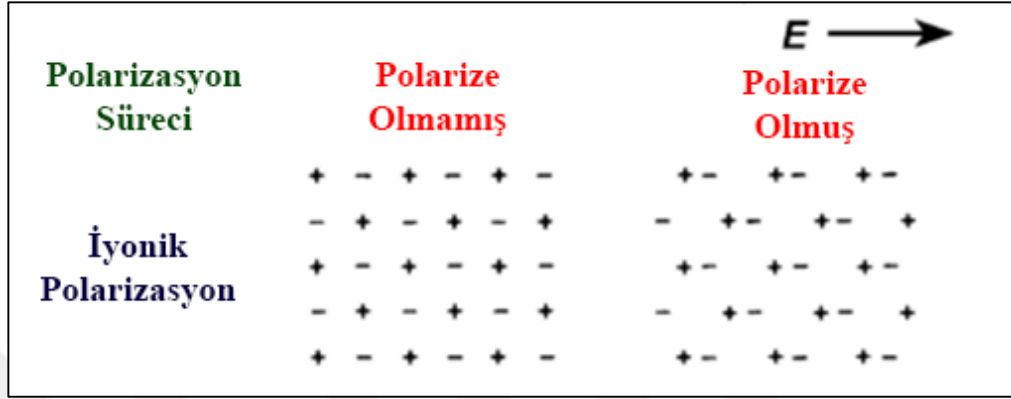
Elektronik polarizasyon, dielektrik malzemeye uygulanan elektrik alanla beraber malzeme içerisinde bulunan dipoller yönlendirilir ve polarize olurlar. Şekil 2.1'deki gibi atomun yapısını şematik olarak düşünürsek, merkezde pozitif yüklü bir çekirdek ve etrafında negatif yüklü bir elektron bulutu vardır ve bu elektronlar çekirdek etrafında simetrik olarak konumlanmıştır. Elektrik alanla beraber pozitif yüklü çekirdek ve negatif yüklü elektron bulutunun ortalama konumlarında değişiklik olacak ve daha önce sahip olan simetride bozulmalar meydana gelecektir. Bu durumda bir elektriksel zıt kutuplara sahip bir çift meydana gelecektir. Elektronik polarizasyon  $10^{12}$ - $10^{15}$  Hz. frekanslarında gözlemlenebilen bir mekanizmadır [10].



Şekil 2.1: Elektronik polarizasyonun oluşum mekanizması.

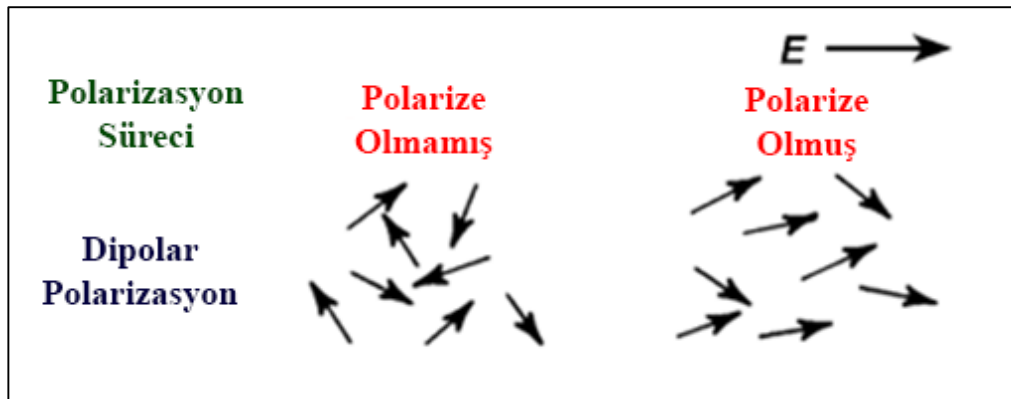
İyonik polarizasyon, pozitif ve negatif yüklü iyonların arasındaki bağ mesafesi, elektrik alan sıfırken sabittir ve belirli bir simetri konumunda bulunmaktadır. Şekil 2.2'ye bakılırsa, elektrik alan uygulandığında ise negatif yükler ve pozitif yükler bir

arada olmak isteyerek simetriyi bozacak ve bu durumda da bağlarda bir gerilim meydana gelecektir. Bu gerilimin sonucu olarak malzemede bir yük depolama ortaya çıkacaktır. İyonik polarizasyon  $10^9$ - $10^{12}$  Hz frekanslarında gözlemlenebilmektedir [10].



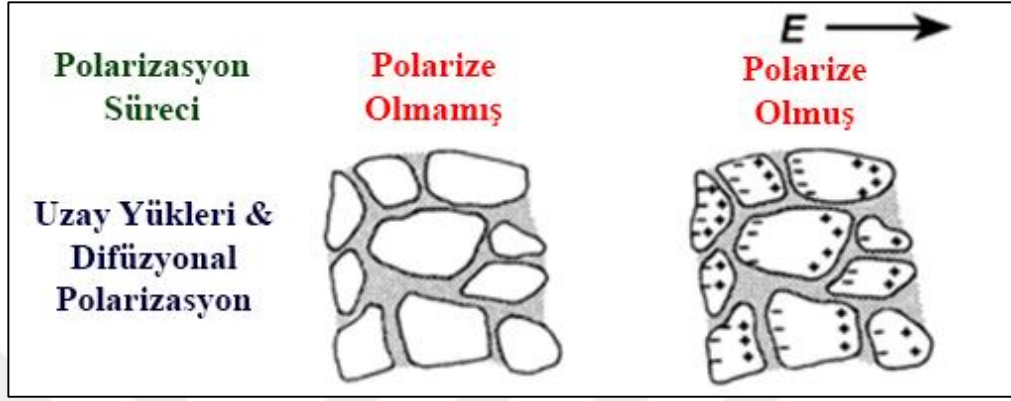
Şekil 2.2: İyonik polarizasyonun oluşum mekanizması.

Dipolar polarizasyon, moleküler polarizasyon olarak da isimlendirilebilmektedir. Elektronik ve iyonik polarizasyon elektrik alan sıfır olduğunda malzemelerde gözlenmezken, bazı malzemelerin bünyesinde hali hazırda bir dipol çifti mevcuttur. Fakat bu dipol çiftleri rastgele yönlendiğinden dolayı bir polarizasyon oluşturmaz. Elektrik alan uygulandığında ise bu dipoller yönlendirilerek polarize olurlar ve yük depolamaya katkıda bulunurlar (Şekil 2.3). Dipol polarizasyonu  $10^6$ - $10^9$  Hz frekanslarında gözlenmenin bir polarizasyon mekanizmasıdır [10].



Şekil 2.3: Dipolar polarizasyonun oluşum mekanizması.

Uzay yükleri'nin polarizasyona katkısına bakıldığında (Şekil 2.4) imprütelerden dolayı sistemde oluşan safsızlıklar, tane sınırları ve faz sınırlarının uzay yüklerinin polarizasyonunu durdurana kadar, bu yüklerin polarizasyon katkısı özellikle düşük frekanslarda vardır.



Şekil 2.4: Uzay yükleri & difüzyonal polarizasyon mekanizması.

### 2.2.1. Dielektrik Sabit

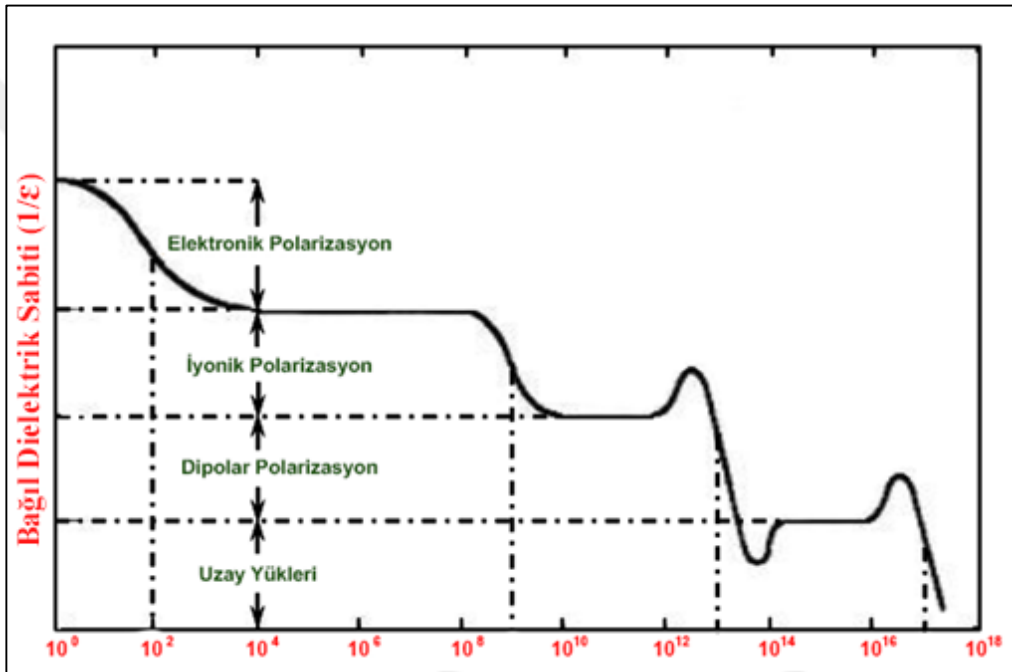
Dielektrik sabit,  $\epsilon_r$ , malzemenin boşluğa göre elektriksel yük depolayabilme özelliği olarak tanımlanabilir [11]. Bu sabiti daha iyi anlayabilmek için diğer bağlı değişkenlerle olan ilişkisini incelemek gerekmektedir. Skalär olarak incelemek gerekirse (Denklem 2.1) dielektrik sabit, elektriksel geçirgenlik ( $\epsilon$ ) ve sebest uzayın geçirgenlik sabitinin ( $\epsilon_0$ ) bir oranı olarak karşımıza çıkmaktadır. Uzay geçirgenlik sabiti ise  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F/m$ 'dir [12].

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (2.1)$$

Ferroelektriklerin dielektrik sabiti pek çok yalıtkanın dielektrik sabitinden dört mertebeye kadar daha büyük bir değere sahiptir. Düşük yoğunluklarından dolayı gazların dielektrik sabiti birden çok az bir miktar fazladır. Örneğin bir atmosfer basınç altında havanın dielektrik sabiti 1,0006 seviyelerindedir [13]. Birçok seramik ve polimer malzemenin de dielektrik sabitleri 2 ile 10 arasında değişmektedir. Polietilen için 2,3, silika cam içinse 3,9 civarındadır. Bu bahsi geçen malzemelerin birçoğu düşük yoğunluklu dielektrik malzemelerdir ve genellikle kovalent bağlıdır. Kovalent bağlı malzemeler görece olarak iyonik bağlı olan malzemelere

göre daha düşük dielektrik sabitine sahiptirler [11]. Örneğin suyun dielektrik sabiti 80 civarındayken [14]  $BaTiO_3$  için 1000 civarındadır [15]. Ancak uzay yükleri polarizasyon mekanizmasına sahip malzemelerde ise dielektrik sabiti çok yüksektir.

Daha önce bahsedilen dört polarizasyon mekanizması dielektrik sabitine katkıda bulunmaktadır. Bunu daha iyi anlayabilmek için Şekil 2.5'i incelemek gerekmektedir. Frekansa bağlı olarak dielektrik sabiti değişimine bakıldığında uzay yüklerinin çok düşük frekanslarda etkili olabildiği görülmektedir. Frekans arttığında ise sırayla dipolar, iyonik ve elektronik polarizasyon mekanizmaları devreden çıkmaktadır.

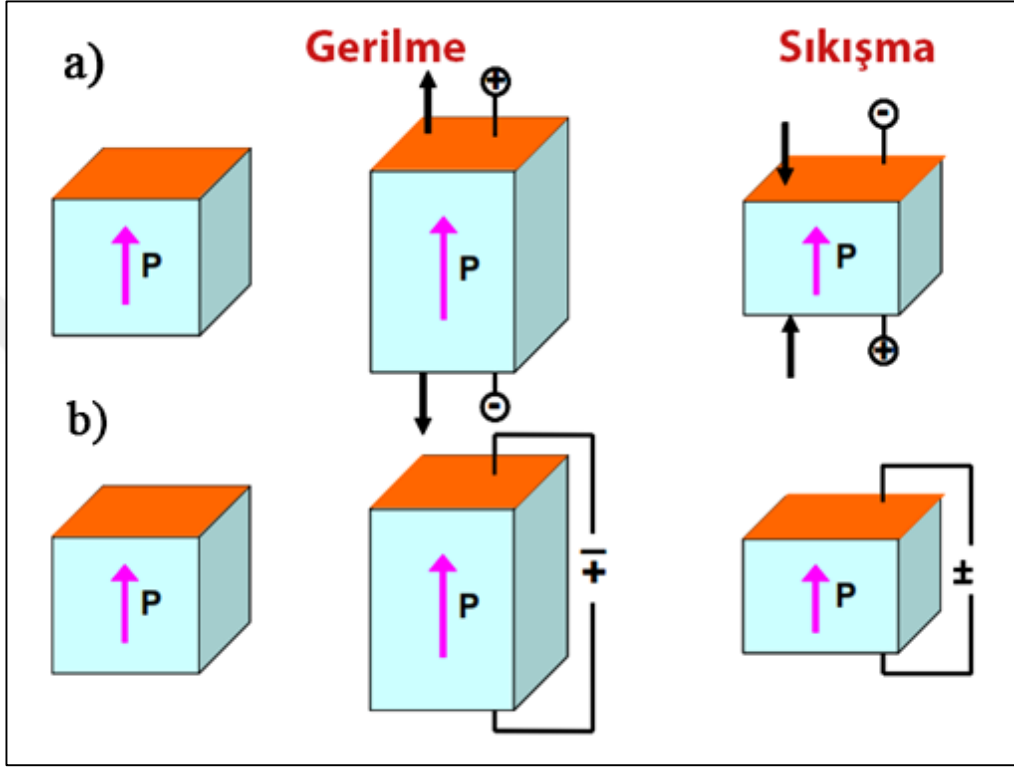


Şekil 2.5: Polarizasyon mekanizmalarının dielektrik sabitine frekansa bağlı olarak katkısı.

### 2.3. Piezoelektrik Özellik

Piezoelektrik özelliği basit olarak tanımlamak gerekirse, mekanik gerilim ve elektriksel polarizasyon arasındaki ya da tam tersi olarak mekanik gerilim ve uygulanan elektriksel alan arasındaki lineer ilişkidir. Piezoelektrik bir malzemeye dışarıdan mekanik bir kuvvet uygulandığında malzeme üzerinde elektriksel yükler açığa çıkar veya bunun zıttı olarak uygulanan elektrik alanla beraber malzemede bir takım mekanik yer değiştirmeler meydana gelir.

İnsanoğlunun piezoelektrik ile tanışması 1880’li yıllarda Perre Curie ve Jacques Curie isimli Fransız bilim adamları sayesinde olmuştur. Zaten hali hazırda piroelektrik özellik gösterdiği bilinen tourmaline, quartz, şeker ve Rochelle Tuzu gibi kristal yapıların incelenmesiyle piezoelektrik özelliklerin açıklaması daha kolay olmuştur.



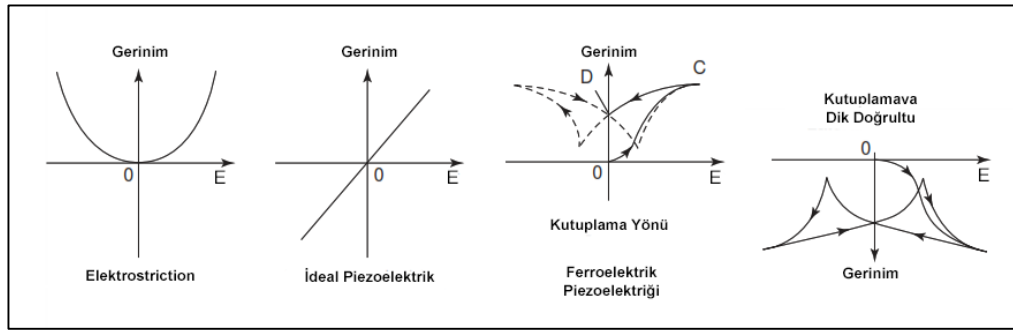
Şekil 2.6: Piezoelektrik etkiye bağlı olarak sıkışma ve gerilme mekanizması.

Piezoelektrik kristallere mekanik bir kuvvet ya da gerilim uygulandığında, ortaya çıkan elektriksel yüklerin mekanik gerilim ile doğru orantıda olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.6). Fakat piezoelektriğin tanımı bununla da sınırlı kalmamış, ters piezoelektrik etkinin de açıklanması çok değil bir yıl sonra gerçekleşmiştir. Gabriel Lippmann isimli bilim insanının matematiksel teorilere dayandırarak ters piezoelektrik etkiyi açıklaması 1881 yılında gerçekleşmiştir.

Tarihte piezoelektrik etkinin ilk rasyonel uygulaması ise tahmin edildiği gibi yine bir savaş sırasında gerçekleşmiş, 1. Dünya Savaşı esnasında piezoelektrik ultrasonik dönüştürücüler kullanılmıştır. Günümüzde ise piezoelektriklerin kullanım alanı oldukça gelişmiştir [16].

Piezoelektrik özellik gösteren malzemeleri daha iyi anlayabilmek için bünyelerinde bulunan elektrik dipollere yakından bakmak gerekmektedir. Bu dipoller, kristal yapı içerisindeki iyonların asimetrik yerleşiminden, yani kristal yapının centrosimetrik olmamasından kaynaklanmaktadır.  $\vec{P}$  ile ifade edilen bu dipoller, vektörel bir büyüklüktür. Dipoller komşu dipoller ile aynı yönde olma eğilimindedirler ve beraberce aynı yönlü dipoller belirli bölgelerle sınırlandırılırlar. Bu her bir bölgeye “Weiss domain”i adı verilir. Ferroelektrik malzemelerde farklı oryantasyonlara sahip olabilen bu domainler, güçlü elektriksel alan etkisinde tekrar yönlendirilebilmektedir [17].

Şekil 2.7’de piezoelektrik bir malzeme için uygulanan elektrik alanla beraber histerezis eğrideki polarizasyon değişimi gösterilmiştir. Kutuplanma süresince, malzemede kutuplanma yönünde ve ufak bir genişleme ve bu yöne dik doğrultuda bir daralma söz konusudur ve bu durumda gerinim kutuplanma yönünde pozitif olur. Bakır numunelerde eğri başlangıç noktası sıfırdan hareket ederek öncelikle C doyum noktasına ulaşır ve daha sonra da kalıcı D noktasına gelir. Kutuplamaya dik yöndeki gerinim negatif olur ve böylece hem kutuplama yönündeki hem de yanal yöndeki gerinim-elektrik alan ilişkisi bir kelebek şeklinde histerezis olmaktadır [18].



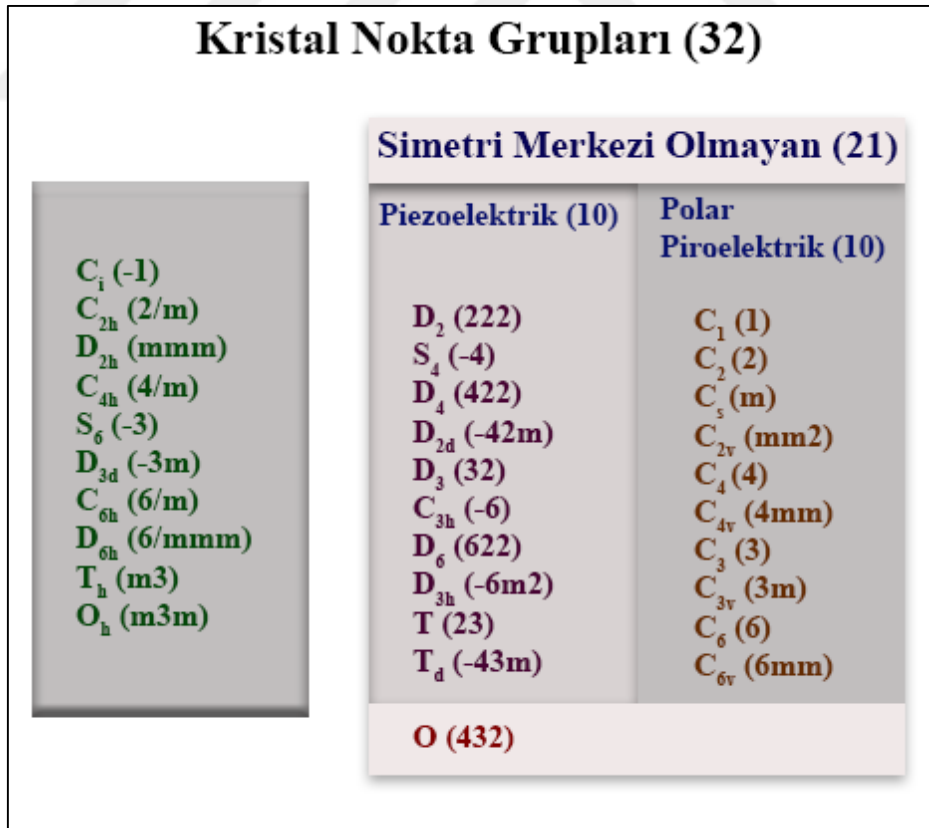
Şekil 2.7: Elektrostriksiyon, ideal piezoelektrik ve ferroelektrik piezoelektrik malzeme için mekanik gerininin kutuplanma yönü ve buna dik yöndeki değişimi.

### 2.3.1. Kristal Simetri ve Nokta Grupları

Simetrinin fiziksel özelliklere etkisi incelenirken, 4 ana simetriden bahsedilir. Bunlardan ilki malzemenin sahip olduğu kristal simetridir. Diğerleri ise sırayla dış kuvvetlerin simetrisi, yer değiştirme deplasmanının sonucu olarak açığa çıkan simetri

ve son olarak yer değiştirmenin dış kuvvetlere etkisiyle oluşan fiziksel özelliğin simetrisi olarak tanımlanabilir [11].

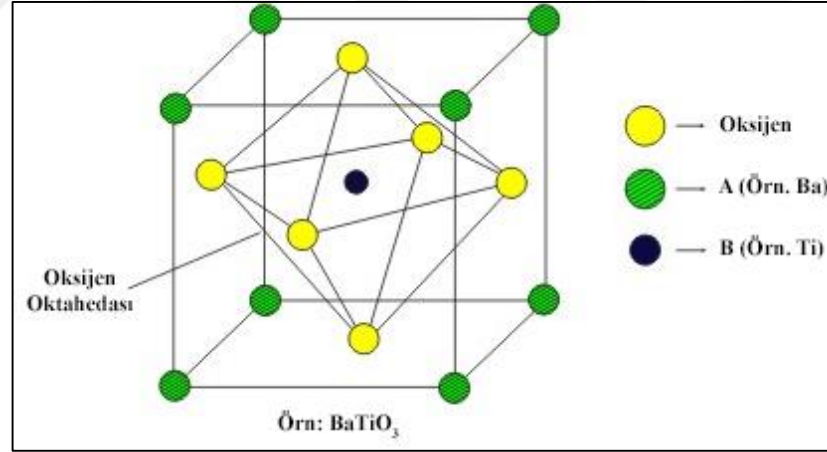
Bütün kristalin malzemeler 32 nokta grubundan bir simetriye sahiptirler. Polikristal malzemeler ise küresel simetri olarak belirlenmiş 7 adet Curie nokta grubundan bir simetriye sahiptirler [11]. Kristal malzemelerin içerisinde bulunduğu 32 nokta grubu ana hatlarıyla Şekil 2.8’de belirtilmiştir. Buna gore bu 32 nokta grubunu da kendi içinde sınıflandırmak istersek, kendi kristal yapısında hali hazırda bir simetri merkezine sahip olanlar ve olmayanlar olarak iki ana gruba ayrılmıştır. Simetri merkezi bulunan kristaller doğal olarak piezoelektrik etkiye sahip olmayan malzemelerdir. Fakat simetri merkezi bulunmayan 21 nokta grubundan 1 tanesi hariç kalan 20 tanesi piezoelektrik özellik göstermektedirler. Bu 20 nokta grubunun 10 tanesi mekanik etki altında polarizasyon meydana getirir, yani piezoelektriktirler. Kalan 10 nokta grubu da polar bir yapıya sahip olup kendiliğinden polarizasyon göstermektedirler. Polar olan 10 nokta grubu ise piroelektrik olarak sınıflandırılmıştır. Ferroelektriklerse bu son 10 nokta grubunda yeralırlar.



Şekil 2.8: 32 kristal nokta grubu sınıflandırılması.

### 2.3.2. ABO<sub>3</sub> Perovskit Kristal Yapısı

Perovskit kristal yapısı ilk olarak Rus mineralog R.A Perovski tarafından keşfedilmiştir. Perovskit yapı en basit gösterimle Şekil 2.9’da görüldüğü gibi ABO<sub>3</sub> şeklinde ifade edilmektedir. A ve B atomları oksijen oktahedrası ile çevrelendiğinden aynı zamanda bu yapı köşe paylaşımlı BO<sub>6</sub> oktahedronları olarak da gösterilebilir. Perovskit yapılarda A katyonu birim hücrenin köşelerinde konumlanırken, B katyonu ise tam olarak merkezde yer almaktadırlar [19]. Normal bir perovskit yapısı ABX<sub>3</sub> şeklinde ifade edilmektedir ve kübik hücrenin yüzeylerinde negatif yüklü X anyonu bulunmaktadır. ABO<sub>3</sub> yapısında bu X anyonunun yerini oksijen almakta ve birim hücrenin yüzey merkezlerinde konumlanmaktadır. Bu kristal yapıda A ve B iyonlarının toplam yükleri +6 olmalı ve boyutları da birbirinden farklı olmalıdır. Eğer küçük iyon büyük yüke sahip bir geçiş metalinden seçilmiş olursa, malzemenin daha üstün ferroelektrik özellik göstermesi beklenir [18]. Birçok perovskit yapı oda sıcaklığında basit kübik özellik gösterirken, bazıları vardır ki onlar yüksek sıcaklıklarda kübik simetriye veya polar olmayan yapıya sahip olmaktadır.



Şekil 2.9: ABO<sub>3</sub> Perovskit Yapısı. (Örn. BaTiO<sub>3</sub>).

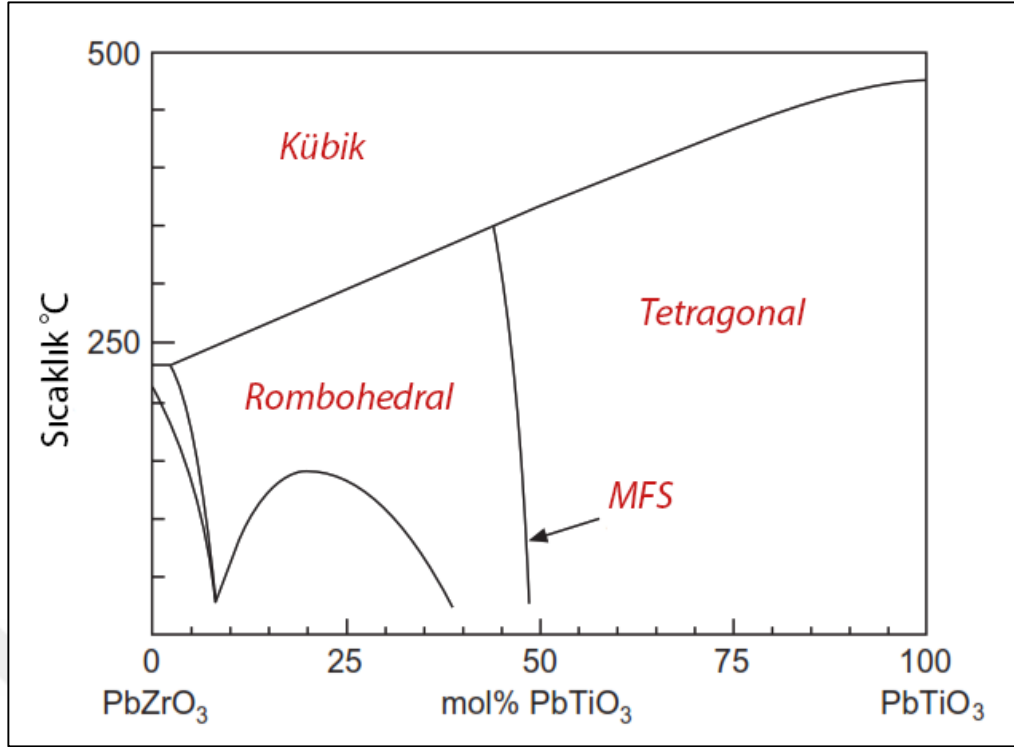
### 2.3.3. Kurşunlu Piezoelektrik Malzemeler

Kurşun bazlı piezoelektrik seramikler sahip oldukları yüksek katsayılar ve özellikle eşleşme faktörü nedeniyle yaygın kullanılan malzemelerdendir. Bu malzemelerin yüksek etkinliği 1950-1960 ‘lı yıllarda keşfedilmiştir.

Saf kurşun titanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) piezoelektrik bir malzeme olarak ticari amaçla kullanılmasa da bu bileşiğin diğer katışıqlarla oluşturduğu katı çözeltileri oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birçok piezoelektrik malzeme gibi  $\text{PbTiO}_3$  de perovskit yapıda kristalleşmektedir. Oda sıcaklığında tetragonal yapıda  $C_{4v}^1 - P4mm$  uzay grubunda kristalleşerek ferroelektrik özellik göstermektedir [20]. Oda sıcaklığındaki latis çarpılması oldukça yüksektir. Örneğin  $\text{BaTiO}_3$ 'de  $c/a$  oranı 1.01 iken  $\text{PbTiO}_3$  için bu oran 1.063 olarak bilinmektedir [21]. Bu sayede oldukça yüksek piezoelektrik özellikler gösterebilmektedir. Fakat yine de katı çözeltileriyle beraber daha yüksek değerler elde edilebilmektedir

$\text{PbTiO}_3$  kristali ile antiferroelektrik bir malzeme olan kurşun zirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ) bileşiğinin katı çözeltileri, oldukça yüksek piezoelektrik özellikler göstermektedir [20]. Bu iki katı çözeltileri  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ya da kısa hali ile PZT şeklinde bir sistem oluşturmaktadır. Şekil 2.10'daki ikili faz diyagramına göre kurşun-titanat ve kurşun zirkonat tüm oranlarda birbiri içerisinde çözünebilmektedir [22]. Bu faz diyagramına bakıldığında oda sıcaklığında, bileşimsel oran  $x \approx 0.47$  olduğunda tetragonalden rombohedral bir geçiş söz konusudur. Tam olarak bu geçişin olduğu bölgede üstün piezoelektrik özelliklere rastlanılmaktadır [23].

Faz diyagramındaki bu geçiş sınırı morfolotrofik faz sınırı olarak adlandırılır ve  $\text{Zr}/\text{Ti}$  oranı 53/47 olarak belirlenmiştir [24]. Bu sınırda piezoelektrik özelliklerin oldukça yükselmesi, bilim insanlarının dikkatini morfolotrofik faz sınırına yöneltmiştir ve bu durumun sebepleriyle alakalı birçok çalışma yapılmıştır. En yaygın açıklama olarak kutuplanma esnasındaki polarlanabilirliğin oldukça kolay olması gösterilmiştir. Bu sınırda, malzemede aynı anda hem rombohedral hem de tetragonal faz bulunmaktadır. Bunun sonucu olarak her bir tanenin polarize olabileceği 14 adet yön ortaya çıkmaktadır. Bu sayede daha kolay kutuplanabileceğinden piezoelektrik özellikleri de oldukça yükselmiş olacaktır. Aynı zamanda kalıntı polarizasyonu bu bölgede maksimum seviyeye çıkmaktadır [25]. Son zamanlarda yapılan bir başka çalışmada ise MFS bölgesinde monoklinik bir fazın varlığı tespit edilmiştir. Bu monoklinik fazla 24 tane denk polarizasyon yönü olduğu dikkate alınırsa polarizasyonun niçin yüksek olduğu anlaşılabilir.

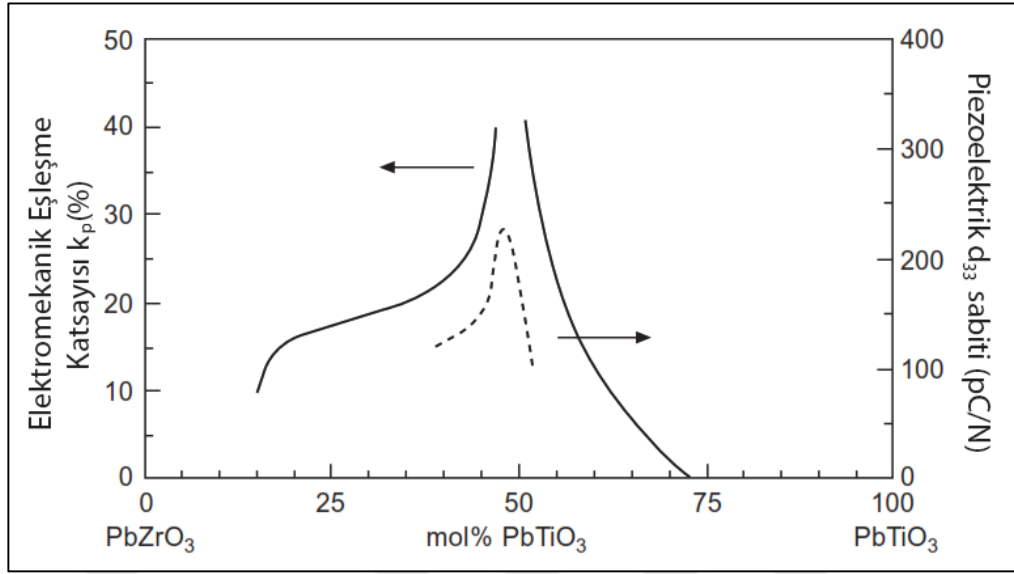


Şekil 2.10: Kurşun zirkonat-kurşun titanat ikili faz diyagramı.

Morfotrofik faz sınırında özelliklerin nasıl değiştiği Şekil 2.11’de gösterilmiştir [23]. MFS bölgesinde PZT de bir yumuşama meydana gelmektedir. Bunun nedeni iki ayrı fazın kararlılık bölgesinde bulunmasıdır. Bu nedenle PZT seramiğinde piezoelektrik katsayı gibi bazı özellikler artarken, elastik sabiti gibi bazı özellikler ise azalmaktadır. Bu durum MFS ‘nda gözlemlenen bir davranıştır.

MFS’nda polarizasyon yönünün denkliliğinin artmasından dolayı dielektrik duygunluk dramatik derecede yükselmekte ve elastik sabiti azalmaktadır. Yüksek piezoelektrik sabitin ve eşleşme katsayısının gözlemlenmesindeki sebep, MFS’daki duygunluğun oldukça büyük ve elastik sabitin ise küçük olmasından kaynaklanmaktadır.

PZT temelli oluşturulan birçok üçlü katı çözelti mevcuttur. Zr/Ti oranının değiştirilmesiyle oluşturulan farklı tip PZT’ler dışında, PZT’deki katyon bölgelerine yerleştirilen donör veya akseptörlerle farklı sistemler oluşturulabilmektedir [24]. Bu yöntemle oluşturulan sistemlerde katkı elemanlarının ferroelektrik domainleri etkilediği ve bu etki ile beraber piezoelektrik özelliklerde de oldukça yüksek artışlar sağlandığı görülmüştür. Eğer PZT’ye düşük valanslı bir element, örneğin  $Pb^{+2}$  yerine  $K^{+1}$  ya da  $Ti^{+4}/Zr^{+4}$  yerine  $Fe^{+3}$ , katkılanırsa bu durum akseptör katkılaması olarak adlandırılır.



Şekil 2.11: PZ-PT sisteminde morfofotrofik faz sınırına göre piezoelektrik sabiti ve elektromekanik eşleşme katsayısı değişimi.

Bu durumda oksijen boşlukları meydana gelmektedir. Kristal yapıda pozitif yüklü oksijen boşlukları ile negatif yüklü akseptör iyonları bir elektrik dipolü meydana getirmektedir.  $Pb^{+2}$  yerine  $La^{+3}$  ya da  $Ti^{+4}/Zr^{+4}$  yerine  $Nb^{+5}$  gibi yüksek valanslı bir element katkısı yapıldığında ise bu durum donör katkılama olarak adlandırılır. Donör doplanmamış PZT'de sinterleme sürecinde PbO buharlaşmasıyla da oluşabilen kurşun boşlukları bulunmaktadır. Aynı zamanda p-tipi yarıiletken özelliği de gözlemlenmektedir. Fakat katkılanan donör iyonu yarı iletkenliği sağlar ve donör katkılı PZT'de elektriksel direnci düşürür. Öte yandan kohersif alan, kalıntı polarizasyonu ve kalıntı gerilmesi akseptör katkılı PZT'ye göre yüksektir [24].

Akseptör katkılı PZT'ler sert ve donör katkılı PZT'ler yumuşak PZT olarak adlandırılır. Çünkü bu katkılar elektriksel ve mekanik rijitliği etkilemektedir. Sert PZT'ler yüksek  $Q_m$  değeri ve kararlı piezoelektrik özelliklerinden dolayı rezonans uygulamalarında kullanılmaktadır. Yumuşak PZT'ler ise yüksek piezoelektrik sabite sahip olmasından ötürü sensör ve eyleyici uygulamalarında kullanılmaktadır [24].

### 2.3.4. Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

21. Yüzyıl dünya çapında “Çevre Yönetimi Yüzyılı” olarak adlandırılmaktadır. Toksik atıklar sebebiyle günümüz dünyasında birçok tehlike ile karşı karşıya bulunmaktayız ve bu atıklar nehir ve denizlerde aşırı kirlilik, enerji kaynaklarındaki azalma gibi sonuçlar doğurmaktadır. 2006 yılında Avrupa Komitesi tarafından RoHS, yani zararlı maddelerin kullanımındaki kısıtlamalar adı altında birtakım sınırlamalar başlatılmıştır. Bu sınırlamaya elektronik cihazlarda kullanılan kurşun kullanımına da birtakım sınırlamalar getirilmiştir. En yaygın bilinen kurşun bazlı seramik olan PZT de bu sınırlamalardan nasibini almış ve önümüzdeki yıllarda sadece PZT üretimi yapan firmalar da bu tehdidi görerek yeni arayışlar içerisine girmişlerdir. Bu bakımdan kurşun içermeyen piezoelektrikler üzerindeki araştırmalar son yıllarda oldukça büyük bir ivme kazanmıştır [16].

Temel olarak kurşunsuz sistemler; Perovskit Yapıdakiler (Örn: BNT, BaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub> vs.) ve Perovskit Olmayan Yapılar (Örn: Bizmut Katmanlı Yapı Ferroelektrikler (BLSF), Tungsten–Bronze) yapılar olarak iki ana grupta sınıflandırılabilirler [26]. Perovskit yapılar yüksek güç uygulamalarına ve eyleyiciler olarak uygunken, BLSF yapısı daha çok seramik filtre ve rezonatör uygulamalarında tercih edilmektedir. Bazı kurşunsuz piezoelektriklerin özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Perovskit yapıya sahip kurşunsuz ferroelektrik malzemelerin perovskit yapıya sahip olmayanlara göre kullanılabilirliği oldukça yüksektir. Fakat yine de tablodaki değerlere bakıldığında kurşunsuz sistemlerde çok yüksek piezoelektrik aktivite gözlenmemiştir.

Tablo 2.1: Bazı kurşunsuz piezoelektrik malzemeler ve elektriksel özellikleri.

Sistem	Kompozisyon	T <sub>c</sub> (°C)	d <sub>33</sub> (pC/N)	K	Referans
BT	BaTiO <sub>3</sub>	130	140	1400	[27]
BNT	(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub>	310	64	302.6	[28]
BNT-BT	(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> ) <sub>0.92</sub> Ba <sub>0.08</sub> TiO <sub>3</sub>	280	125	625	[29]
BNT-BT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> ) <sub>0.92</sub> -Ba <sub>0.08</sub> TiO <sub>3</sub> + xNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	250	149	1230	[30]
BNT-BT-CeO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> ) <sub>0.94</sub> -6BaTiO <sub>3</sub> +0.5 mol% CeO <sub>2</sub> + 0.5 mol% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	162	831	[29]
BNT-BT-MnCO <sub>3</sub>	(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> ) <sub>0.92</sub> -Ba <sub>0.08</sub> TiO <sub>3</sub> + x mol% MnCO <sub>3</sub>	243	160	-	[31]
BNT-BZT	(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> -Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub>	244	147	8814	[28]
BNKLi-BT	Bi <sub>1-z</sub> [(Na <sub>1-x-y-z</sub> K <sub>x</sub> Li <sub>y</sub> )] <sub>0.5</sub> Ba <sub>z</sub> TiO <sub>3</sub> (BN-x/y/z) BN-0.15/0.07/0.02	210	205	1040	[32]
(K,Na)NbO <sub>3</sub>	(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> ) <sub>1-2y</sub> AE <sub>y</sub> NbO <sub>3</sub> AE= Mg, Ca, Sr, Ba	400	95	500	[33]

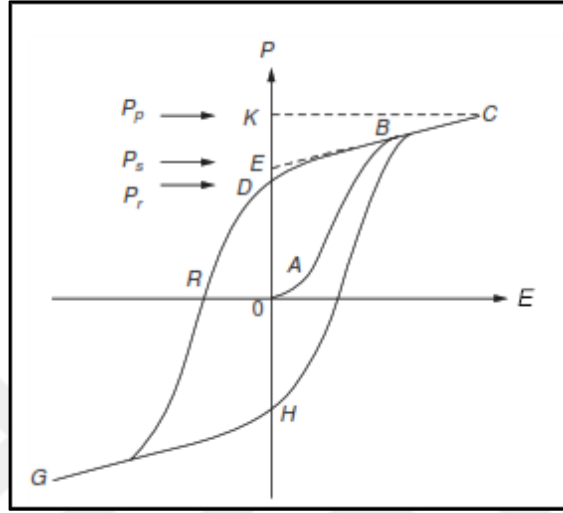
## 2.4. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektriklik dielektrik katıların en ihtişamlı özelliklerinden birisidir. Ferroelektrik özellik gösteren malzemeler tek kristal ya da polikristal formda olabilir fakat yapıda yönlendirilebilir kendinden polarizasyon mekanizmasının çalışıyor olması gerekmektedir.

Birçok dielektrik malzeme, dışarıdan bir etkiyle polarize edilmeye çalışıldığında çok zayıf bir tepki göstermektedir. Fakat simetrik olmayan kristallere sahip malzemeler bu etkiye oldukça kuvvetli tepkiler verebilmektedirler [18]. Bir ferroelektrik malzeme, dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın kendi yapısında kalıcı bir polarizasyona sahip ve buna bağlı olarak da belirli sıcaklık aralığında histerezis eğrisine sahiptir. Bunu sınırlandıran etkilerin başında bir geçiş sıcaklığı olan Curie Sıcaklığı (T<sub>c</sub>) gelmektedir. Curie Sıcaklığının üzerinde ferroelektrik malzemeler artık bu özelliklerini kaybederler ve normal dielektrik davranışa doğru geçiş yaparlar [18].

Ferroelektriklerde bulunan kendinden polarizasyon tersinir (geri dönüşümü olan) bir yapıdadır ve kendinden polarizasyon konumuna ters yönde yeterince

yüksek bir elektrik alan uygulanırsa bu sefer ters yönde polarizasyon gerçekleşir. Ferroelektrik fenomenanın en belirgin özelliklerinden birisi de polarizasyon (P) ve uygulanan elektrik alan (E) arasındaki histerezis ve lineer olmayan ilişkidir. Ferroelektrik bir malzemenin P-E arasındaki tipik bir histerezis eğrisi Şekil 2.12’de bakır bir numune için verilmiştir.

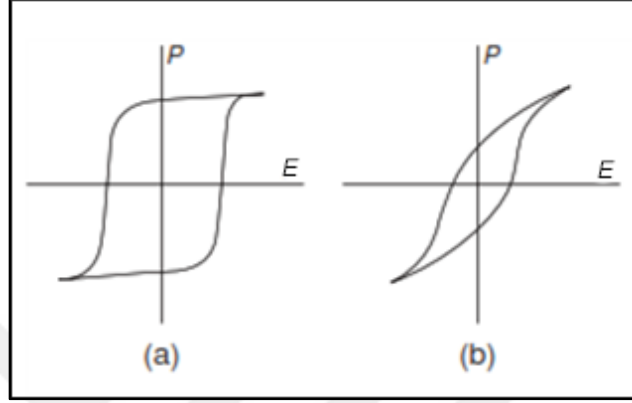


Şekil 2.12: Ferroelektrik malzemelerde histerezis eğri oluşumu.

Bu histerezis eğrisinin nasıl oluştuğunu adım adım anlatmak gerekirse, ilk olarak uygulanan küçük bir elektrik alanla beraber polarizasyon lineer şekilde artmaya başlar (0A). Bu artışın lineer olmasının sebebi, uygulanan elektrik alanın domainleri belirli bir şekilde oryante etmeye yetmediğindendir. Daha sonra alan şiddeti artırıldığında lineer olmayan bir artış söz konusu olur çünkü artık domainler oryante olmaya başlamaktadır (AB). Yüksek alanlarda polarizasyon doyumu noktasına ulaşacak ve artık tüm domainler aynı yönde oryante olmuş olacaktır (BC). Doyuma ulaşmanın ardından elektrik alan sıfıra doğru azaltılmaya başlandığında polarizasyon da azalacak ve CBD yolunu takip edecektir. Eğer CB hizasında polarizasyon eksenine izdüşüm alınırsa E noktasında kendinden polarizasyon ( $P_s$ ) değeri elde edilecek ve OD arasına bakıldığında ise kalıntı polarizasyonu ( $P_r$ ) değeri elde edilmiş olacaktır. Elektrik alan kaldırıldığında  $P_r$ 'ın  $P_s$ 'den küçük olmasının sebebi bazı domainlerin kendi başlangıç pozisyonuna dönerek, net polarizasyona katkısının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Polikristal malzemelerde gelişigüzel domain oryantasyonu sebebiyle ferroelektrik özelliklerin incelenmesi tek kristal malzemelere oranla daha zordur.

Örneğin Şekil 2.13a’da bazı tek kristal ferroelektriklerde geri dönüş oldukça düzgün şekilde gerçekleşir ve kare şeklinde bir histerezis gözlemlenirken çoğu seramiklerde bu histerezis Şekil 2.13b’deki gibi karelikten uzaklaşmaktadır. Bunun sebebi seramik malzemelerdeki elektrik alan kalktığında domain geri dönüşümlerinin daha yüksek olmasıdır [18].

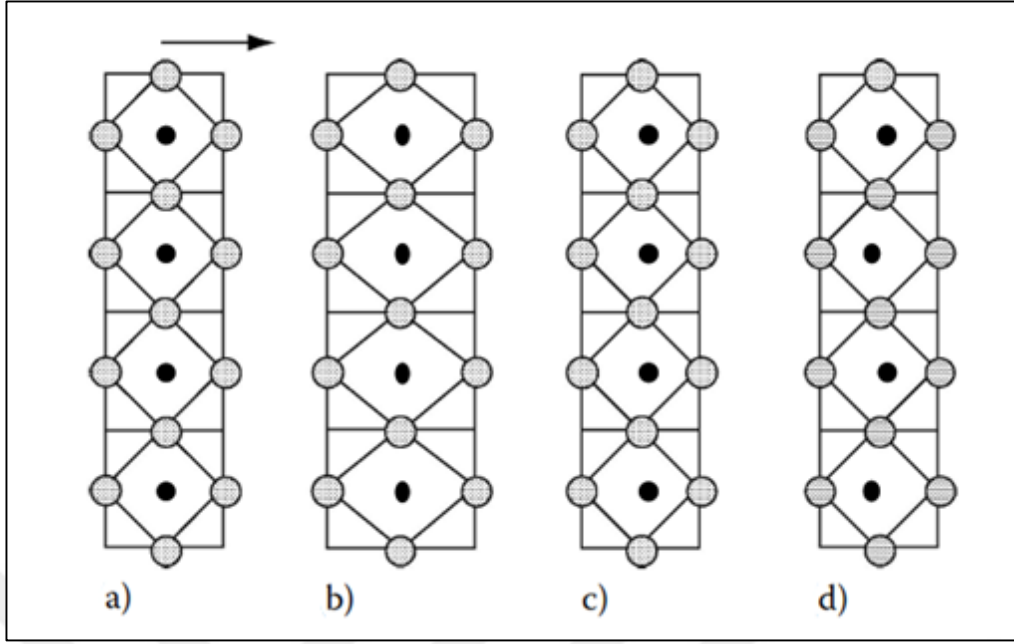


Şekil 2.13: Ferroelektrik malzemelerde a) tek kristal b) tek kristal olmayan seramiklerde histerezis eğri değişimi.

### 2.4.1. Kendinden Polarizasyon Mekanizması

Ferroelektrik malzemelerde görülen yönlendirilebilir kendinden polarizasyona sahip olma durumu kristal kafesi oluşturan her bir atomun hareketi ile açıklanmaktadır. Buna göre Şekil 2.14a’da herhangi bir polarizasyon bulunmayan bir model düşünülür [10]. Şekil 2.14b’de ise malzemedeki tüm iyonlar simetrik olarak yer değiştirmiş, Şekil 2.14c’de merkezdeki katyonlar eş yönde ve mesafede yer değiştirmiş ve Şekil 2.14d’de ise merkezdeki katyonlar ters simetrik olarak yer değiştirmiş olarak kabul edilir.

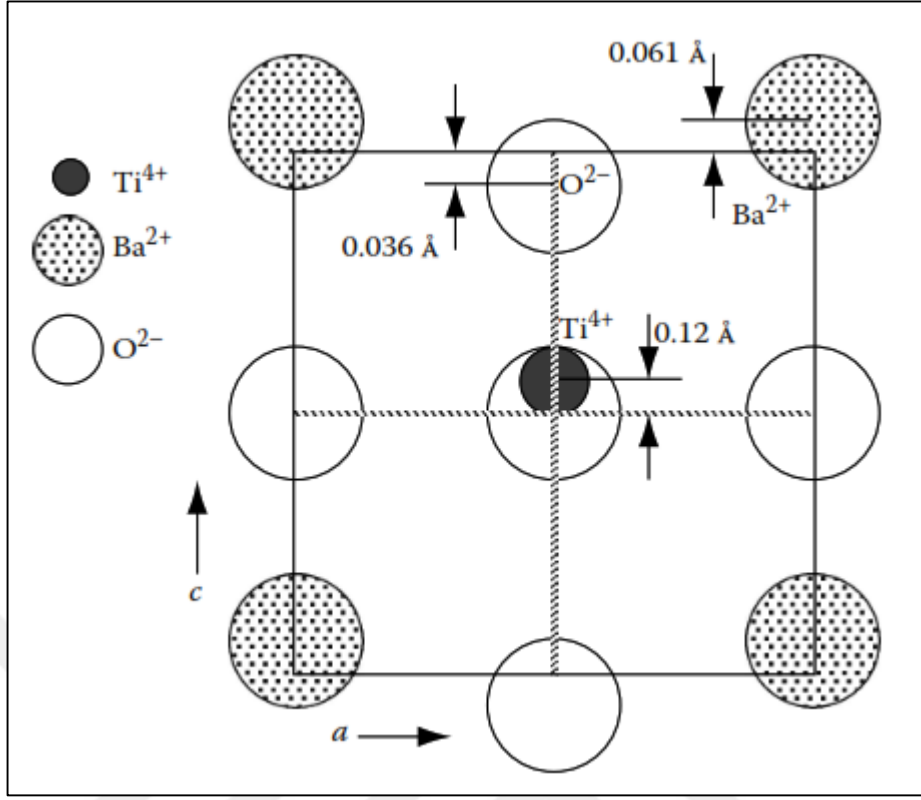
Bu durumda eğer Şekil 2.14b kararlı durumdaysa, sadece oksijen oktahedrasında bir çarpılma meydana gelecek ve herhangi bir dipol oluşmayacaktır ki bu durum akustik mod olarak adlandırılır. Diğer yandan Şekil 2.14c ve Şekil 2.14d durumları kararlı bir haldeyse malzemede dipol momentleri oluşacak ve sırasıyla ferroelektrik ve antiferroelektrik durumları hasıl olacaktır. Bu iki durumda, sıcaklığın azalmasıyla beraber titreşim frekansı da azalacak (yumuşak fonon modu) ve sonunda faz geçiş sıcaklığında bu frekans sıfıra kadar düşecektir.



Şekil 2.14: Perovskit kristalinde oluşması muhtemel latis titreşimleri. a) başlangıç kübik yapı, b) simetrik uzama, c) merkez katyonlarının beraber hareketi, d) merkez katyonlarının zıt yönlü hareketi.

Kendinden polarizasyonun en kolay gerçekleşebildiği kristal yapılardan birtanesi perovskit yapıdır. Buna sebep olarak perovskit yapısının diğer kristallere göre daha yüksek Lorenz faktörüne ( $\gamma = 10^2$ ) sahip olmasıdır. Kendinden polarizasyonu bir kristal yapı üzerinden incelemek gerekirse buna en uygun adaylardan birisi baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) kristalidir. Şekil 2.15’de görüldüğü gibi baryum titanat kristalinin merkezinde  $Ti^{+4}$  ve köşelerde  $Ba^{+2}$  katyonları ile yüzey merkezlerinde  $O^{-2}$  anyonu bulunmaktadır. Eğer bu iyonlar kristal yapı düzeninde herhangi bir yer değiştirmeye uğramaksızın konumlarını muhafaza ettiklerinde kübik simetriden dolayı herhangi bir polarizasyon gözlenmeyecektir. Fakat şekildeki kristal yapıya bakıldığında merkezdeki  $Ti^{+4}$  iyonu yukarıya doğru  $0.12 \text{ \AA}$ , köşelerdeki  $Ba^{+2}$  iyonları yukarı doğru  $0.061 \text{ \AA}$ , ve yüzey merkezlerindeki  $O^{-2}$  iyonları aşağı doğru  $0,036 \text{ \AA}$  mesafesinde kaymış olarak bulunmaktadır [10].

Bir diğer deyişle, kristal yapıdaki katyonlar yukarı yönde, anyonlar yani oksijenler ise aşağı yönde bir yer değiştirmeye uğrayarak kafesin kendisinde bir dipol momenti oluştururlar. Bu durumda baryum titanat kristalinde kendinden polarizasyon açığa çıkmaktadır.

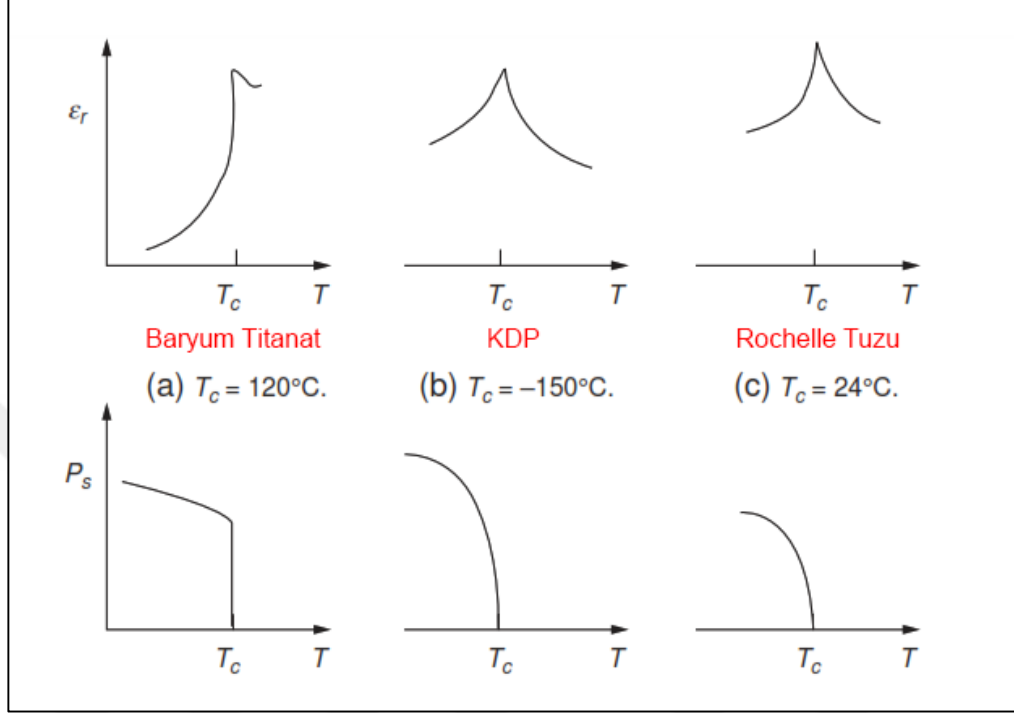


Şekil 2.15: Baryum titanat kristalinin kendinden polarizasyon mekanizması.

## 2.4.2. Curie Sıcaklığının Etkisi

Ferroelektrik malzemelerde belirli bir sıcaklığa kadar tersinir kendinden polarizasyon mekanizması gözlemlenmektedir. Fakat öyle bir sıcaklık değeri vardır ki ötesine geçildiğinde malzeme içerisinde herhangi bir kutuplaşma gözlenmez. Çünkü malzeme Curie sıcaklığının altında herhangi bir simetrik merkeze sahip değilken, Curie sıcaklığının üzerinde ise bir simetri merkezi vardır ve polarlık özelliğini kaybetmiştir [18]. Curie sıcaklığı civarında malzeme çok yüksek dielektrik sabitine sahip olmaktadır. Bu sebeple ferroelektrik malzemeler üretim aşamasındayken dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan birisi de malzemenin hangi sıcaklık aralığında kullanılacak olmasının belirlenmesidir. Eğer malzemenin kullanılacağı sıcaklık Curie sıcaklığının üzerindeyse ferroelektrik özellik göstermeyeceğinden malzeme bu amaçla kullanılamaz durumda olacaktır.

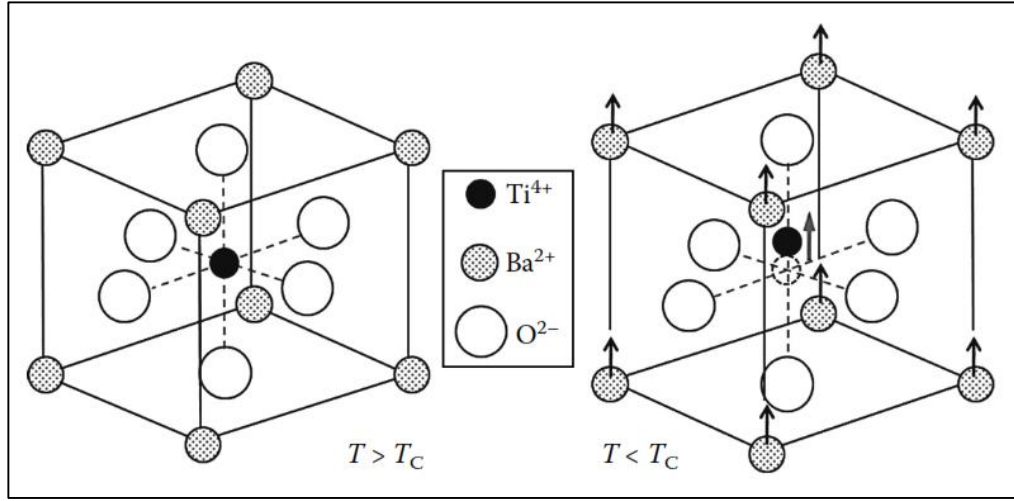
Şekil 2.16’da a) Baryum titanat b) KDP ve c) Rochelle tuzu için sahip oldukları Curie sıcaklıklarıyla beraber dielektrik sabiti ( $\epsilon_r$ ) ve polarizasyonun ( $P_s$ ) değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.16: a) Baryum titanat, b) KDP ve c) Rochelle Tuzu için sıcaklık-polarizasyon/dielektrik sabiti ilişkisi.

Polarizasyon, Curie noktasına yaklaşılrken oldukça azalır ve bu noktada tamamen gözden kaybolmaktadır. Fakat dielektrik sabiti,  $T_c$  noktasında hızla yükselerek pik noktasına ulaşmaktadır [18]. Curie sıcaklığı civarındaki bu sıradışı  $\epsilon_r$  değerinin sebebi, faz geçişi dolayısıyla kristal yapıda bir değişim olmasıdır [11]. Örneğin Şekil 2.17’de baryum titanat için Curie sıcaklığından önceki ve sonraki kristal yapılar gösterilmiştir.

Bu durumda Baryum Titanat için  $T > T_c$  olduğunda paraelektrik fazdayken kendinden polarizasyon gerçekleşmez, ancak  $T < T_c$  durumunda c-ekseni boyunca bir uzama gerçekleşerek ferroelektrik tetragonal faza geçiş olacaktır. Böylece merkezi olmayan simetri açığa çıkacak ve kendinden polarizasyon gözlemlenecektir [10].



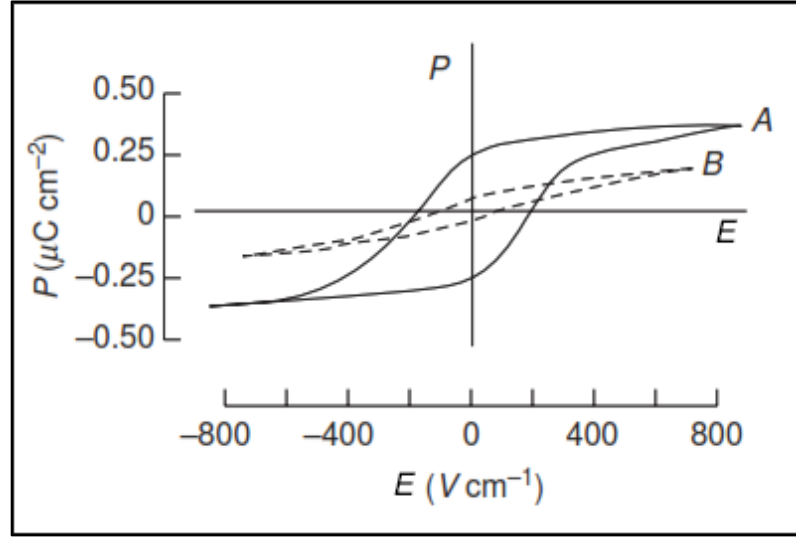
Şekil 2.17: Batyum titanat kristalinin Curie sıcaklığındeki kristal yapı değişimi

Dielektrik sabiti – Curie sıcaklığı ilişkisini daha iyi anlayabilmek için Denklem 2’de verilen Curie-Weiss eşitliğine bakılmalıdır

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.2)$$

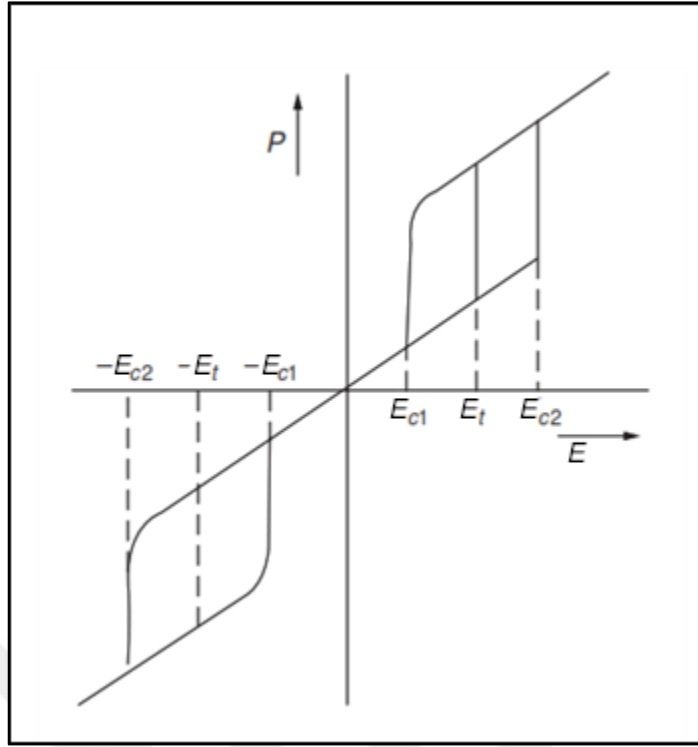
Bu denkleme göre C Curie sabiti,  $T_0$ , Curie sıcaklığına çok yakın bir noktadaki sıcaklık değeridir.

Ferroelektrik malzemelerde Curie sıcaklığında gerçekleşen faz dönüşümü neticesinde histerezis döngüde de bir farklılık gerçekleşmektedir. Şekil 2.18’de rochelle tuzuna ait iki farklı sıcaklığa göre histerezis eğri verilmiştir. Histerezis eğri,  $T > T_C$  sıcaklığında giderek azalarak en nihayetinde  $T \gg T_C$  durumunda düz bir çizgi şeklini almaktadır ve ferroelektrik özellik tamamen yok olmaktadır [18]. Rochelle tuzunun Curie sıcaklığı yaklaşık olarak  $T_C = 24^\circ\text{C}$  civarındadır [34]. A durumundaki sıcaklık Curie sıcaklığının altında olan  $19^\circ\text{C}$ ’dir ve bir histerezis davranış gözlemlenmektedir. Fakat sıcaklık  $42^\circ\text{C}$ ’ye çıkarıldığında histerezis döngü B şeklindeki hali alacak ve sıcaklık daha da artırıldığında bu histerezis davranış gözden kaybolacaktır. Fakat bazı ferroelektrik malzemelerde durum daha farklı bir hal alabilmektedir.  $T > T_C$  durumunda uygulanan elektrik alanın şiddeti kritik  $E_c$  değerinin üzerine artırılırsa malzeme paraelektrik halden ferroelektrik hale geçiş yapacaktır. Bir diğer deyişle uygulanan elektrik alan  $E_c$  ‘den büyük olursa malzemenin Curie noktası daha yüksek bir sıcaklığa kaymak durumunda kalacaktır.



Şekil 2.18: Rochelle Tuzu'nun a) Curie sıcaklığının altındaki b) Curie sıcaklığının üstündeki histerezis döngüsü.

$T_C$ 'nin çok üstündeki sıcaklıklarda ferroelektrik malzemeyi indükleyebilmek için daha yüksek elektrik alana ihtiyaç vardır [18]. Bu şartlar sağlandığında malzemenin histerezis davranışında da değişiklikler meydana gelmektedir. Şekil 2.19'da  $BaTiO_3$  kristaline ait histerezis döngüde görüldüğü gibi  $T_C$ 'nin hemen üstündeki bir sıcaklıkta malzeme yüksek elektrik alana maruz bırakılırsa iki küçük histerezis eğri göze çapacaktır. Bu durum elektrik alan indüklenmiş faz dönüşümü olarak adlandırılır. Anti ferroelektrik malzemelerdeki histerezis döngüsünü andırmaktadır.



Şekil 2.19: BaTiO<sub>3</sub> kristalinde çift histerezis eğri oluşumu.

### 2.4.3. Relaksör Ferroelektrikler

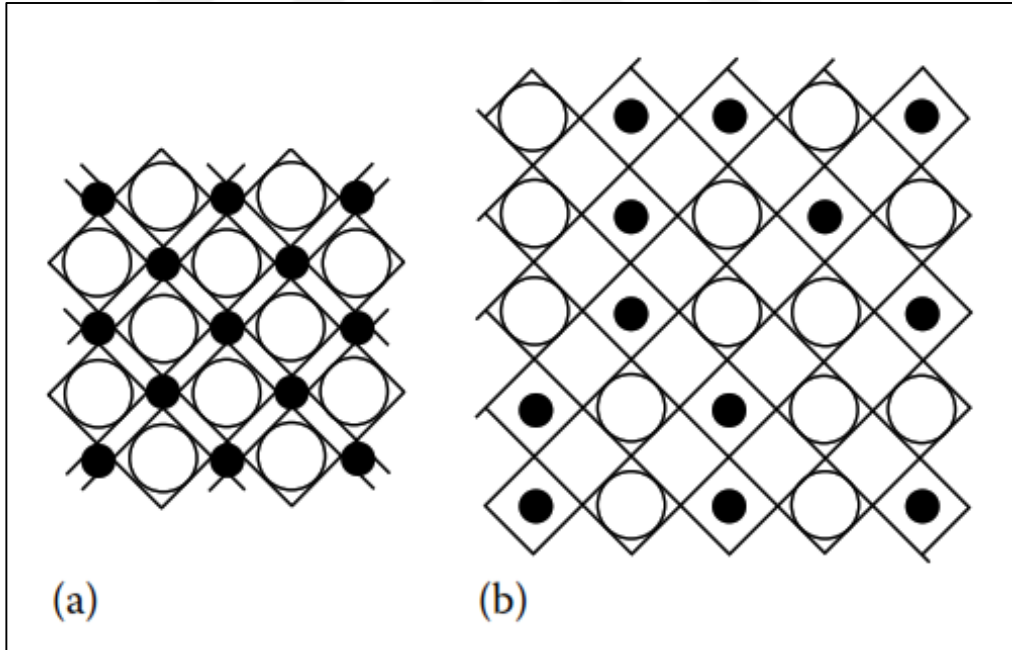
Ferroelektrik malzemeler, sahip oldukları elektriksel özellikler sebebiyle oldukça ilgi görmektedir. Fakat relaksör ferroelektrik malzemeler seramik, ince film ve tek kristal yapılarında elektronik ve optik uygulamalarda, piroelektrik detektörlerde yüzey akustik dalga sistemlerinde, hafıza sistemlerinde ve piezoelektrik eyleyici (actuator) olarak oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır ve üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [35]. Relaksör ferroelektriklerin bu denli gözde olmasının sebepleri

- Çok yüksek dielektrik sabitine sahibi olmaları
- Normal ferroelektrik perovskit yapıdaki katı çözeltilere oranla belirgin bir karakteristik sıcaklıkları yoktur [10].

Relaksör ferroelektrikler ilk olarak 1958 yılında kurşun-magnezyum-niyobat [ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ] katı çözelti sisteminde keşfedilmiştir [36]. Bu tip ferroelektrik malzemelerde  $BaTiO_3$  ve  $PbTiO_3$  gibi normal ferroelektriklerin tam tersine güçlü

frekans dağılımıyla ilişkili ve sıcaklığa bağlı olarak oldukça geniş bir dielektrik sabiti aralığına sahiplerdir [37]. Fakat yine de dielektrik rahatlama (dielectric relaxation) olarak bilinen dielektrik sabitinin frekansa bağımlı olması bir problem teşkil etmektedir. Eğer sisteme uygulanan frekans artırılırsa bu dielektrik sabitte bir düşüş getirirken sıcaklıkta ise bir artışa neden olacaktır. Ayrıca belirli bir frekansta ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri aynı sıcaklığa denk gelmemektedir [38].

Relaksör davranışın merkezinde polar mikro-bölgelerin ya da nano-bölgelerin etkin olduğu birçok araştırmacı tarafından savunulmaktadır. Relaksör ferroelektriklerin yapısının  $A(B_{I,1/3}B_{II,2/3})O_3$  olduğu düşünüldüğünde yüksek dielektrik sabitinin sebebi Şekil 2.20'da gösterilen titreşen atom modeline göre açıklanmaktadır. Şekil 2.20b'de büyük B ve küçük B atomlarının düzensiz yerleştiği varsayılmıştır ve bu sebeple küçük B atomlarının titreşimi için oldukça geniş bir alan bulunmaktadır. Fakat Şekil 2.20a'da ise çok daha düzenli bir yapı göze çarpmaktadır. Bu yapı daha sıkı bir şekilde yerleştiğinden küçük B atomları için titreşim mesafesi oldukça azdır.



Şekil 2.20: ABO<sub>3</sub> tipi kristal yapı için a) düzenli oryantasyondan dolayı düşük titreşim, b) düzensiz oryantasyondan dolayı yüksek titreşim modeli.

Düzensiz perovskit yapıya elektrik alan uygulandığında  $B_{II}$  iyonu oksijen oktahedrasının çarpılmasına gerek olmadan oldukça kolay bir şekilde titreşimini gerçekleştirecek ve daha yüksek polarizasyon yani dolayısıyla daha yüksek dielektrik

sabiti ve Curie-Weiss sabitinin oluşması beklenecektir. Diğer yandan düzenli perovskit yapısında ise çok az bir titreşim alanı olduğundan ne  $B_I$  ne de  $B_{II}$  iyonları oksijen oktahedrasını zorlamadan titreşimini gerçekleştiremeyecektir. Bu sebeple daha düşük dielektrik sabiti ve Curie-Weiss sabiti gözlemlenir [16]. Aşağıdaki Tablo 2’de en sık rastlanan relaksör ferroelektrikler gösterilmiştir [35].

Tablo 2.2: Bazı Relaksör ferroelektrikler ve kristal yapıları.

Kimyasal Formül	Kısa Gösterim	Kristal Yapısı
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PMN	Perovskit
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PZN	Perovskit
$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	PST	Perovskit
$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	PSN	Perovskit
$Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$	PFW	Perovskit
$Pb_{1-x/4}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$	PLZT	Perovskit
$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	SBN	Tungsten Bronz
$Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	PBN	Tungsten Bronz
$CdCr_2S_4$	CCS	Spinel

#### 2.4.4. PNN-PZT Relaksör Ferroelektrik Sistemi

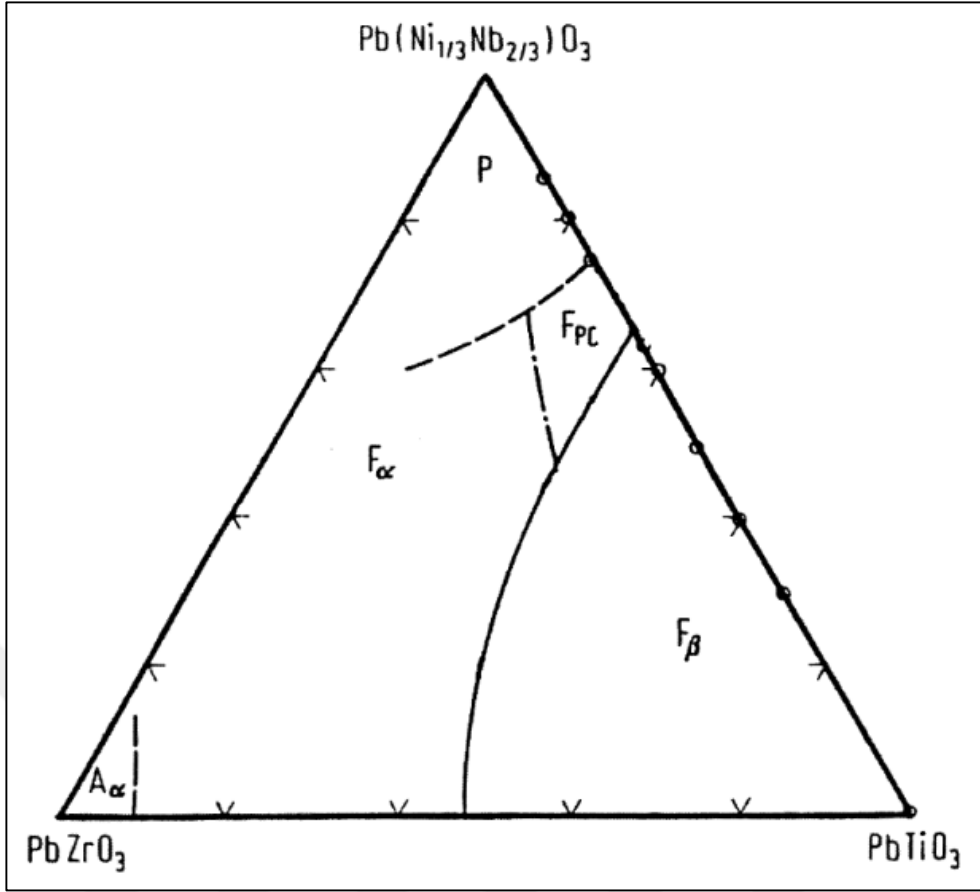
$Pb(Zr, Ti)O_3$  PZT bazlı piezoelektrik seramikler ve kompleks kurşun bazlı ferroelektrik malzemeler üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikleri sebebiyle elektromekanik cihazlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [39]. Tipik bir PZT tabanlı ferroelektrik relaksör malzemedeki genel formül  $Pb(B_1, B_2)O_3$  şeklindedir. Bu formül baz alındığında  $B_1$  yerine  $Mg^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ , ya da  $Sn^{+4}$  gelebilirken  $B_2$  yerine ise  $Nb^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$  ya da  $W^{+6}$  gelebilmektedir [40].

Piezoelektrik özelliklerin geliştirilebilmesi ve perovskit yapının çok daha stabilize hale gelmesi için relaksör tip ferroelektrik  $Pb(B_1, B_2)O_3 - PZT$  seramik geliştirilmiştir. Bu aşamanın ardından birçok farklı katı çözelti normal ve relaksör ferroelektrik sistemi oluşturulmuş ve üstün piezoelektrik ve dielektrik özellikler elde edilmiştir. Bu sistemlere örnek olarak  $0,5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0,5Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$  [41],  $0,3Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - xPbTiO_3 - (0.7 - x)PbZrO_3$   $x = 0.33 - 0.43$  [42],

$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3 - Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3 - Pb(Zr_{0.52}Nb_{0.48})O_3$  [43] ve bunun gibi birçok örnek verilebilir.

Bir diğer önemli relaksör ferroelektriklerden birisi de  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PNN)'dir ve yüksek dielektrik sabiti ve piezoelektrik özelliği sayesinde bir çok çalışmaya konu olmuştur [44]. Nispeten düşük Curie sıcaklığı sebebiyle elektronik bileşen uygulamalarındaki yeri kısıtlı bir durumdadır fakat son birkaç yıldır, bu eksikleri gidererek uygulama alanında dezavantajları avantaja çeviren çalışmalar yapılmıştır. Örneğin dörtlü sistem  $Pb(Sb_{1/3}Nb_{1/3})_x(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_y(Zr, Ti)_z$  (PSN-PNN-PZT), çoklu sistem  $Pb_{1-x}Ba_x(Zn_{1/2}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_z(Zr, Ti)_{1-y-z}O_3$  (PZN-PNN-PZT-BZT) ve üçlü  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x(Zr, Ti)_yO_3$  (PNN-PZT) sistemleri geliştirilmiştir [45],[46],[47].

PNN-PZT üçlü relaksör ferroelektrik sistemi geleneksel “mixed oxide” yöntemi ile üretildiğinde en yüksek eşleşme faktörü,  $d_{33}$  katsayısı ve dielektrik özellik ( $> 6200$ ) göstermektedir [48]. Fakat niyobyum içeren relaksör ferroelektrik malzemelerinde olduğu gibi PNN-PZT sistemi de bu yöntemle üretildiğinde pyroklor fazı oluşmaktadır. Bu faz perovskit yapının oluşmasını engelleyerek daha düşük bir dielektrik sabitine yol açmaktadır [37]. Pyroklor yapısı yaklaşık olarak, iki değerlikli R iyonların karışımı olmak üzere  $RNb_2O_6$  yapısında bir mineraldir ve paralelektrik özellik göstermektedir. Bu fazın oluşumunun önlenmesi için G Roberts ve arkadaşları [49] “Columbite” prosesini geliştirmişlerdir. PNN-PZT sistemi için bu yöntemin uygulanırken “B-site” oksitliler (Örn: NiO ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) birlikte yüksek sıcaklıkta uzun bir süre, örneğin 2 saat boyunca, reaksiyona tabi tutulmakta (~1000 °C) ve Columbite fazının (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) oluşması sağlanmaktadır. Ardından daha düşük sıcaklıktaki kalsinasyon işlemi öncesinde kurşun, zirkonyum ve titanyum eklenerek kurşun kaybının önüne geçilmektedir [49]. Bu sayede kurşun ve niyobyum içeren relaksör ferroelektriklerde pyroklor fazının oluşması zorlaşmış olur ve dielektrik ve piezoelektrik özelliklere negatif etkisi önlenmiş olur. PNN-PZT sistemi için üçlü faz diyagramı Şekil 2.21’de gösterilmiştir. Faz diyagramındaki bölgeler ele alındığında  $F_\alpha$  rombohedral faz,  $F_\beta$  tetragonal,  $F_{PC}$  pseude-kübik,  $P$  kübik paraelektrik ve  $A_\alpha$  ise antiferroelektrik özellik göstermektedir. Bu fazlardan tetragonal ve rombohedral olanlar normal piezoelektrik özellik göstermektedir ve 150-200 °C’ye kadar kararlı durumdadır [50].



Şekil 2.21: PNN-PZ-PT üçlü denge diyagramı.

Bu sistemdeki bir diğer önemli parametre ise tetragonal ve rombohedral fazları arasındaki morfotrofik faz sınırıdır. Bu sınır genellikle piezoelektrik özelliklerin en yüksek olduğu ve sistem için en uygun oranların bulunduğu bölgedir. PNN-PZT sisteminde bu sınır dikey değildir ve faz geçişi oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Bu geçiş çok ani olmakla birlikte pek istenmez çünkü piezoelektrik özellikler oldukça değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple seçilen kompozisyonun çalışılacak sıcaklık aralığında bir faz geçişinin olmaması göz önünde bulundurulmalıdır [50].

#### 2.4.5. Relaksör Ferroelektriklerde Katkılama

Relaksör ferroelektrik malzemelerde fiziksel ve elektriksel özelliklerin artırılması amacıyla yapıya katkılama işlemleri yaygın olarak yapılmaktadır.

Örneğin Zhang ve arkadaşları PNW-PMN-PZT relaksör ferroelektrik sistemine seryum katkısının piezoelektrik ve dielektrik özelliklerine etkisi üzerinde çalışmalar

yapmıştır. Bu çalışmalar neticesinde PNW-PMN-PZT sistemine çeşitli oranlarda seryum katkısı ve Zr/Ti oranında da değişimler yaparak bu malzemenin özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Buna göre, ağırlıkça %0,1 katkısı yapıldığında en iyi tane boyut dağılımı ve buna bağlı olarak da en yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Yine aynı oranda katkılama yapıp, Zr/Ti oranı 51/49 tutulduğunda iyi piezoelektrik ve dielektrik özellikler elde edilmiştir. Katkılama oranı ağırlıkça %0,4 seviyesine çıkarıldığında tane boyutunda ve yoğunlukta düşüşler gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar baz alındığında bu sistem için en iyi katkı oranı ağırlıkça % 0,1 ve Zr/Ti oranı da 51/49 olarak belirlenmiştir [51].

Bir diğer çalışmada ise Du ve arkadaşları 0.55PNN-0.45PZT relaksör ferroelektrik sistemine molce %0-1,6 arasında değişken oranlarde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı yaparak, piezoelektrik ve dielektrik özellikler incelenmiştir. Akseptör dopant olan Fe<sup>+3</sup> bu yönüyle oldukça ilgi çekici bir katkılama elementi olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışmada her bir numune 1200 °C'de 2 saat boyunca sinterlenerek nihai ürünlerden alınan sonuçlara göre saf perovskit yapı elde edilmiş ve herhangi bir piroklor faz gözlemlenmemiştir. Bu şartlar altında en uygun Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı oranı molce %1,2 olarak belirlenmiştir. Bu oranda ortaya çıkan elektriksel ölçümlere göre piezoelektrik katsayısı d<sub>33</sub> katsayısı neredeyse 1000 pC/N seviyelerine ulaşmıştır [52].

Bu katkılamaaların dışında relaksör ferroelektrik sistemlerine elektriksel ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya optimum şartlara ulaştırılabilmesi adına birçok farklı element ya da bileşik kullanılarak katkılama yapılmaktadır. Daha önce bahsedilen donör ve akseptör katkılamaaları ile malzeme kafesinde değişiklikler yapılabilmekte ve buna bağlı olarak özellikler istenen seviyeye çekilebilmektedir.

Tablo 2.3'de birkaç relaksör ferroelektrik malzemeye çeşitli dopantların eklenmesi sonucu elektriksel özelliklerdeki değişim gösterilmiştir. Buna göre stronsiyum katkılı PNZT-PNN sisteminin piezoelektrik katsayısı ve dielektrik sabiti oldukça artmıştır. Yine PNN-PZT sistemine katkılanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiği ile yapıya Fe<sup>+3</sup> iyonu girmesi sağlanmış ve yumuşak piezoelektrik özellik kazandırılarak piezoelektrik katsayıda artış meydana gelmiştir.

Tablo 2.3: Bazı relaksör feroelektriklere yapılan katkılar ve elektriksel özelliklere etkisi.

Sistem	Kompozisyon	Dopant	Oran (%)	$d_{33}$ (pC/N)	$\epsilon_r$	Referans
PNN-PZT	0.55PNN-0.45PZT	MnO <sub>2</sub>	1 mol	710	3092	[39]
PNN-PZT	0.5PNN-0.5PZT	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 ağr.	688	6260	[53]
PNN-PZT	0.55PNN-0.45PZT	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2 mol	956	6095	[52]
PNW- PMN-PZT	0.03PNW- 0.07PMN-0.9PZT	Ce	0.1 ağr.	388	2140	[51]
PNN-PZT	0.2PNN-0.8PZT	Sr	6 mol	427	2500	[54]
PNW- PMN-PZT	0.03PNW- 0.07PMN-0.9PZT	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2 ağr.	330	2078	[55]
PMN-PZT	0.2PMN-0.8PZT	Li <sub>2</sub> O	0.1 ağr.	527	1448	[56]
PNZT- PNN	PNZT-PNN	Sr	4 mol	1190	5738	[57]

## 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Kullanılan Hammaddeler

Relaksör ferroelektrik PNN-PZT seramik üretimi aşamasında kullanılan hammadde ve kimyasallar Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan hammadde ve kimyasallar.

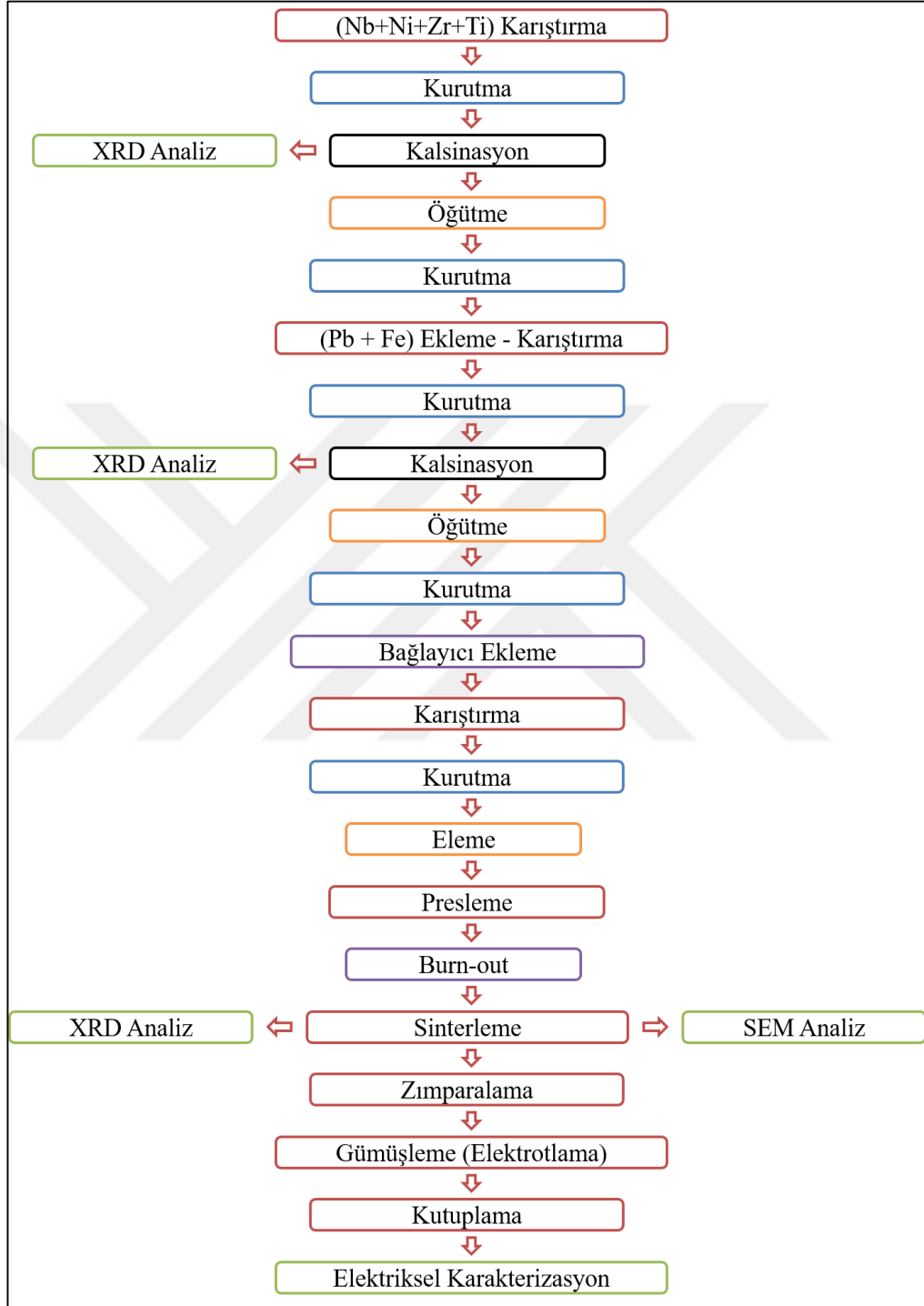
Hammadde	Üretici Firma	Özellik
$C_2H_2O_8Pb_3$	Aldrich	-325 mesh powder
$Nb_2O_2$	Alfa Aesar	-100 mesh powder
$NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$	Alfa Aesar	Min. %40 Ni
$ZrO_2$	Alfa Aesar	%99,5
$TiO_2$	Merck	%99
$Fe_2O_3$	Merck	%99
2-Propanol	Merck	%99,8

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan bu hammaddeler PNN-PZT relaksör ferroelektrik sisteminin temelini oluşturmaktadır.  $Nb_2O_2$  ve  $NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$  hammaddeleri sırasıyla niyobyum ve nikel kaynağını oluşturmaktadır.  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  hammaddeleri ise zirkonyum ve titanyum kaynağı olarak sisteme eklenmektedir. Bu hammaddelerle columbite fazı oluşturulduktan sonra kurşun kaynağı olarak  $C_2H_2O_8Pb_3$  eklenip perovskit yapının oluşumu sağlanmakta ve yapıya katkılama hammaddesi olarak kullanılan  $Fe_2O_3$  eklenerek yapının Fe katkısı sağlanmaktadır.

### 3.2. PNN-PZT Numune Hazırlama

PNN-PZT relaksör ferroelektrik numunesi hazırlanırken öncelikle Tablo 3.1’deki hammaddeler kullanılarak toz sentezi yapılır. Daha sonra sentezlenen tolara presleme yöntemiyle şekil verilerek sinterlenir. Sinterlenen numuneler karakterizasyon aşamasına hazırlanır ve ölçümler yapılır. Şekil 3.1’de PNN-PZT

relaksör ferroelektrik seramiğinin en baştan en sona kadar hangi aşamalardan geçtiği şema olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Fe katkılı PNN-PZT relaksör ferroelektrik üretim şeması.

### 3.2.1. Toz Sentezi

PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramik malzemesinin toz sentezinde öncelikle Nalgene™ kabın içerisine yarısına tekabül edecek şekilde 3 mm ve 5 mm çaplarında zirkonya bilye konulmuştur. Hazırlanan kabın içine nikel ( $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), niyobyum ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), zirkonyum ( $\text{ZrO}_2$ ) ve titanyum ( $\text{TiO}_2$ ) hammaddeleri hesaplanan miktarda ilave edilmiştir. Daha sonra kabın içerisinde karışımın düzgün bir şekilde gerçekleşebilmesi için 2-propanol eklenmiştir. Kaba konulan karışım 24 saat boyunca bilyeli değirmende 140 devir/dk hızında karıştırılmıştır. Bu sayede kap içerisindeki bilyeler karışımın homojen bir şekilde birbirini içinde dağılmasını ve topaklanmış tanelerin parçalanmasını sağlamıştır.

24 saatin sonunda elde edilen asılıntının manyetik karıştırıcı yardımıyla bünyesinde bulunan 2-propanolün uzaklaştırılması sağlanmış ve toz karışımı elde edilmiştir. Bu toz karışımına 500 °C, 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’lerde ikişer saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Bu sıcaklık denemelerinin ardından en uygun kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C olarak belirlenmiştir. Daha sonra 1100 °C’de kalsine edilen toz 2-propanol eklendikten sonra bilyeli değirmen yardımıyla 24 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütme işleminin ardından manyetik karıştırıcıda kurutulmuştur.

Kalsine edilen toza kurşun ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{Pb}_3$ ) ve %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol oranlarında demir ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tozları eklenerek bilyeli değirmen kabına konmuş ve 2-propanol yardımıyla 24 saat bilyeli değirmende karıştırılmıştır. 24 saat sonra bu asılıntı manyetik karıştırıcıda kurutulmuştur. Elde edilen toz karışımı 700 °C, 750 °C ve 800 °C’lerde ikişer saat kalsine edilmiş, toz için istenilen en iyi özelliklerin 800 °C elde edilebildiğine karar verilmiştir. Daha sonra 800 °C’de kalsine edililen bu tozlar 24 saat bilyeli değirmende 2-propanol yardımıyla öğütülmüştür. Öğütülen toz manyetik karıştırıcı yardımıyla kurutulmuştur. Bu elde edilen toza presleme esnasında paketlenmeyi kolaylaştırmak için bağlayıcılar katılmış ve 2-propanol eklenerek Nalgene™ kap içerisinde bilyeli değirmen yardımıyla 24 saat karıştırılmıştır. Bu işlem sonrasında toz manyetik karıştırıcı yardımıyla kurutulmuştur.

Üretilen bu relaksör ferroelektrik seramik tozu için 0.55PNN-0.45PZT + x. $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (x= %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol, %1,6 mol) oranlarında toz

sentezlenmiştir.  $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  tozu için belirlenen oranlarda hesap yapıp 1 molüne karşılık belirlenen miktarlarda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısı yapılmıştır. Bunlar haricinde ağırlıkça %1 oranında fazla kurşun katılmıştır. Bu fazladan kurşun ilavesinin sebebi sinterleme esnasında kurşunun buharlaşma sıcaklığının üzerine çıkılmasından dolayı sistemde oluşabilecek kurşun miktarındaki azalmaların önüne geçilmesi içindir. Bağlayıcı olarak ağırlıkça %2 polimer bağlayıcı ve ağırlıkça %2 oranında balık yağı katılmıştır.

### 3.2.2. Numunelerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Kalsine edilmiş ve bağlayıcı katılmış tozlar 90 µm boyutunda elek aralığına sahip elekte elenmiştir. Bu sayede tozlar 90 µm ve altındaki boyutlara indirilip, varsa topaklanmalar giderilmiştir. Bundan sonra tozlar numune hazırlamak için kullanılmıştır.

Numuneler 13 mm çapına sahip kalıplarda pelet şeklinde tek eksenli pres yardımıyla üretilmiştir. Numuneler 2 dk boyunca 100 MPa basınç altında tutulmuştur. Preslenen numunelere 600 °C’de bağlayıcı uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır.

Bağlayıcısı uzaklaştırılan numuneler her kompozisyon için 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1225 °C ve 1250 °C’lerde 2 saat sinterlenerek karakterizasyonları yapılmıştır. Bu sıcaklıklara 5 °C/dk ısıtma hızında çıkılıp, 10 °C/dk soğutma hızında oda sıcaklığına inilmiştir. Sinterleme işleminde kapalı alümina pota sistemi kullanılarak fazla kurşun kaybını engellemek için her numunenin yarısı ağırlığında 1.8/1 oranına sahip  $\text{PbO}/\text{ZrO}_2$  atmosfer tozu kullanılmıştır.

Sinterlenen numunelerin yüzey pürüzlülüğü giderilmesi ve iki yüzeyinin birbirine paralel hale getirilmesi için 800 ve 1200’lük SiC zımparalar kullanılmıştır. Bu numunelere kutuplama ve elektriksel karakterizasyon yapılabilmesi için paralel iki yüzeyi gümüş elektrotla kaplanmıştır. Bu elektrot 600 °C’de 30 dk pişirilmiştir. Elektrotlama işleminin amacı alt ve üst yüzeyin iletken hale getirilerek kutuplama esnasında domainlerin yönlendirilmesini sağlamaktır.

### 3.3. Karakterizasyon

Tozlardaki ve sintelenmiş peletlerdeki faz oluşumlarını incelemek için bazı karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Her kalsinasyon işleminden sonra tozlardan bir miktar numune alınıp XRD (D/max-2200 Rigaku-Japan) cihazında incelenmiştir. Ayrıca her sinterleme sıcaklığı için XRD ve SEM (Phillips XL 30 SFEG) malzeme karakterizasyonları yapılmıştır. XRD için sinterlenen numunelerin yüzeyindeki kurşun kalıntısı giderildikten sonra analiz edilmiştir. SEM için ise malzemeden düzgün bir mikroyapı görüntüsü alabilmek adına numuneler önce hassas kesicide kesilmiş daha sonra kesilen yüzeyleri sırasıyla zımparalama, parlatma ve termal dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. 800 ve 1200'lük SiC zımparayla yüzeyler düzeltilmiş sıvı elmas tozu ile parlatılmıştır. Parlatılan yüzeylere 980 °C'de 30 dk termal dağlama uygulanmıştır. Daha sonra bu numunelerden SEM görüntüsü alınmıştır.

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet metoduyla hesaplanmıştır. Elde edilen yoğunluk değerleri teorik yoğunluk değeriyle karşılaştırılmıştır. Numunelerin kuru ağırlıkları ( $m_{kuru}$ ), askıdaki ağırlıkları ( $m_{askıda}$ ) ve ıslak ağırlıkları ( $m_{ıslak}$ ) ölçülmüştür. Islak ve askıda ağırlık ölçüm için numuneler gözenekli yapısından dolayı 20 dk boyunca saf su içinde vakum ortamında bekletilmiştir. Bu ölçülen ağırlıklar sonucunda eşitlik 3 ve 4 kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

$$\rho_{deneysel} = \frac{m_{kuru}}{m_{ıslak} - m_{askıda}} \times \rho_{su} \quad (3.1)$$

$$\% \rho_{goreli} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.2)$$

## **3.4. Elektriksel Karakterizasyon**

### **3.4.1 Polarizasyon–Elektrik Alan (P-E) Ve Gerinim-Elektrik Alan (%s-E) Histerezis Ölçümleri**

Numunelere yapılan polarizasyon-elektrik alan (P-E) ve gerinim-elektrik alan (%s-E) ölçümleri hem kutuplama öncesi bipolar hem de kutuplama sonrası unipolar olarak iki kez Radiant marka Precision LC ve MTI 2000 cihazında yapılmıştır.

Bu ölçümlerde 5 kV/cm ile 30 kV/cm elektrik alan aralığında her 5 kV/cm de bir ölçüm alınmıştır. Ölçüm hızı her zaman 1000 ms de yapılmıştır.

### **3.4.2. Kutuplama**

Elektrotlanmış numuneler Julabo Innovative Technology marka silikon yağ banyosu içerisinde 50 °C sıcaklıkta 15 dk boyunca 15 kV elektrik alan altında yapılmıştır. Elektrik alan Trek Model 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile uygulanmıştır. Kutuplanan numunelerden ölçümler 24 saat geçtikten sonra alınmıştır.

### **3.4.3. Dielektrik Ölçümler**

Dielektrik kayıp ( $\tan\delta$ ) ve kapasitans ( $C_p$ ) değerleri Hioki-Japan marka LCR meter cihazıyla ölçülmüştür. Aynı değerler sıcaklığa bağlı da ölçülerek malzemenin Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) hesaplanmıştır. Ölçümler 1, 10, 100 kHz ve 1 MHz frekanslarda ölçülmüştür. Dielektrik sabiti ( $\epsilon_r$ ), ölçülen kapasitans değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

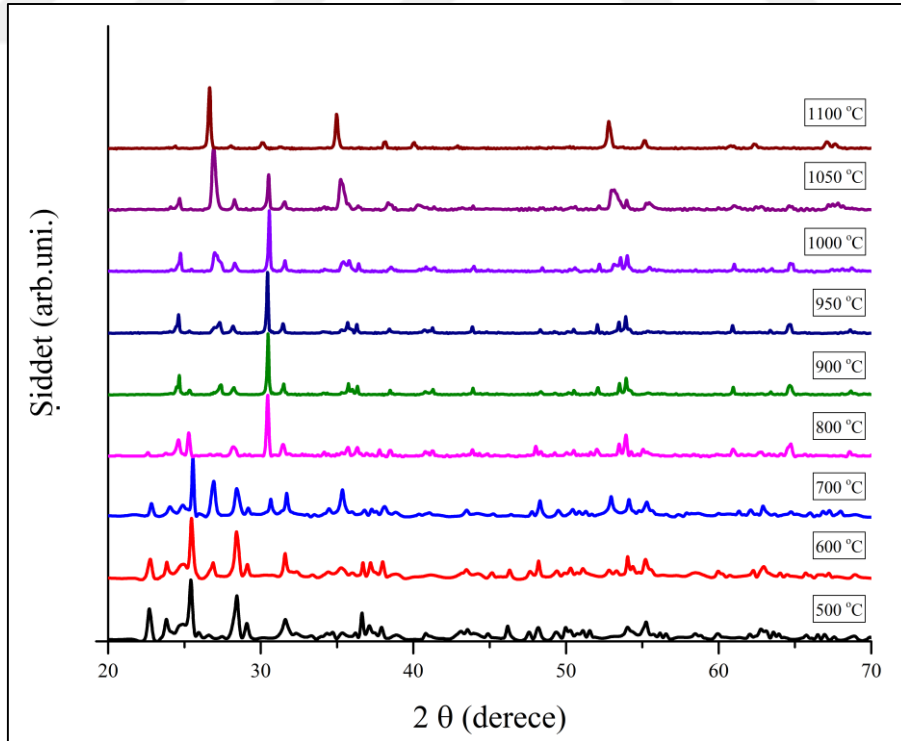
## 4. SONUÇLAR VE İRDELEME

### 4.1. Faz Oluşumu

Sentezlenen tozların ve üretilen pelet numunelerin faz oluşumları XRD ile analiz edilmiştir.

#### 4.1.1. $(\text{Ni}_{0.1833}\text{Nb}_{0.3666}\text{Zr}_{0.135}\text{Ti}_{0.315})\text{O}_2$ Faz Oluşumu

PNN-PZT tozları üretiminde kullanılmak üzere sentezlenen başlangıç tozu  $(\text{Ni}_{0.1833}\text{Nb}_{0.3666}\text{Zr}_{0.135}\text{Ti}_{0.315})\text{O}_2$  'nin kalsinasyon sıcaklığı denemelerinden elde edilen XRD grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklar denenerek en uygun kalsinasyon sıcaklığına XRD sonuçlarına göre karar verilmiştir. 1100 °C 'de elde edilen fazın uygun olduğuna karar verilip toz sentezi sırasında başlangıç tozu bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

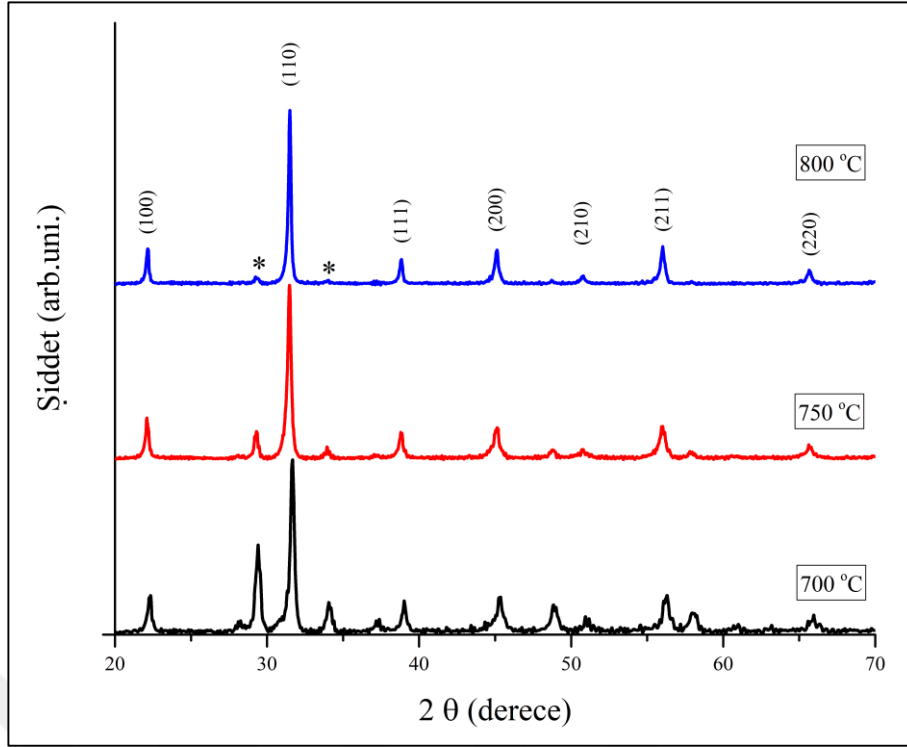


Şekil 4.1: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen  $(\text{Ni}_{0.1833}\text{Nb}_{0.3666}\text{Zr}_{0.135}\text{Ti}_{0.315})\text{O}_2$  tozunun XRD grafiği.

B-konumu atomu yöntemi incelendiğinde, oluşması muhtemel iki faz gözlenmektedir. Bunlardan ilki Ti ve Zr atomlarını bünyesinde hata olarak barındırabilen columbite ( $\text{NiNbO}_6$ ) fazı iken diğeri Ni ve Nb atomlarını barındırabilen  $\text{ZrTiO}_4$  yapısıdır. 1100 °C’de kalsinasyonu gerçekleştirilen numunenin XRD yapısı incelendiğinde 2-teta=27-28 derece civarında gözlemlenen pik  $\text{ZrTiO}_4$  yapısını göstermektedir. Fakat bu noktada bir farklılık söz konusudur. Bu yapıda Nb ve Ni elementleri  $\text{TiB}_{\text{I-II}}\text{O}_4$  yapısındaki  $B_{\text{I}}$  ve  $B_{\text{II}}$  konumlarına yerleşerek  $\text{Ti}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_4$  bileşiği olarak karşımıza çıkmaktadır [50]. Aynı XRD sonuçlarında columbite fazının ( $\text{NiNbO}_6$ ) yapısının da karakteristik piki gözlemlenmektedir. Bu sayede 1100 °C’de kalsine edilen numunede perovskite yapının oluşmasını sağlayacak öncü bileşikler görülmüştür [50]. Bu öncü bileşikler, columbite yöntemindeki Ni-Nb karışımının sağladığı etkilerin aynısını göstermektedir [50].

#### **4.1.2. 0.55PNN-0.45PZT+%xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Faz oluşumu**

Üretilen başlangıç tozundan sonra sisteme katılan kurşun ve demir kaynağından elde edilen yeni toz için farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Bu farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminden sonra elde edilen tozlardan XRD analizi yapılarak grafikleri çizilmiş ve en uygun sıcaklığa karar verilmiştir. Bu XRD sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu sıcaklıklar sadece %1,2 mol Fe katkısı içeren kompozisyon için denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre seçilen en uygun sıcaklık, diğer kompozisyonlar ( $x=\%1,0$  mol, %1,4 mol, %1,6 mol) için de uygulanmıştır. Bu grafiğe göre tozlar 800 °C’de kalsine edildiğinde göz ardı edilebilecek miktarda pyroklor fazı içeren toz elde edilebildiği gözlenmiştir. Fakat bu az miktardaki pyroklor fazı, sinterleme esnasında çıkılan yüksek sıcaklıktan dolayı tamamen giderilebilmekte ve sinterleme sonrasında pyroklor fazına rastlanmamaktadır. Aksine 700 °C ve 750 °C’de kalsine edilen numunelerdeki pyroklor fazının yoğunluğu oldukça belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir.



Şekil 4.2: 0.55PNN-0.45PZT+% xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon sonrası XRD grafiği.

#### 4.1.3. %x mol Fe Katkılandırılmış PNN-PZT Numunelerinin Faz Oluşumu

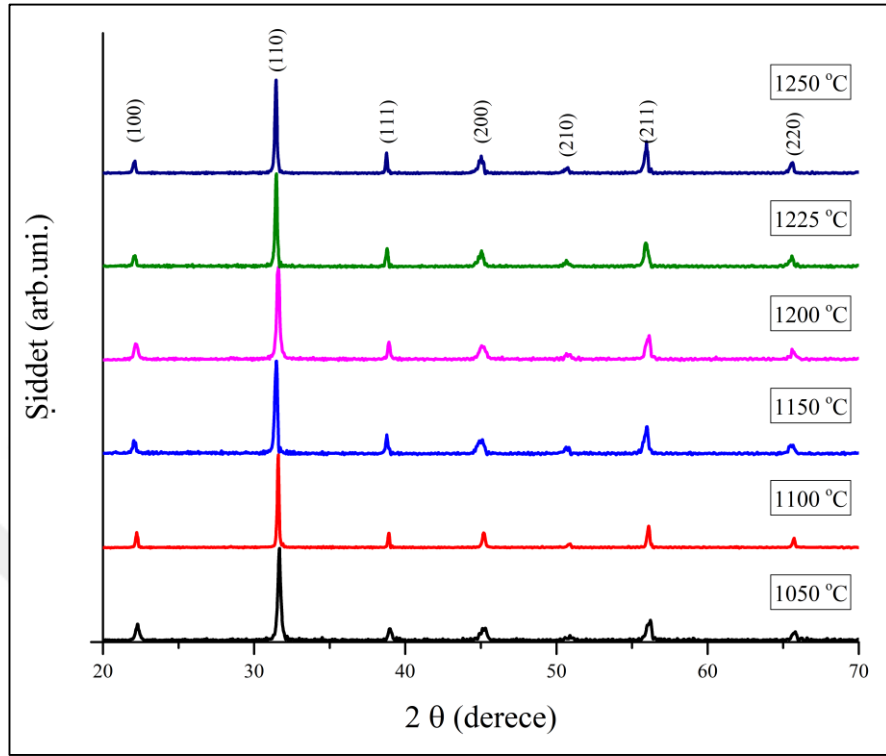
Katkılandırılmış PNN-PZT'den üretilen tozlar presleme işleminin ardından farklı sıcaklıklarda sinterlenerek XRD sonuçları elde edilmiştir. Denenmiş olan sıcaklıkların hiçbirinde pyroklor fazına rastlanmamıştır.

Şekil 4.3'de %1,0 mol Fe katkılandırılmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiklerinin 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1225 °C ve 1250 °C'lerde iki saat sinterlenmesi sonucu meydana gelen faz oluşumlarının XRD grafiği gösterilmiştir. XRD grafiğinde görüldüğü üzere perovskit yapı oluşumu gerçekleşmiştir.

%1,2 mol Fe katkılandırılmış numuneler yine 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1225 °C ve 1250 °C'lerde iki saat sinterlenmiş ve perovskit fazına ait pikler XRD grafiğinde görülmüştür. Bu XRD grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. İstenmeyen pyroklor fazına rastlanmamıştır.

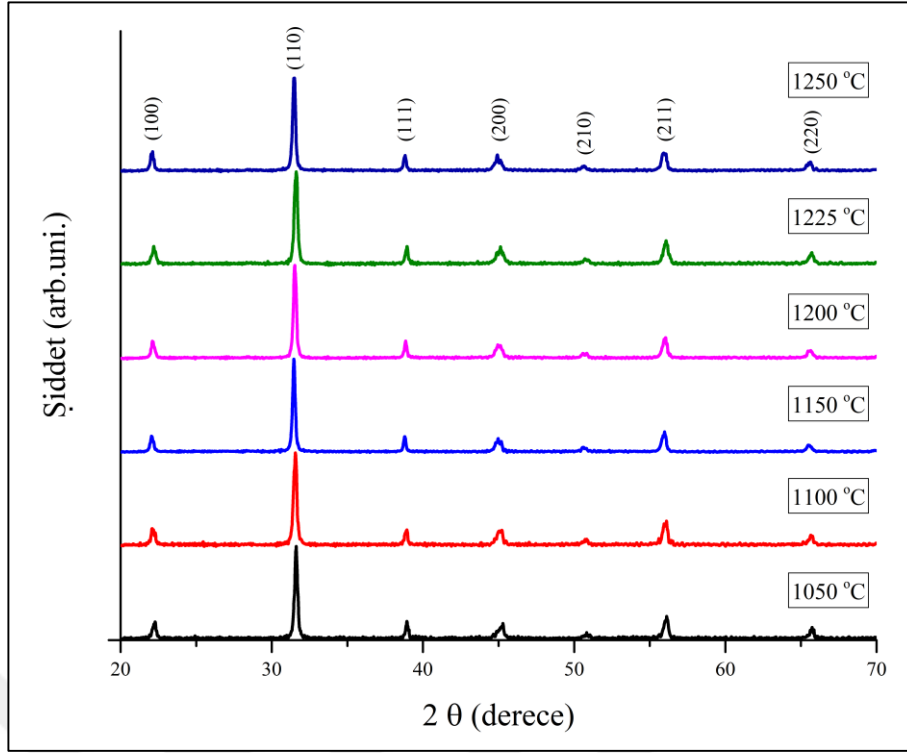
Şekil 4.5'de %1,4 mol Fe katkısı yapılmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiği 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1225 °C ve 1250 °C'lerde iki saat

sinterlenip XRD sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında perovskit yapının, pyroklor fazı oluşmadan gerçekleştiği görülmektedir.

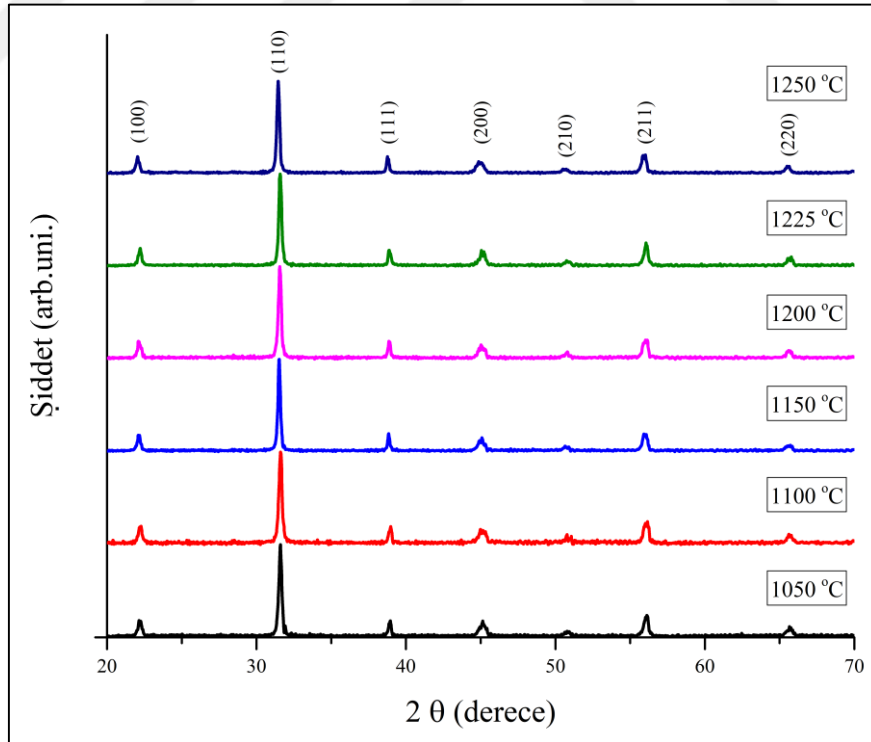


Şekil 4.3: % 1,0 mol Fe katkılandırılmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.

Şekil 4.2'deki kalsinasyon XRD grafiklerinde gözlemlenen pyroklor fazının, sinterleme sonucu yapıdan giderildiği gözlemlenmiştir. Bu sayede bu fazın ferroelektrik malzemeler üzerindeki olumsuz etkisinden de numune etkilenmemiştir.

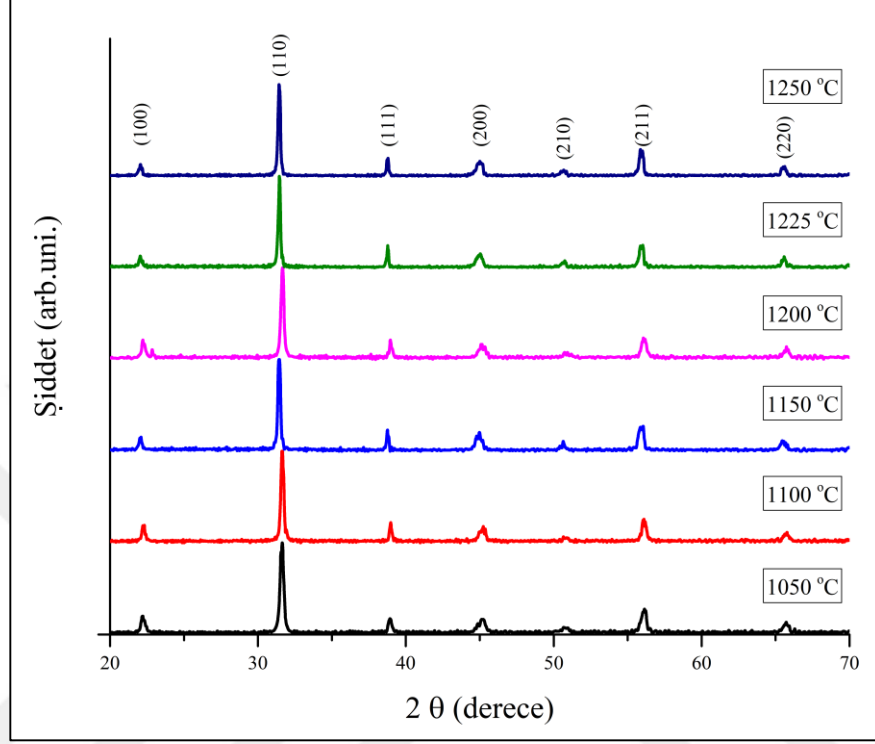


Şekil 4.4: % 1,2 mol Fe katkılandırılmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.



Şekil 4.5: % 1,4 mol Fe katkılandırılmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.

Şekil 4.6'da 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1225 °C ve 1250 °C sıcaklıklarında iki saat boyunca sinterlenen %1,6 mol Fe katkılanmış numunelere ait XRD grafiği verilmiştir. Bu grafikte istenilen fazların elde edildiği görülmüştür.



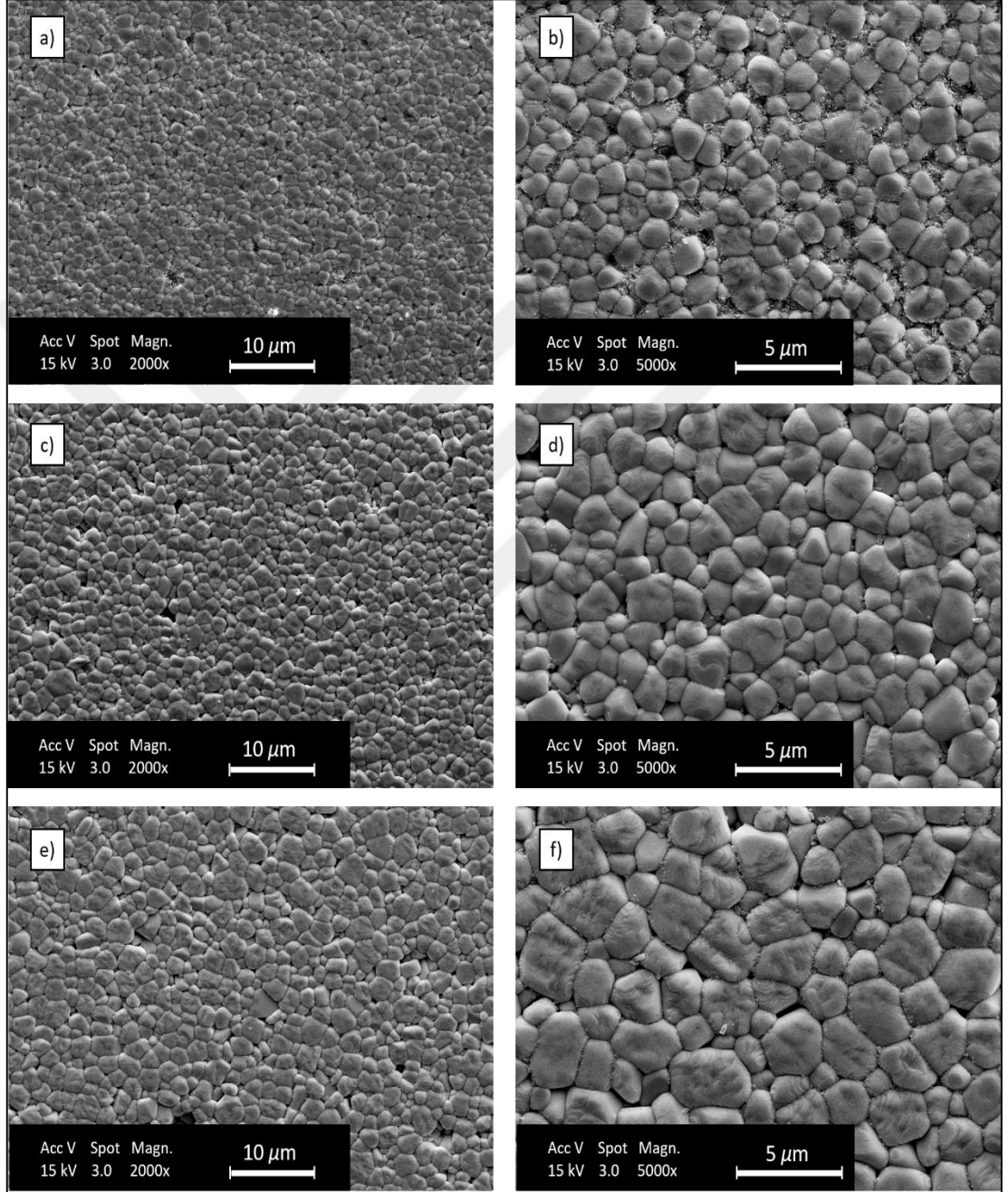
Şekil 4.6: %1,6 mol Fe katkılanmış 0.55PNN-0.45PZT seramiklerinin XRD grafiği.

## 4.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

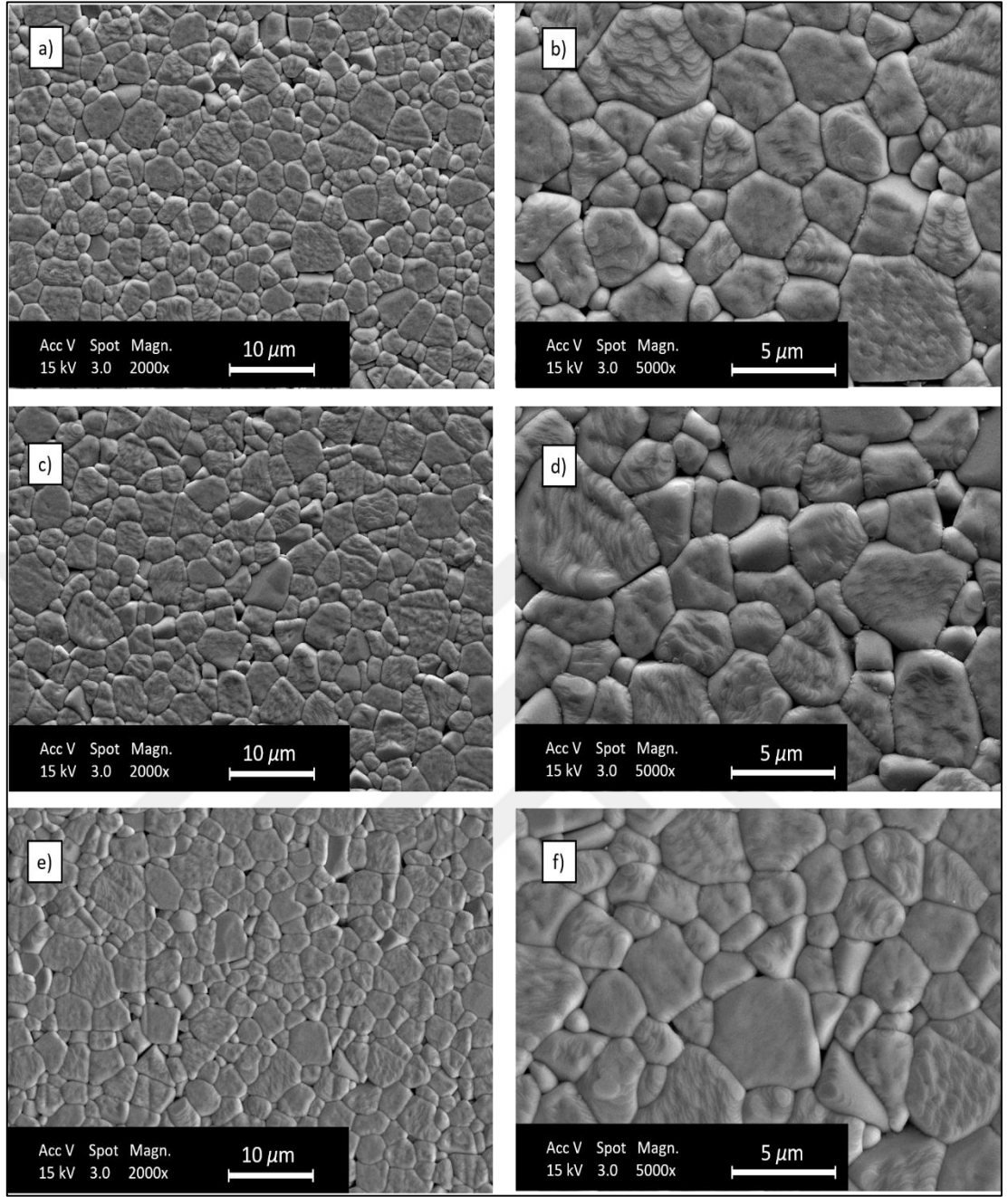
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden SEM görüntüsü alınarak mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Alınan görüntüler sonucu sıcaklık arttıkça tane boyutunun da buna orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında tane boyutu artmasına rağmen gözenekli bir yapı oluşmaya başlamıştır. Yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkıldığında yoğunlukta bir miktar azalmalar meydana geldiği görülmüştür.

Numunelerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama tane boyutları 1050-1250 °C için sırasıyla 1,0µm-4,2µm aralığında değişmektedir. Tane boyutları hesaplandığında kompozisyonlar arasında çok büyük ortalama tane boyutu farklarına rastlanmamıştır. Sadece sıcaklığa bağlı olarak değiştikleri gözlemlenmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde aşırı tane büyümlerine rastlanmamıştır.

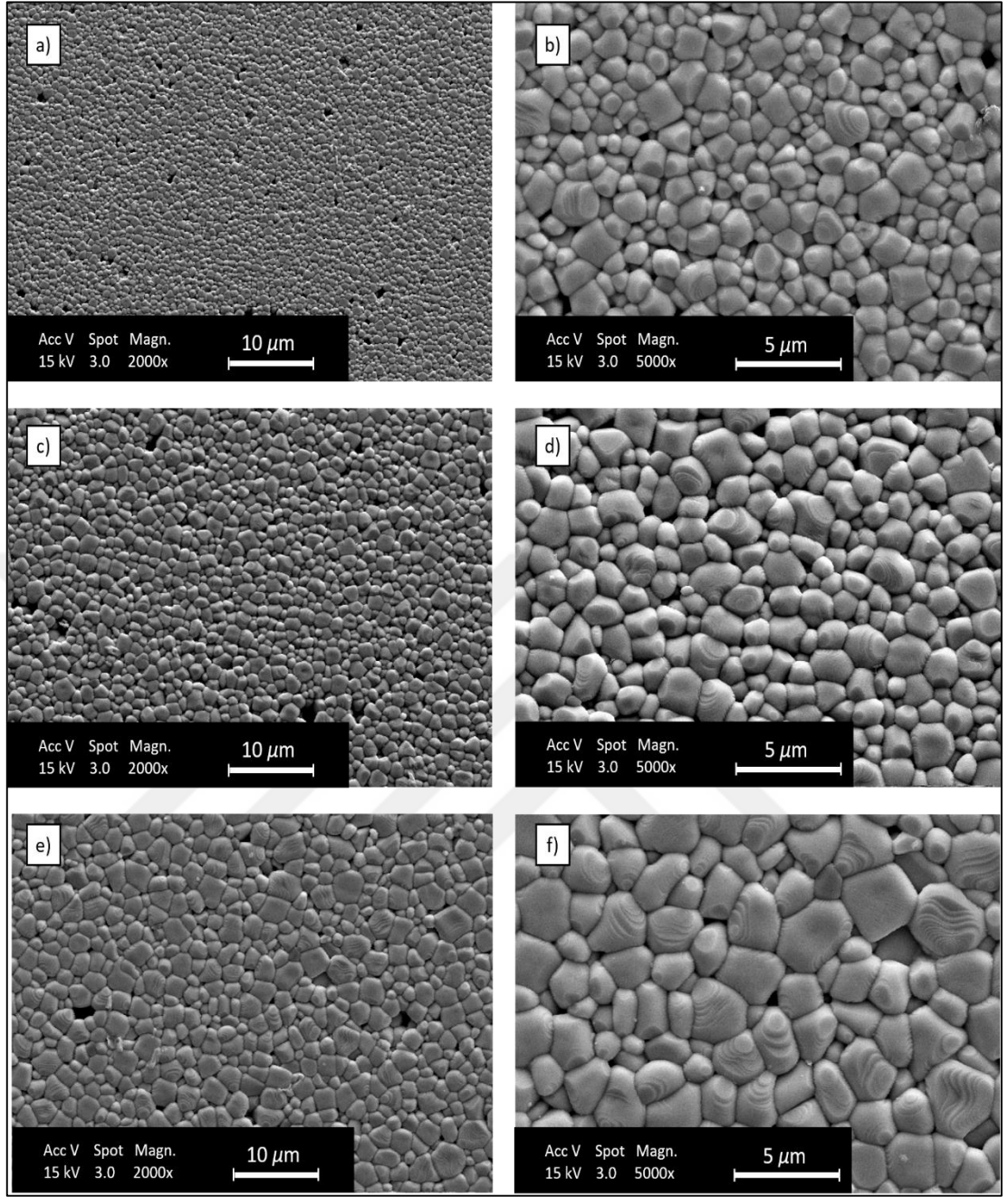
Şekil 4.7’de 1050 °C’de sinterlenen molce farklı Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılamalarına sahip numunelerden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler her bir numune için 2000x ve 5000x büyütme değerlerinde alınmıştır. Şekil 4.7a ve Şekil 4.7b’de % 1,0 mol Fe içeren numuneye ait görüntüler görülmektedir.



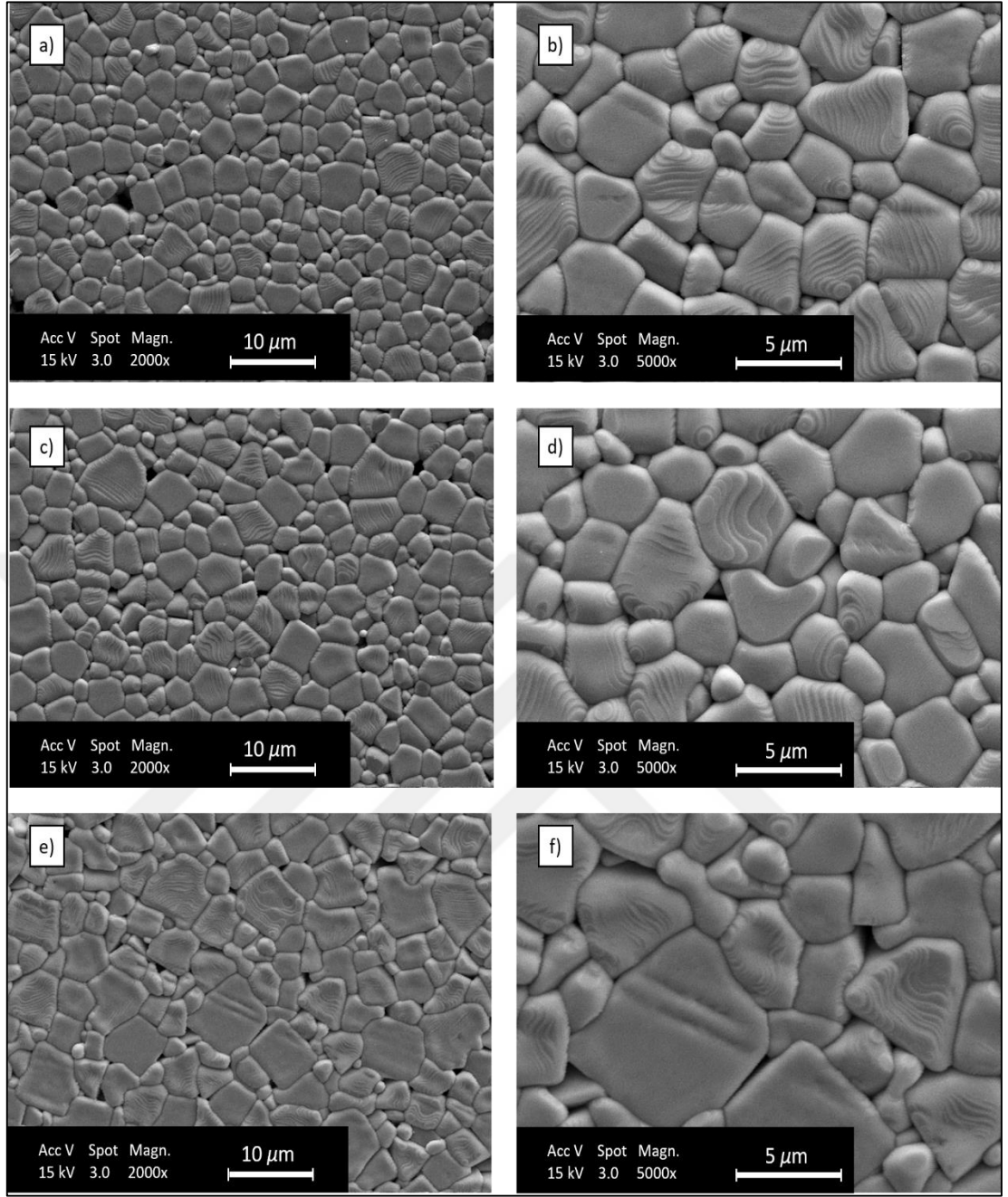
Şekil 4.7: %1,0 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeyle sahip numunelerin SEM görüntüleri.



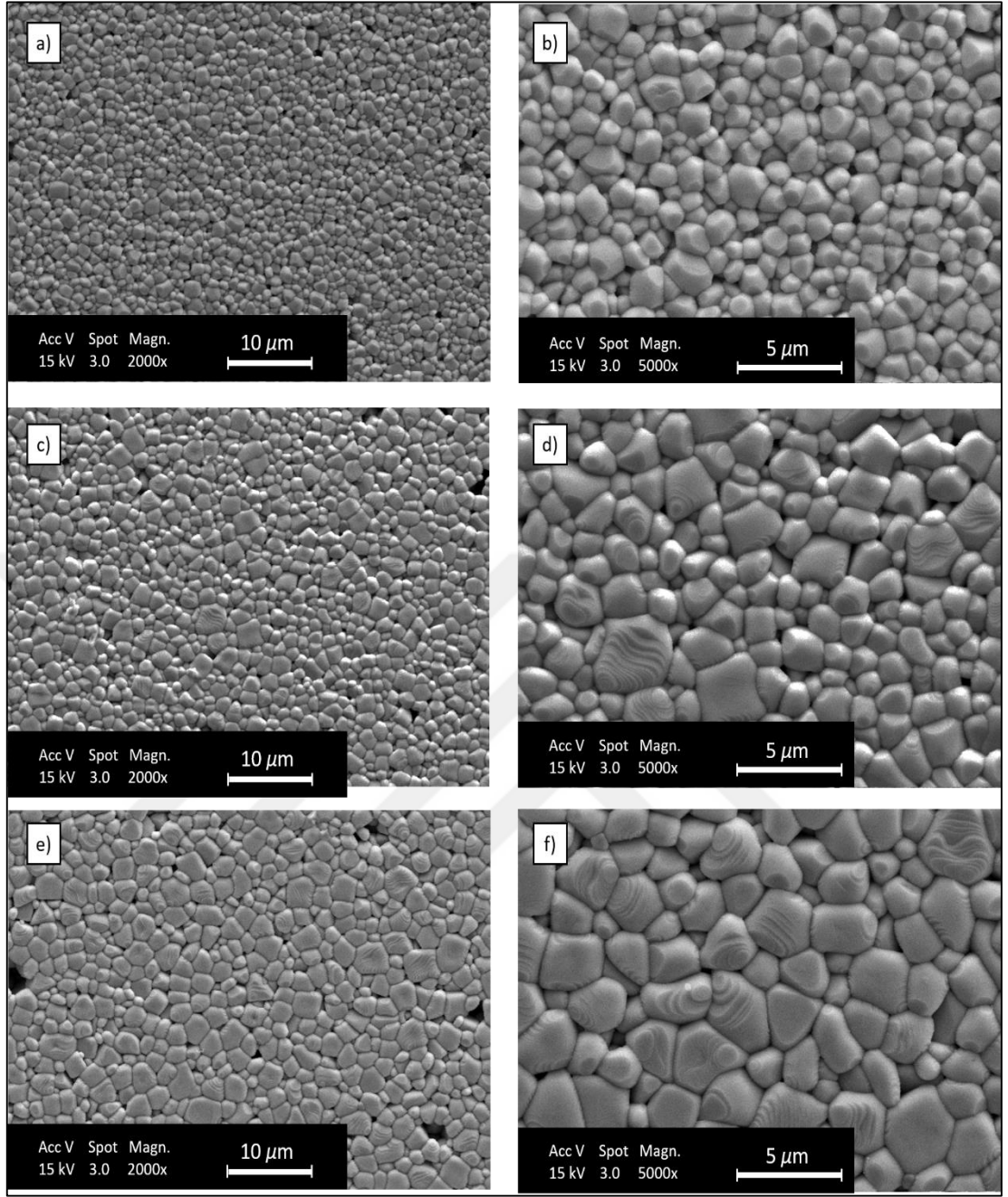
Şekil 4.8: %1,0 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.



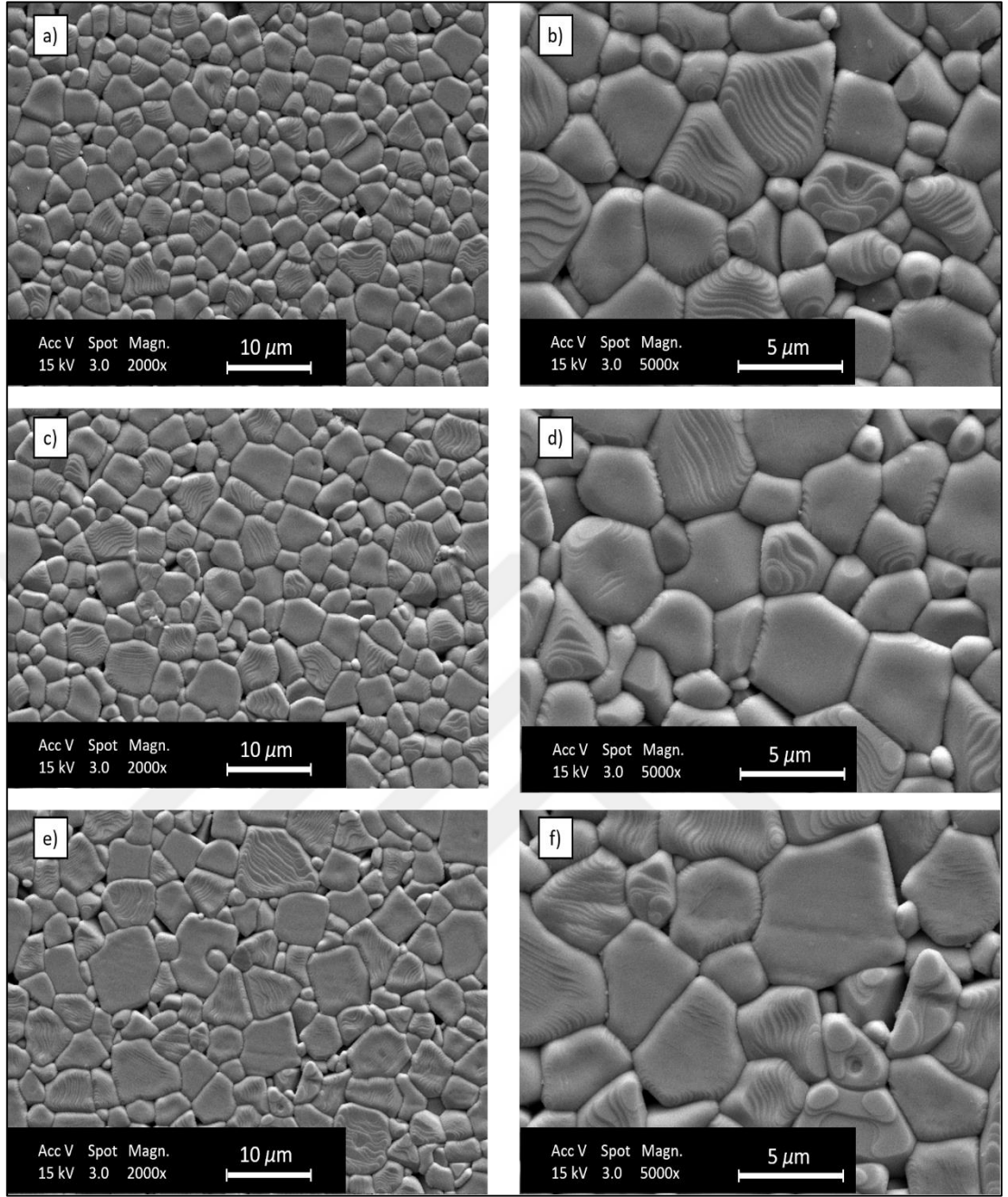
Şekil 4.9: %1,2 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeyle sahip numunelerin SEM görüntüleri.



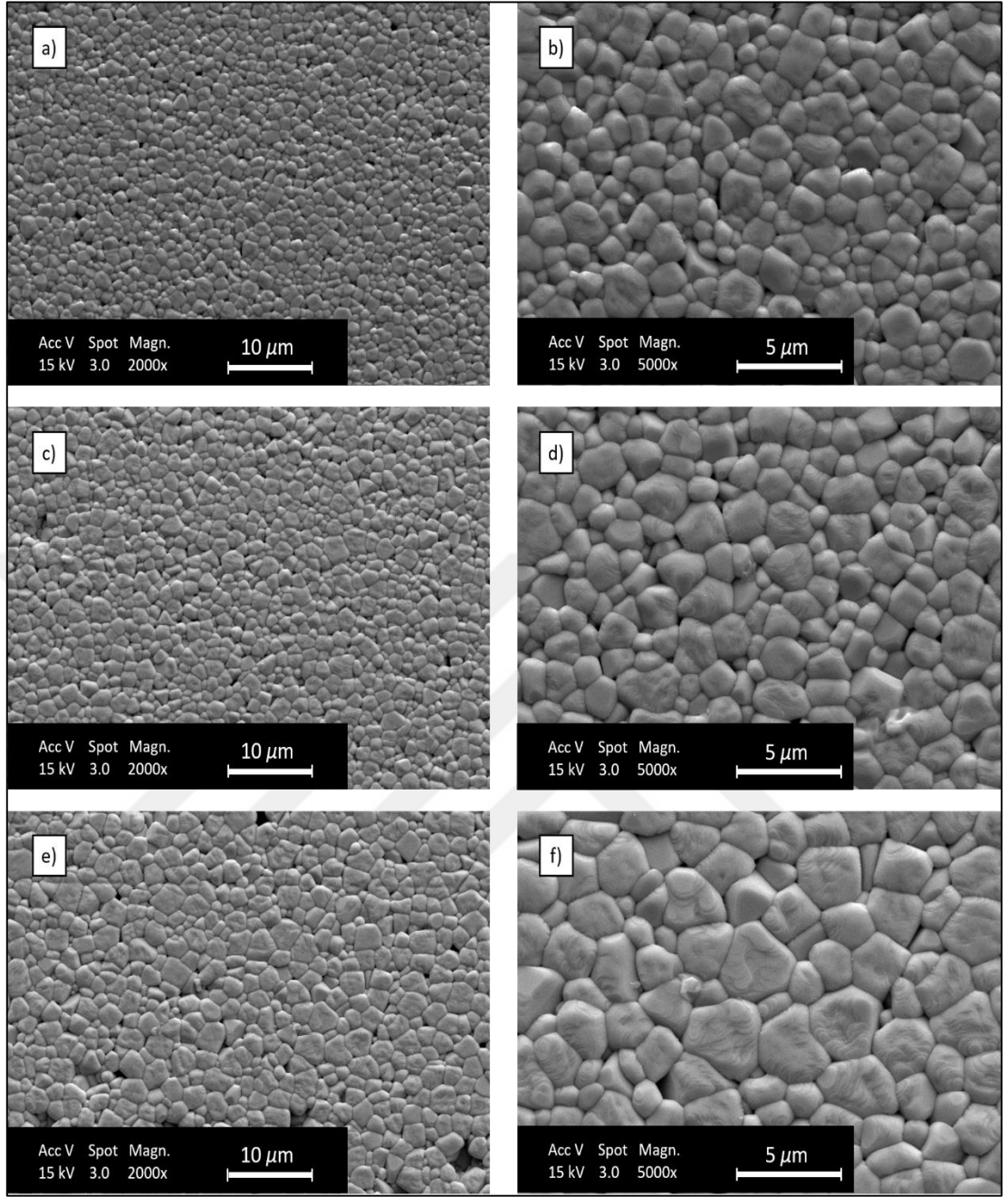
Şekil 4.10: %1,2 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sağıp numunelerin SEM görüntüleri.



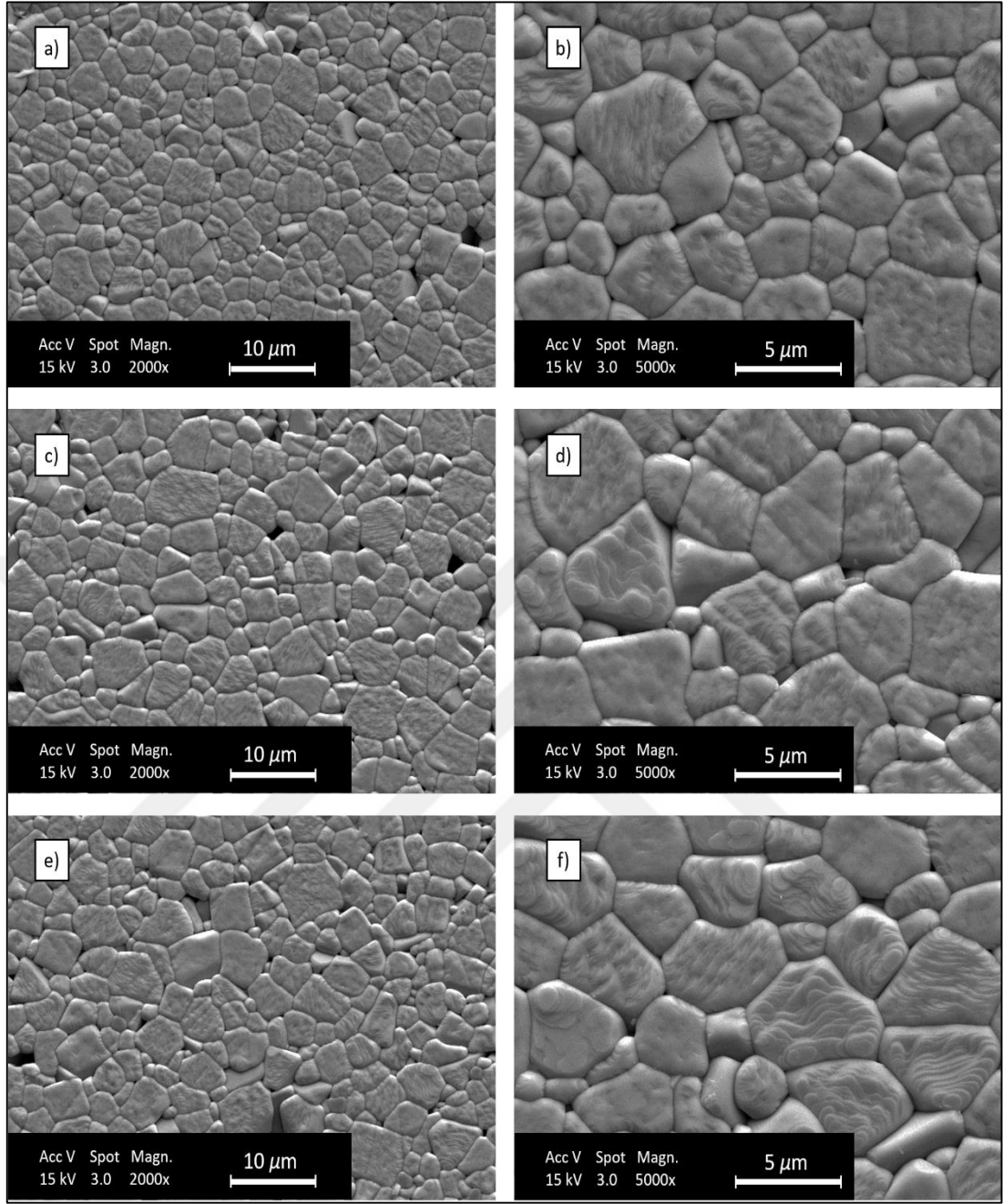
Şekil 4.11: %1,4 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeyle sahip numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.12: %1,4 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeye sahip numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.13: %1,6 mol Fe katkılı 1050 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1100 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1150 °C e) 2000x f) 5000x büyütme sahip numunelerin SEM görüntüleri.



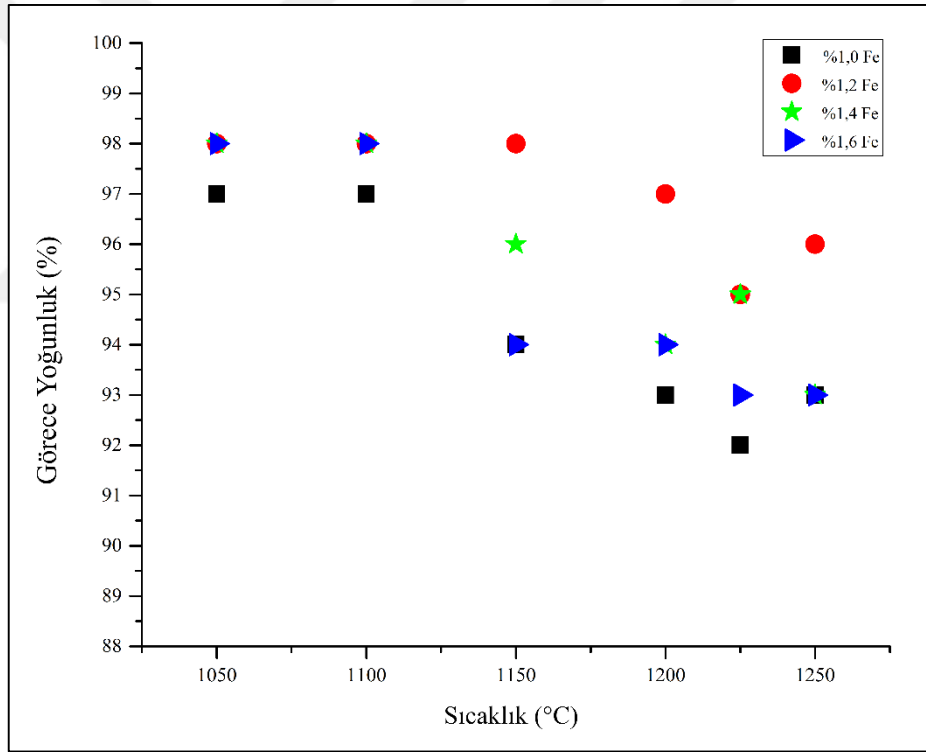
Şekil 4.14: %1,6 mol Fe katkılı 1200 °C a) 2000x b) 5000x büyütme, 1225 °C c) 2000x d) 5000x büyütme, 1250 °C e) 2000x f) 5000x büyütmeyle sahip numunelerin SEM görüntüleri.

Tane boyutu ile uygulanan sinterleme sıcaklığı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber tanelerin de kabalaşması beklenmektedir [58]. Relaksör PNN-PZT ferroelektrik malzemenin mikroyapısı incelendiğinde, tane boyutunun bu bilgiyle orantılı olarak sıcaklık artışıyla arttığı gözlemlenmiştir. %1,0 mol Fe içeren PNN-PZT seramiği, 1050 °C’de sinterlendiğinde ölçülen ortalama tane boyutu 1,1 μm iken 1250 °C’de sinterlendiğinde ortalama tane boyutu 3,4 μm’ye

kadar yükselmiştir. Yine benzer davranış diğer katkılamalarda da gözlemlenmiştir. %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkılı PNN-PZT seramikleri 1050 °C’de sinterlendiğinde ortalama tane boyutları sırasıyla 1,2, 1,0 ve 1,1 µm iken, 1250 °C’de sinterlendiğinde ortalama tane boyutları sırasıyla 3,4, 4,2 ve 4,3 µm olarak ölçülmüştür.

### 4.3. Sıcaklığın Yoğunlaşma Davranışına Etkisi

Üretilen numunelerin yoğunluğunda sıcaklık artışıyla doğru orantılı olarak düşüş yaşanmıştır. Numunelerin yoğunluk değerleri Şekil 4.15’de grafik üzerinde verilmiştir. Bu değerlerin %98 ile %92 arasında değiştiği görülmüştür.

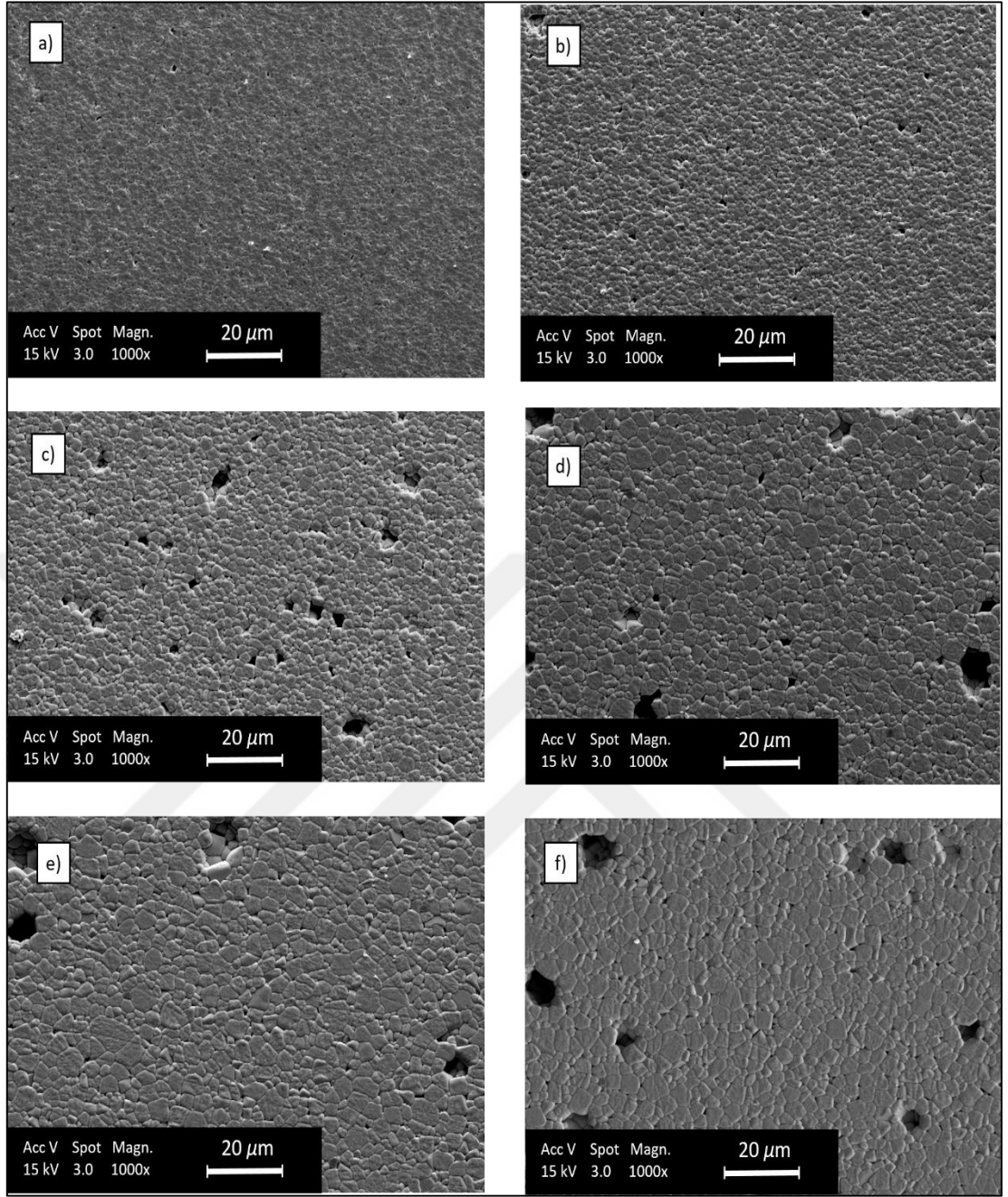


Şekil 4.15: Numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri.

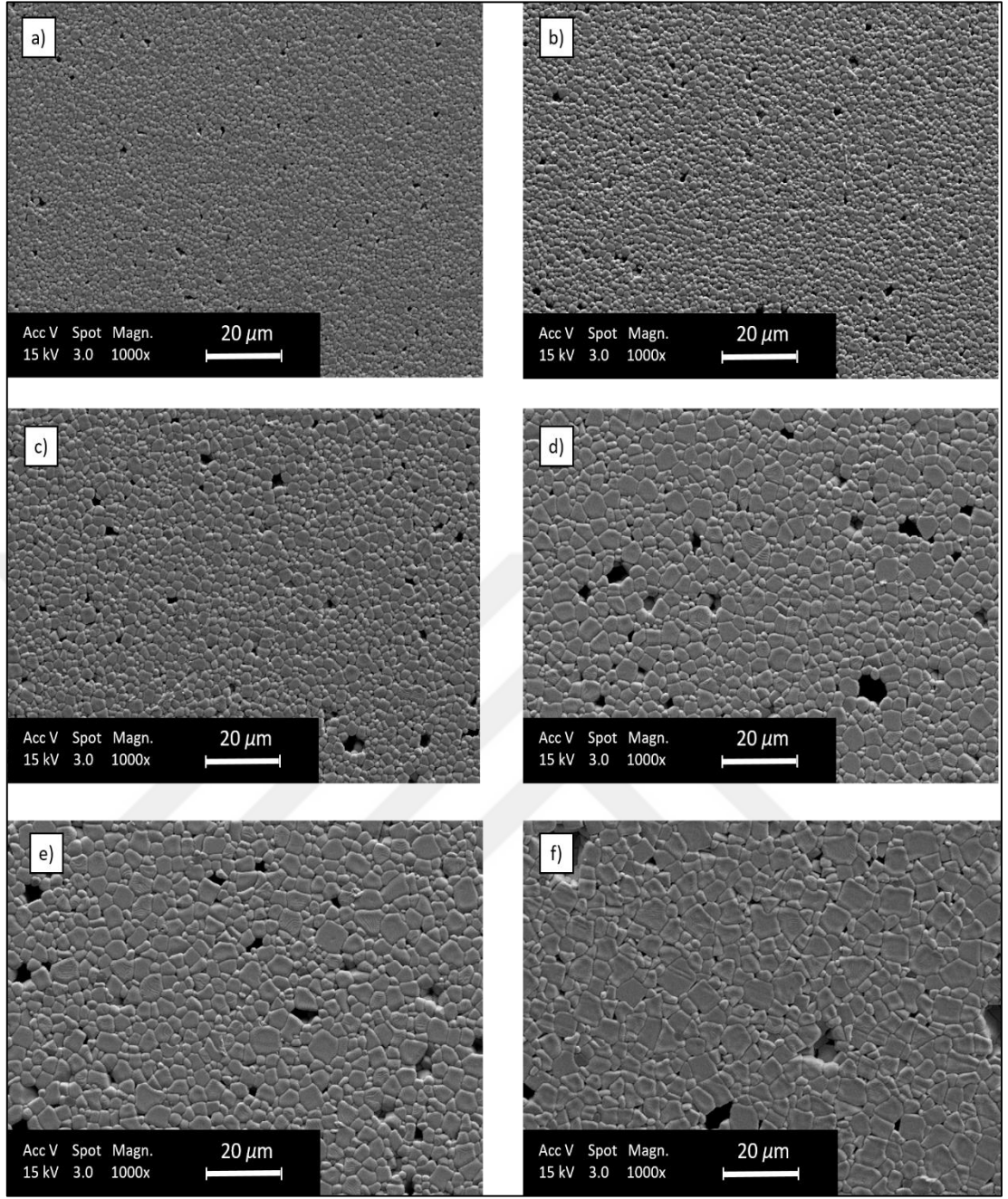
%1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkılanmış PNN-PZT seramiklerinin 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıklarındaki yoğunluk değerleri aynı olup bu sıcaklıklardan sonra değerlerde ayrışma gözlemlenmiştir. Genel olarak %1,0 mol Fe katkısı içeren seramiklerde yoğunluğun diğer kompozisyonlardan düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bunun yanında numuneye uygulanan sinterleme sıcaklığına

bağlı olarak yoğunlukta düşüş meydana gelmektedir [59]. Bu düşüş, PNN-PZT relaksör ferroelektrik sisteminin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi esnasında yapı içerisinde meydana gelen az miktardaki yapısal bozulmalardan meydana gelebilmektedir. Bunun yanında farklı parametreler de yoğunluğu etkilemektedir.

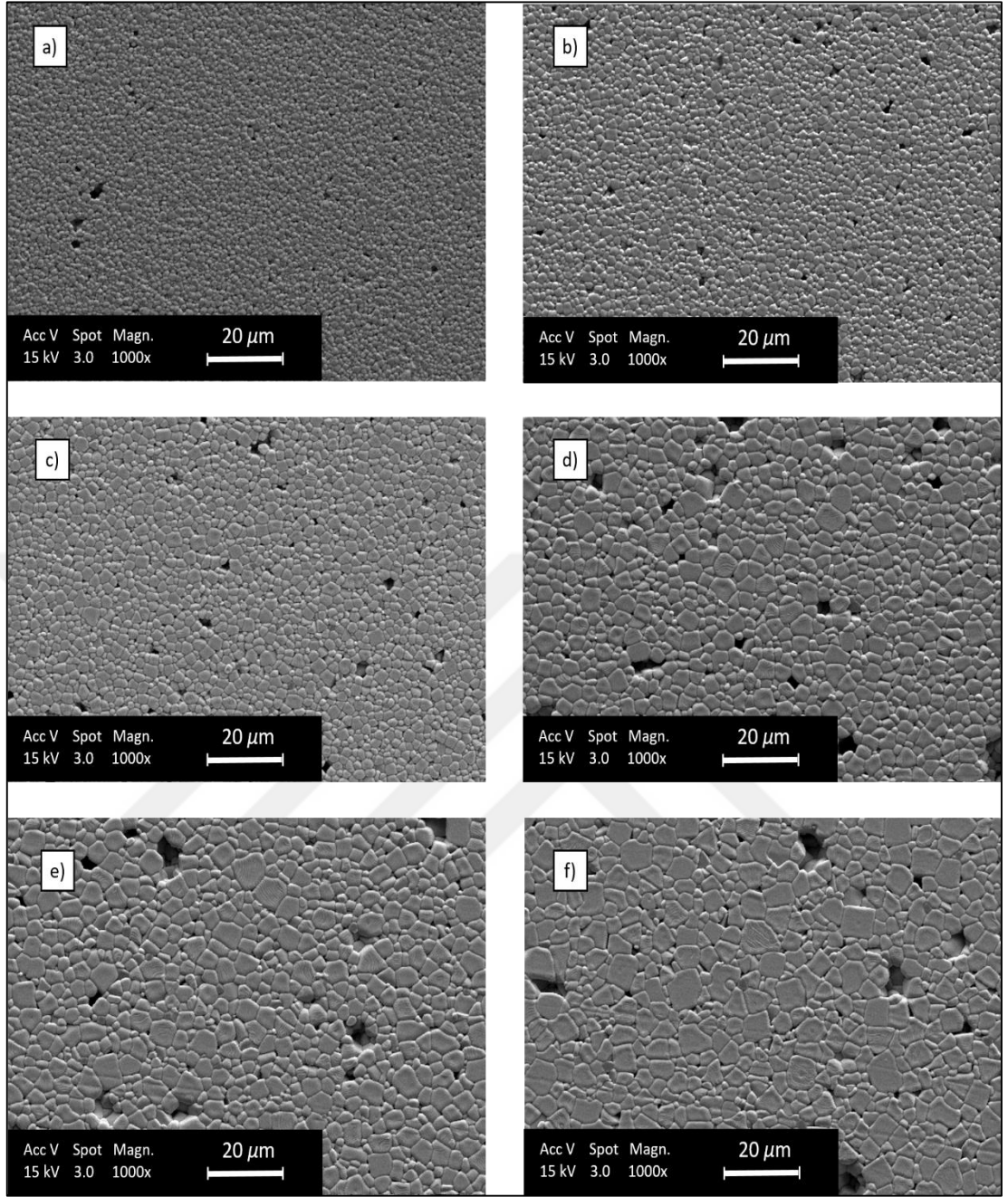
Numunelerin yoğunluk değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak azalması SEM görüntüleriyle uyumludur. %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkısı içeren PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyütme oranına sahip SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilmiştir. Bu görüntüler sıcaklığa bağlı olarak artan poroziteleri göstermektedir. Bu porozite artışından dolayı numunelerin sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluklarının düştüğü açıkça gözlemlenmiştir. Büyüme eğiliminde olan porozitelerin sıcaklık artışına bağlı olarak büyüyerek daha büyük porozlar meydana getirmesinden dolayı yoğunluk değerlerinde düşüş yaşanmıştır.



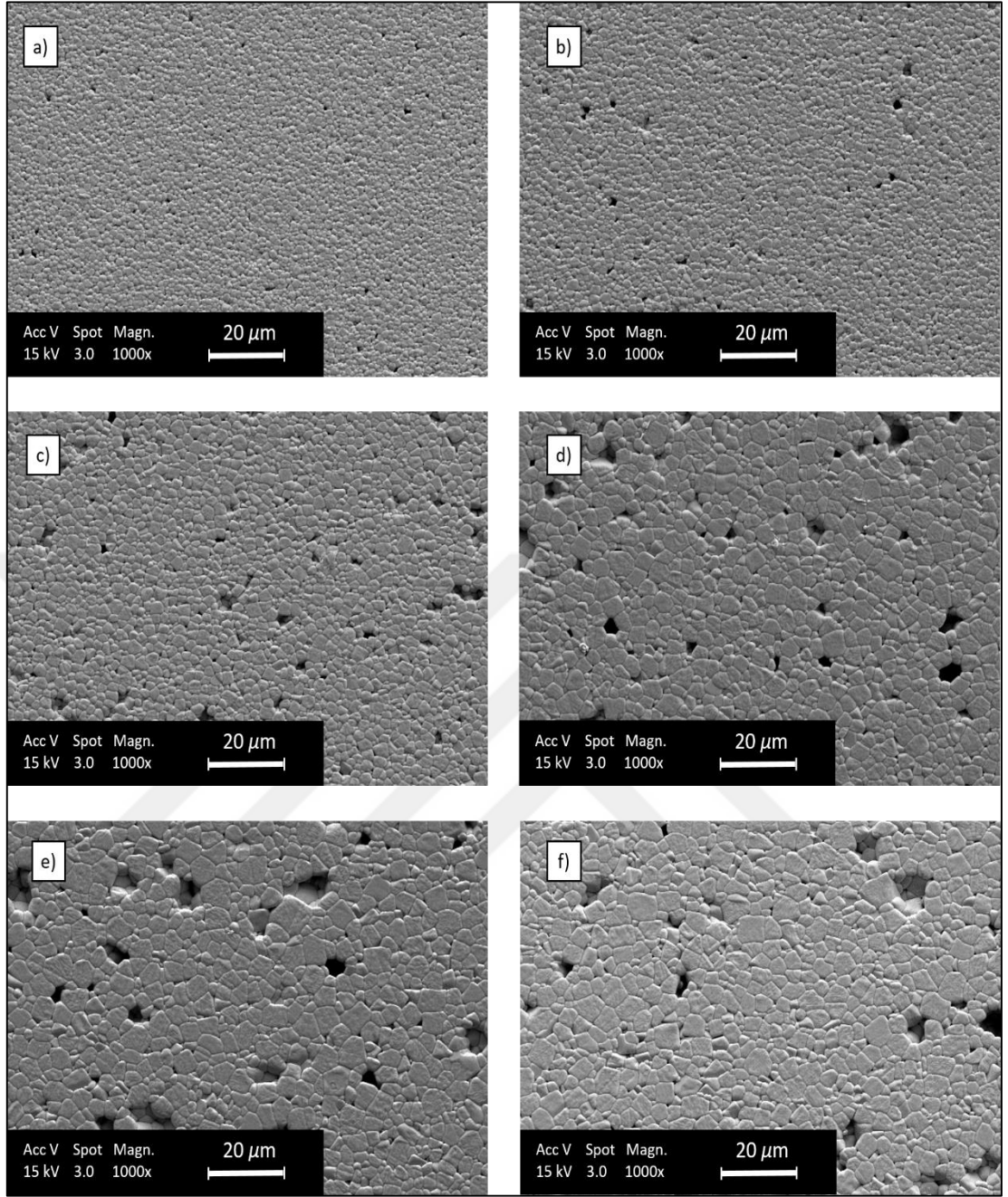
Şekil 4.16: %1,0 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü.



Şekil 4.17: %1,2 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü.



Şekil 4.18: %1,4 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyültmedeki görüntüsü.



Şekil 4.19: %1,6 mol Fe içeren a) 1050 °C b) 1100 °C c) 1150 °C d) 1200 °C e) 1225 °C ve f) 1250 °C’de sinterlenen PNN-PZT seramiklerinin 1000x büyütme görüntüsü.

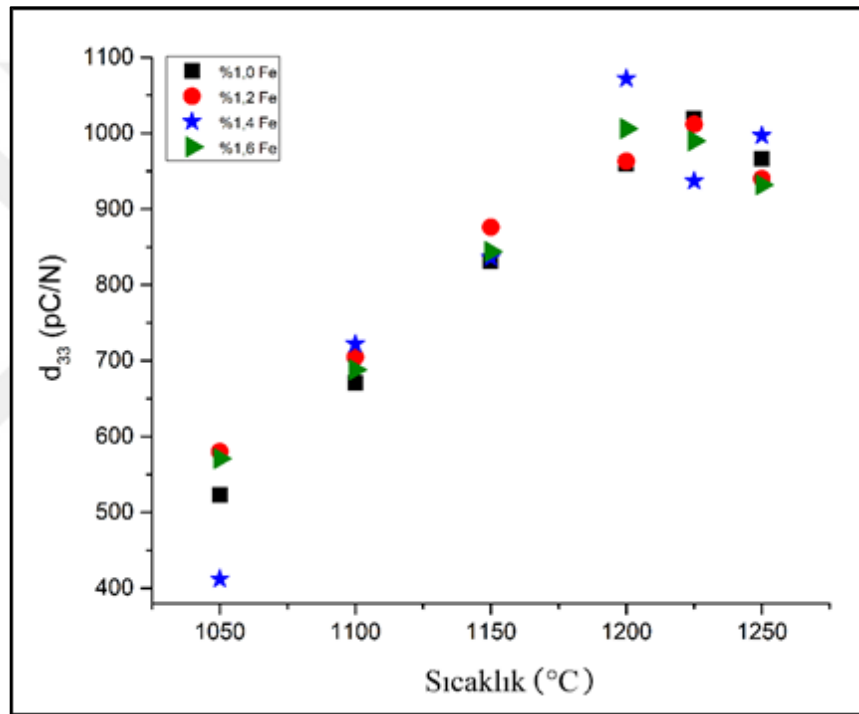
## 4.4. Elektriksel Karakterizasyon

### 4.4.1. Piezoelektrik Yük Katsayısı ( $d_{33}$ ) ve Dielektrik Sabiti ( $\epsilon_r$ ) Ölçüm Sonuçları

Farklı Fe oranlarında üretilen PNN-PZT seramiklerinin piezoelektrik yük katsayısı değerleri( $d_{33}$ ) Şekil 4.20’ de verilmiştir. Bu grafikte görüldüğü üzere  $d_{33}$

değerlerinde belli bir sıcaklığa kadar artış gözlenirken daha sonra düşüş yaşanmıştır. Bu değerlerdeki düşüşe sebep olan sıcaklıklar her kompozisyon için farklılık göstermiştir.

En yüksek  $d_{33}$  değerine %1,4 mol Fe içeren kompozisyonun 1200 °C’de sinterlenmiş numunelerinde elde edilmiştir. Bu 1200 °C’den sonra  $d_{33}$  değerlerinde önce düşüş sonra az da olsa bir yükseliş gözlemlenmiştir. Daha sonra sırasıyla %1,0, %1,2 ve %1,6 mol Fe katkılandırılmış numunelerden yüksek  $d_{33}$  değerleri elde edilmiştir. %1,0 ve %1,2 mol Fe içeren PNN-PZT seramiklerinde en yüksek  $d_{33}$  1225 °C elde edilmiş olup daha sonra değerlerin düşüşe geçtiği görülmüştür.



Şekil 4.20: Sinterleme sıcaklığına göre %1,0 mol, %1,2 mol, %1,4 mol ve %1,6 mol Fe katkılandırılmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiklerinin  $d_{33}$  değerleri.

%1,6 mol Fe içeren kompozisyonun  $d_{33}$  değerleri en yüksek 1200 °C’de sinterlenen numunelerde ölçülmüştür. Uygulanan sinterleme sıcaklığı 1200 °C’yi aştığında numunenin ölçülen piezoelektrik katsayısında bir düşüş meydana gelmektedir [60]. 0,55PNN-0,45PZT relaksöz ferroelektrik sistemin sinterlenmesi esnasında da literatüre uygun olarak 1200 °C üzerinde  $d_{33}$  değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

Tablo 4.1: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen  $d_{33}$  değerleri.

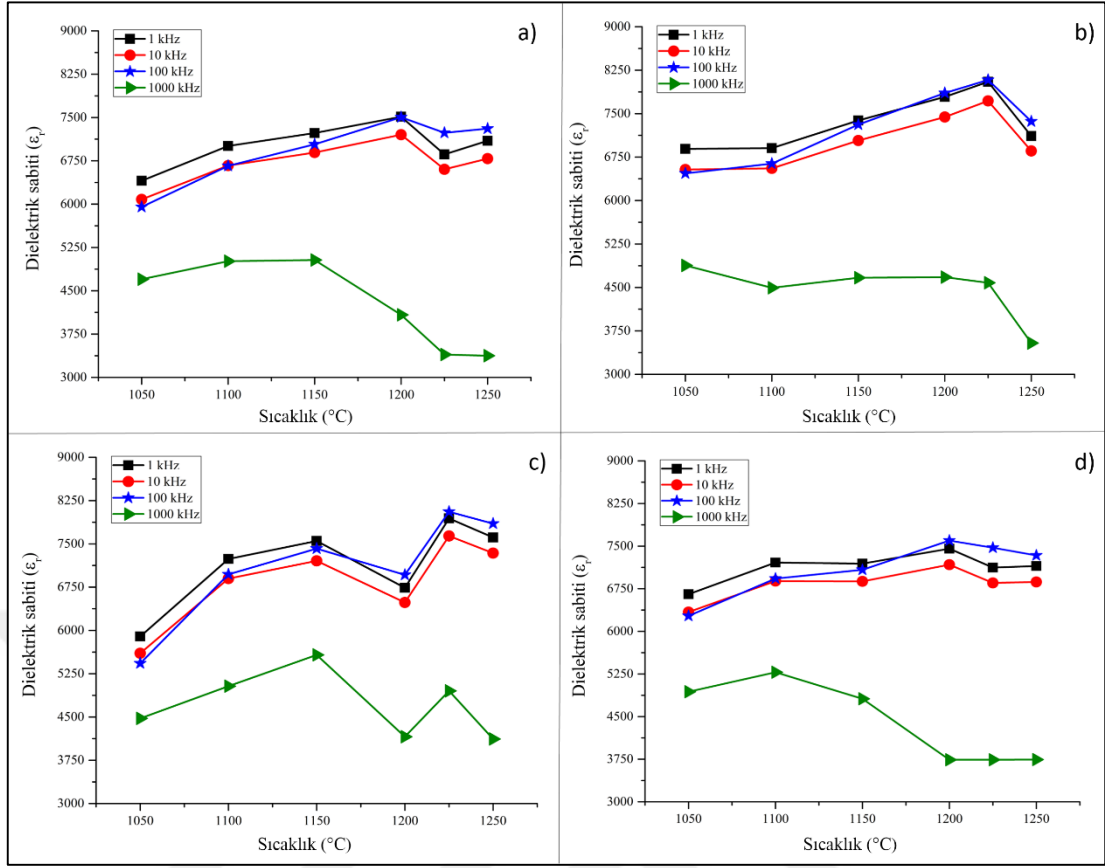
Sıcaklık (°C)	$d_{33}$ (pC/N)			
	% 1,0 mol	% 1,2 mol	% 1,4 mol	% 1,6 mol
1050 °C	523	580	412	571
1100 °C	671	705	722	688
1150 °C	831	876	836	844
1200 °C	960	963	<b>1072</b>	<b>1006</b>
1225 °C	<b>1019</b>	<b>1012</b>	937	990
1250 °C	966	940	997	932

Fe katkılanmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiklerinden elde edilen  $d_{33}$  değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Bu değerlere göre %1,4 mol Fe katkısı içeren seramiklerin 1200 °C’de sinterlenmiş numunesinden en yüksek  $d_{33}$  değeri olan 1072 pC/N elde edilmiştir. Sırasıyla %1,0 mol Fe içeren kompozisyonun 1225 °C’de sinterlenmesiyle 1019 pC/N, %1,2 mol Fe içeren kompozisyonun 1225 °C’de sinterlenmesiyle 1012 pC/N ve %1,6 mol Fe içeren kompozisyonun 1200 °C’de sinterlenmesiyle 1012 pC/N  $d_{33}$  değerleri elde edilmiştir.

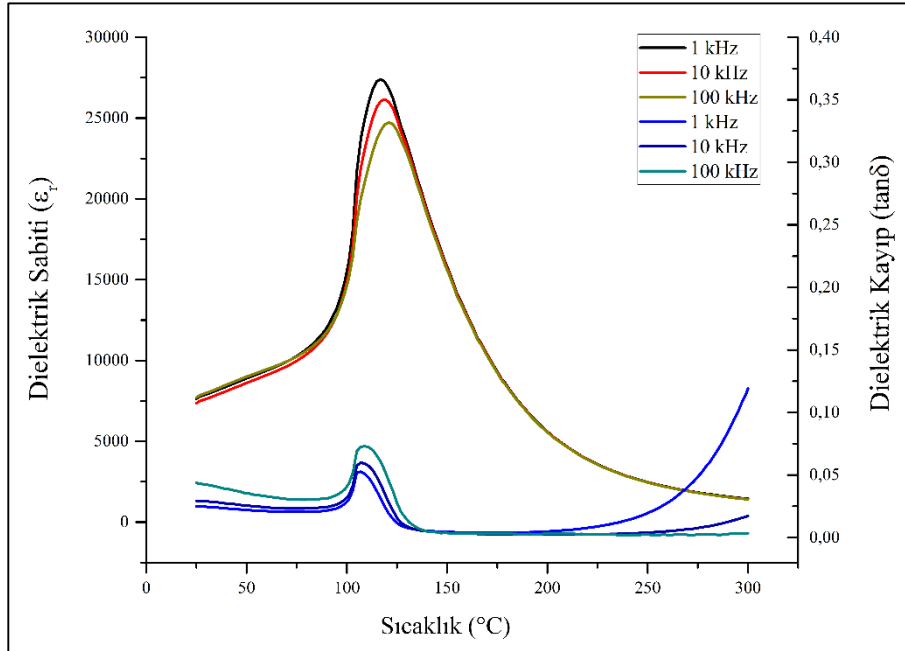
Fe katkılanmış PNN-PZT seramiklerinin oda sıcaklığında 1, 10, 100 ve 1000 kHz frekanslarında dielektrik sabiti ( $\epsilon_r$ ) ölçülmüştür. Şekil 4.21’de her bir kompozisyon için bütün frekanslarda alınan ölçüm değerleri grafikler üzerinde gösterilmiştir.

Numunelerin  $\epsilon_r$  değerleri 1 kHz frekansta 5894 – 8048 aralığında sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Aynı şekilde sıcaklıkla birlikte 10 kHz frekansta 5604 – 7719 aralığında, 100 kHz frekansta 5429 – 8082 aralığında ve 1MHz frekansta 4476 – 4951 aralığında değiştikleri görülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda numunelerin dielektrik kayıp ( $\tan\delta$ ) değerlerinin %3’ün altında olduğu görülmüştür. Yumuşak karakter gösteren bir ferroelektrik malzeme için beklenen bir sonuçtur.

%1,4 mol Fe katkılanmış PNN-PZT seramiklerinin 1225 °C’de sinterlenmiş olan numunesinin sıcaklığa bağlı olarak 25-300 °C arasında dielektrik sabiti ( $\epsilon_r$ ) ve dielektrik kayıp ( $\tan\delta$ ) değerleri ölçülmüş ve faz değişimleri incelenerek Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) belirlenmiştir. Bu numune için  $T_c \sim 107$  °C olduğu görülmüştür. Şekil 4.22’de sıcaklığa bağlı yapılmış olan dielektrik ölçümün  $\epsilon_r$ -T  $\tan\delta$ -T grafiği verilmiştir.



Şekil 4.21: Sinterleme sıcaklıklarına göre a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin dielektrik sabiti ölçümleri.

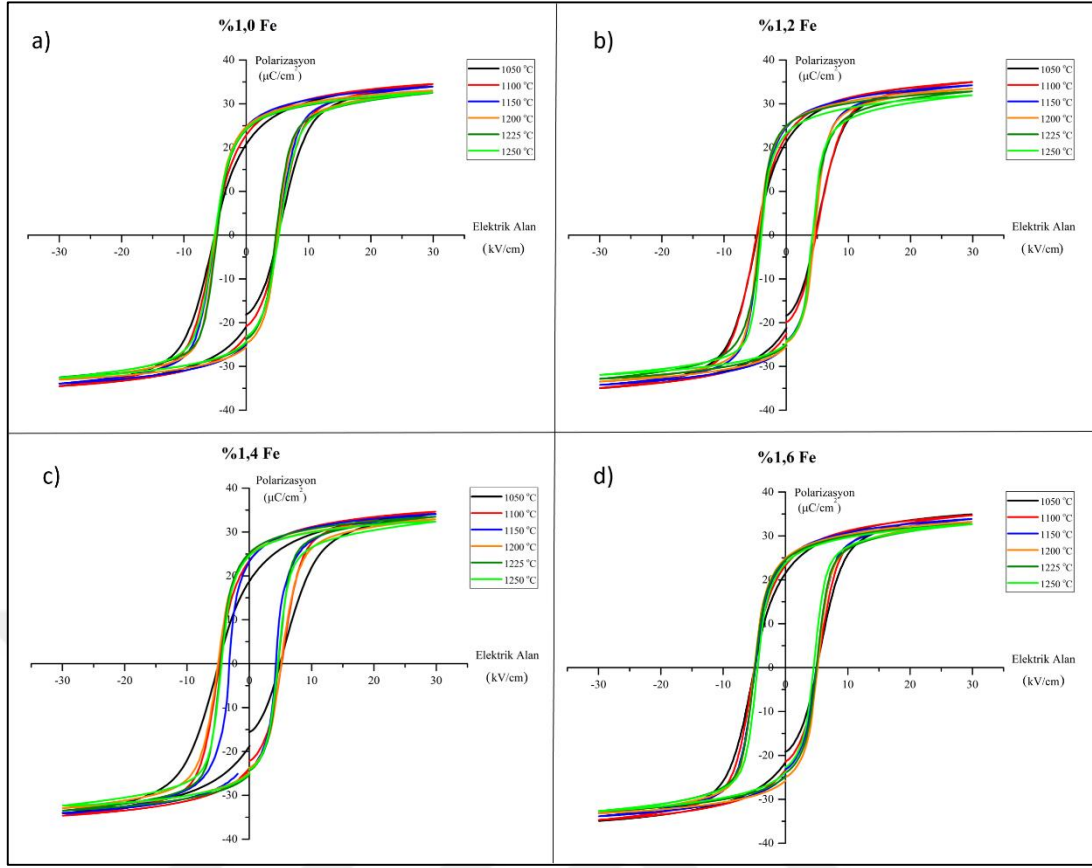


Şekil 4.22: Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti – dielektrik kayıp grafiği.

Şekil 4.22 'deki grafik üzerinde 117-300 °C sıcaklık aralığındaki eğimden relaksör parametresi hesaplanmıştır. Hesaplanan değer 1,7722 bulunmuştur. Bu değere bakılarak çalışılmış olan malzemenin relaksör ferroelektrik bir malzeme olduğu görülmüştür

#### **4.4.2. Polarizasyon-Elektrik Alan(P-E) ve %Gerinim-Elektrik Alan Ölçüm Sonuçları (%s-E)**

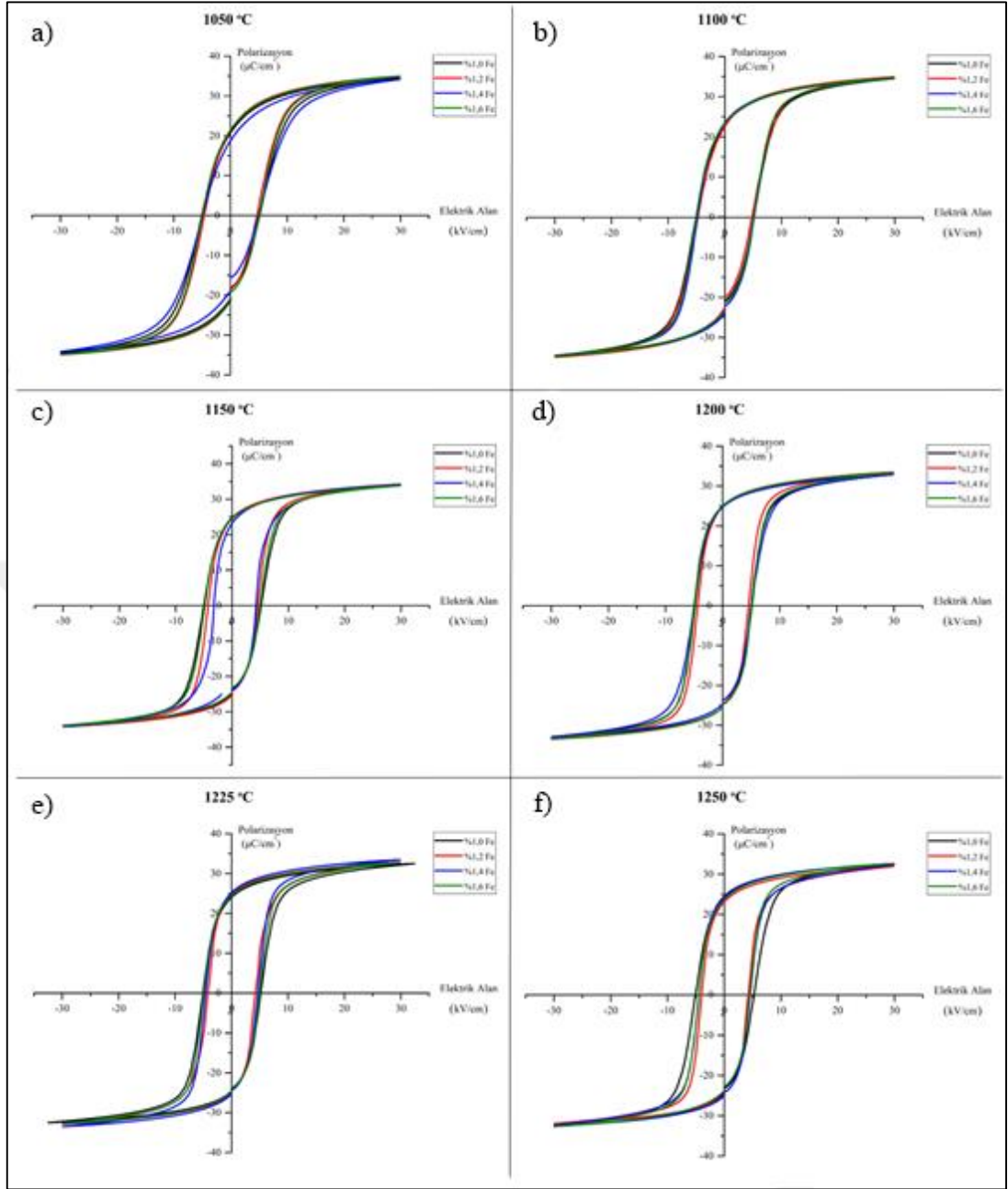
Şekil 4.23'de PNN-PZT relaksör ferroelektrik seramiklerinin farklı kompozisyonlarının sıcaklıkla değişen bipolar polarizasyon-elektrik alan grafikleri verilmiştir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi kalıcı polarizasyon ( $P_r$ ) değerleri 30 kV/cm elektrik alan altında sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir.  $P_r$  değerlerinin ~19-25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  aralığında olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça  $P_r$  değerlerinin artışı açıkça görülmektedir. Bunun yanısıra zorlayıcı elektrik alan ( $E_c$ ) değerleri bütün sıcaklıklarda aynı olup  $E_c \sim 5\text{kV}/\text{cm}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.23 a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe katkılılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı sinterleme şartlarındaki polarizasyon-elektrik alan grafikleri.

Şekil 4.24' de gösterildiği gibi her sıcaklık için dört farklı kompozisyonun polarizasyon-elektrik alan eğrileri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklıkla değişen  $P_r$  değerlerinin kompozisyona bağlı olarak değişmediği görülmüştür.  $E_c$  değerleri ise her sıcaklık ve her kompozisyon için  $\sim 5$  kV/cm olarak belirlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı mikroyapı özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bilindiği gibi sinterleme sıcaklığının artması, tanelerin büyüyerek daha kaba bir yapıya ulaşmasını da beraberinde getirmektedir. Mikroyapıdaki bu değişiklikler malzemenin elektriksel özelliklerinde de birtakım farklılıklar yaratmaktadır. Kalıntı polarizasyonu ( $P_r$ ) da bu etkilenen elektriksel parametrelerin arasında gelmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttığında tane kabalaşması oluşur ve bunun elektriksel özellik olarak çıktısı da kalıntı polarizasyonunun artması olarak gerçekleşir [58]. %x mol Fe katkı PNN-PZT sistemi incelendiğinde tane kabalaşmasının elektriksel özelliklere etkisi anlatıldığı gibi olmuştur.

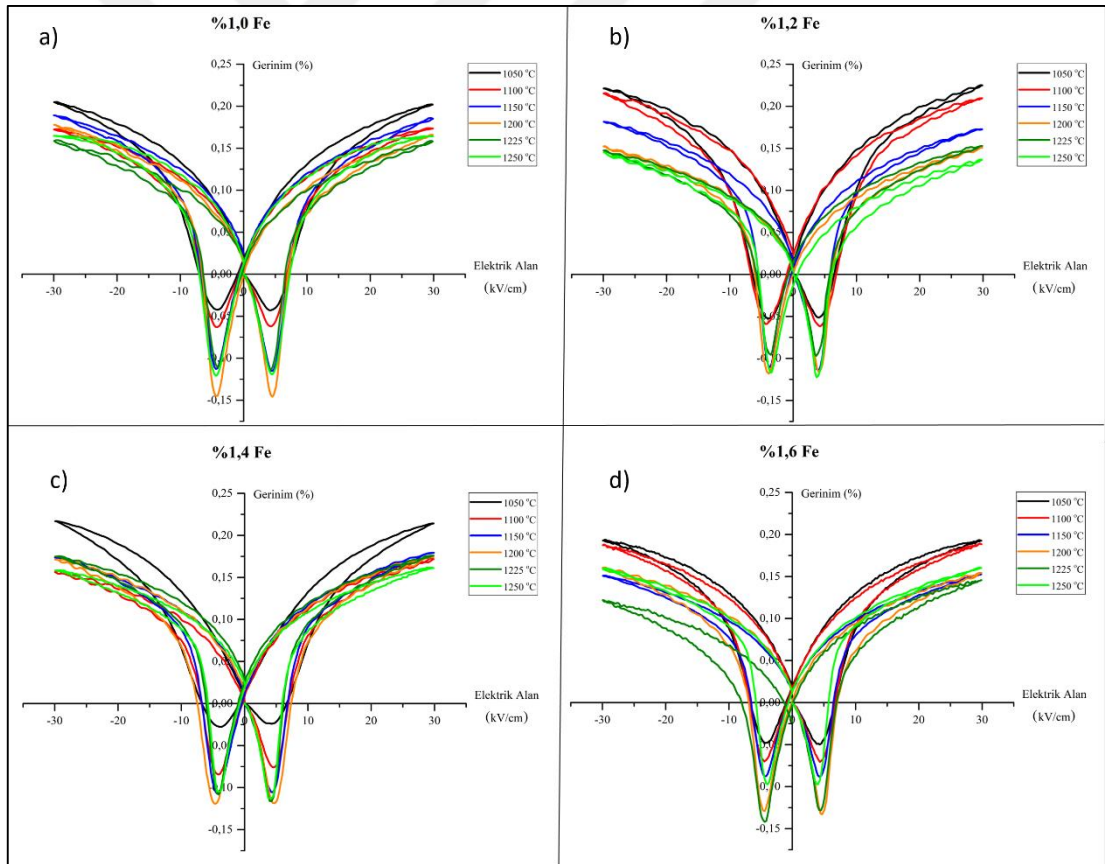


Şekil 4.24: sıcaklığa bağlı olarak farklı kompozisyonların polarizasyon-elektrik alan eğrilerinin karşılaştırılması, a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C.

Tablo 4.2: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen kalıntı polarizasyonu.

$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	% 1,0 mol Fe	% 1,2 mol Fe	% 1,4 mol Fe	% 1,6 mol Fe
1050 °C	20,76	21,24	18,75	21,50
1250 °C	24,22	23,18	24,52	23,74

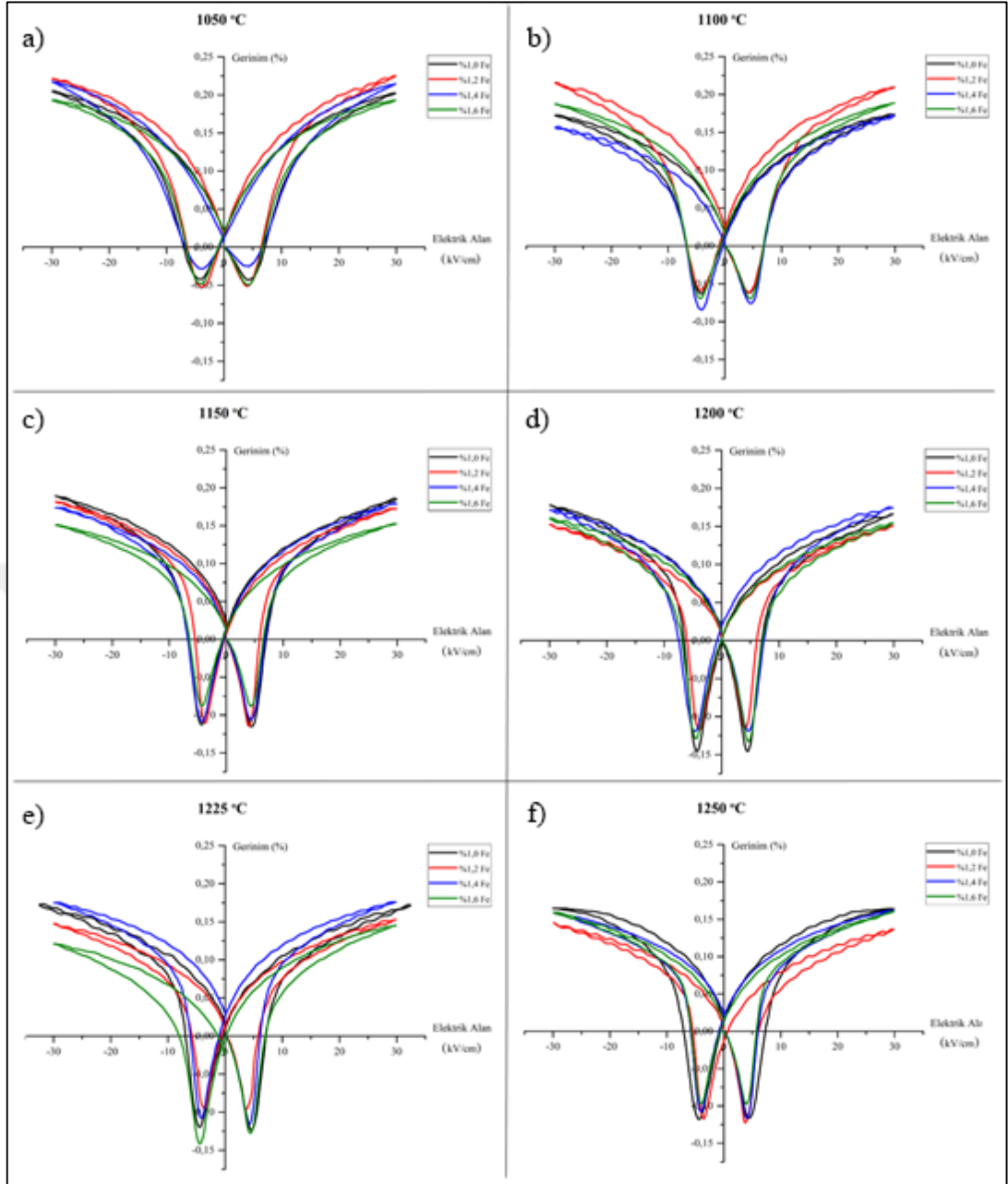
Tablo 4.2 incelendiğinde çeşitli oranlarda Fe katkılandırılmış PNN-PZT relaksör ferroelektrik sisteminin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kalıntı polarizasyonu değişimi verilmiştir. Buna göre 1050 °C’de sinterlenen numunelerin kalıntı polarizasyonu değerleri  $\sim 21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  civarındayken 1250 °C’de sinterlenen numunelerin kalıntı polarizasyon değerleri  $23\text{-}24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  seviyesine çıkmıştır. Bu durum tane boyutuyla ilişkilendirildiğinde kaba tane etkisi açık bir şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.25: Katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı katkı miktarlarındaki a) % 1,0 mol, b) % 1,2 mol, c) % 1,4 mol ve d) % 1,6 mol Fe oranına göre gerinim-elektrik alan eğrisinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki davranışları.

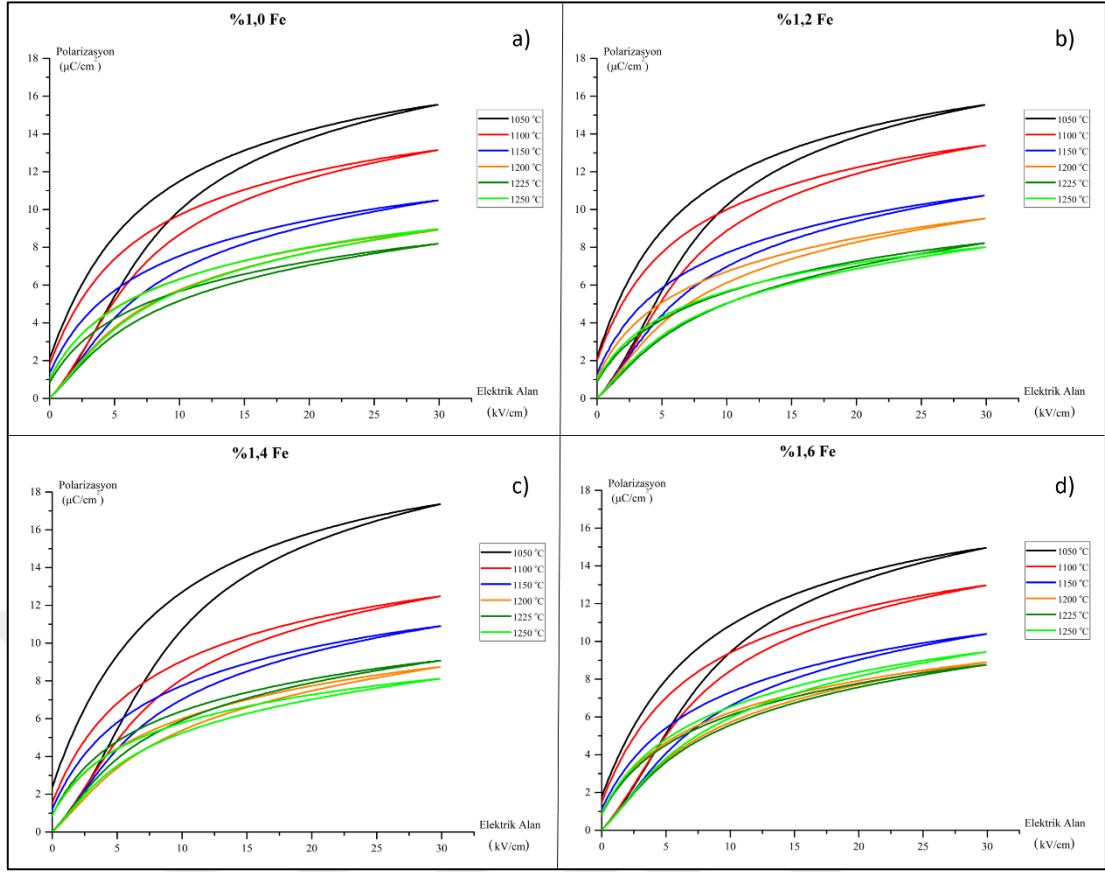
Şekil 4.25’de katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı Fe katkılama oranlarındaki gerinim-elektrik alan grafikleri verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde ferroelektrik seramik malzemelere özgü kelebek şeklindeki gerinim-elektrik alan eğrilerinin elde edildiği açıkça görülmüştür. Toplam gerinim miktarları hesaplandığında en yüksek % gerinim miktarının ~0.31 olduğu ve % gerinimlerin 0.23-0.31 aralığında değiştiği görülmüştür. Genel olarak % gerinim miktarlarında 1200 °C’ye kadar artış gözlenirken daha yüksek sıcaklıklarda düştüğü gözlemlenmiştir.

% gerinim – sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki incelendiğinde gerinim miktarının sıcaklıkla artışının sebebi anlaşılmaktadır. Buna göre düşük sıcaklıklarda kelebek eğrisi oluşmadan hemen önce zorlayıcı alan ( $E_c$ ) çevresinde eğimin daha düşük ve negatif gerinimin mutlak maksimum değerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, toplam gerinmeye etki eden domain aktivitesinin oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır [58]. Bu dış etkenin küçük olması, piezoelektrik  $d_{33}$  katsayısının düşük sıcaklıklarda nispeten düşük olmasını da beraberinde getirmiştir. Bununla beraber basma gerilmeleri de toplam gerinmeyi azaltacak etki göstermektedir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise zorlayıcı alan çevresindeki eğim artacak ve dolayısıyla domain aktivitesinin toplam gerinmeye katkısı da artmış olacaktır. Bu durumun sonucu olarak daha yüksek  $d_{33}$  katsayıları gözlenecektir. Bu bilgiyi desteklemek adına, örnek vermek gerekirse %1,0 mol Fe katkılı PNN-PZT ferroelektrik seramik malzemesinin 1050 °C’de sinterlenmiş numunesinin  $d_{33}$  katsayısı 523 pC/N iken 1250 °C’de sinterlenmiş numunesinde ölçülen  $d_{33}$  katsayısı 966 pC/N olmuştur. Fakat bunun yanı sıra, sinterleme sıcaklığı 1200 °C’nin üzerine çıktığında malzemenin elektronik ve elektromekanik özelliklerinde düşüşler meydana gelebilmektedir [60]. 1050, 1100, 1150, 1200, 1225, 1250 °C sıcaklıkları ele alındığında  $d_{33}$  katsayısı en yüksek değeri 1019  $\mu$ C/N ile 1225 °C’de almış olmasına rağmen bu sıcaklıktan sonra bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.26: Katkılandırılmış PNN-PZT seramiklerinin farklı sinterleme sıcakıklarında a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C Fe oranına göre gerinin-elektrik alan eğrisinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki davranışları.

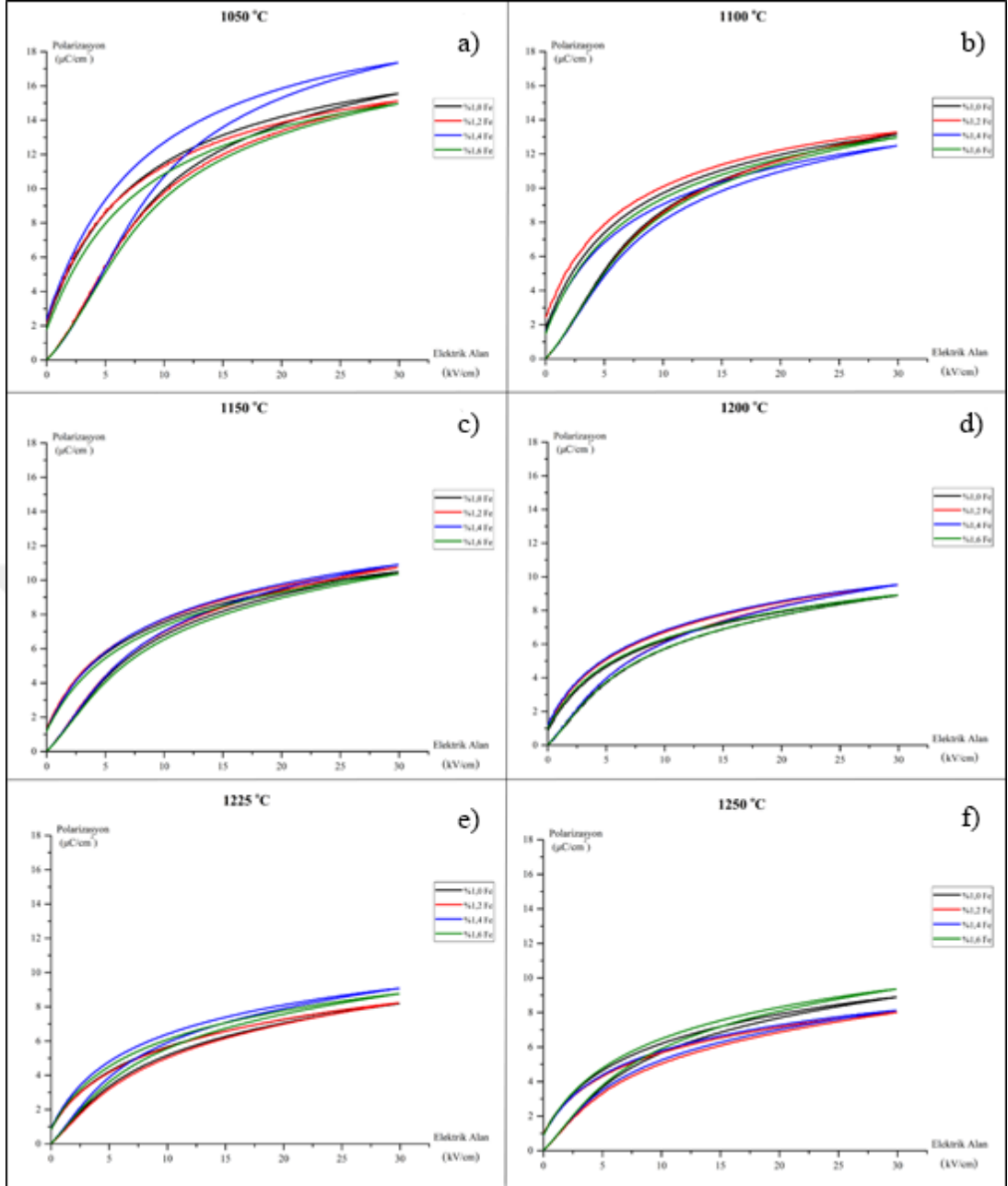
Şekil 4.26’de her sinterleme sıcaklığında dört farklı kompozisyonun bipolar gerinin-elektrik alan davranışı birlikte incelenmiştir. Bu eğrilerdeki toplam % gerinin miktarları incelendiğinde kompozisyonlar arasında 0,03 ‘e kadar bir gerinin farklılığı görülmüştür.



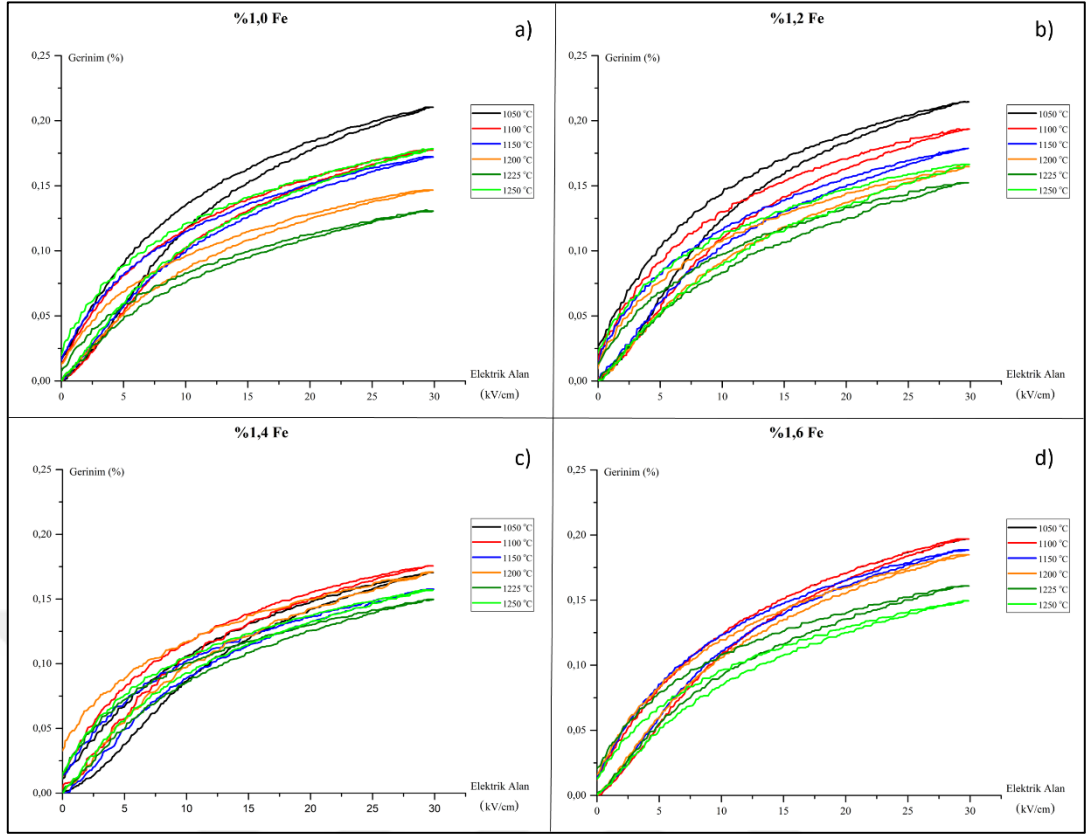
Şekil 4.27: Kutuplanmış numunelerden alınan unipolar polarizasyon-elektrik alan grafiklerinin farklı kompozisyonlardaki sıcaklığa bağlı davranışları. a) %1,0 mol, b) %1,2 mol, c) %1,4 mol ve d) %1,6 mol Fe.

Şekil 4.27’de unipolar ölçümler sonucunda elde edilen polarizasyon-elektrik alan eğrileri verilmiştir. Her bir kompozisyon için sinterleme sıcaklıklarını karşılaştıracak şekilde çizilmiş olan bu grafiklerde maksimum polarizasyon değerinin  $\sim 18 \mu\text{C}/\text{cm}$  olduğu görülmektedir. Genel olarak sinterleme sıcaklığı yükseldikçe polarizasyon değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir. Unipolar polarizasyon grafiklerinin çok histeritik olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.28’de ise elde edilen unipolar ölçüm sonuçlarına göre çizilmiş polarizasyon-elektrik alan grafiklerinin her bir sinterleme sıcaklığı için farklı katkılandırma oranlarındaki kompozisyonların karşılaştırılması gösterilmiştir. Genele bakıldığında kompozisyonlar arası keskin bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. En yüksek polarizasyon değerlerinin %1,4 mol Fe katkılı numunelere ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.28: Sinterleme sıcaklıklarına göre farklı PNN-PZT kompozisyonlarının unipolar polarizasyon-elektrik alan davranışı. a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C.



Şekil 4.29: Farklı kompozisyonlardaki PNN-PZT seramiklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri. a) % 1,0 mol, b) % 1,2 mol, c) % 1,4 mol ve d) % 1,6 mol Fe.

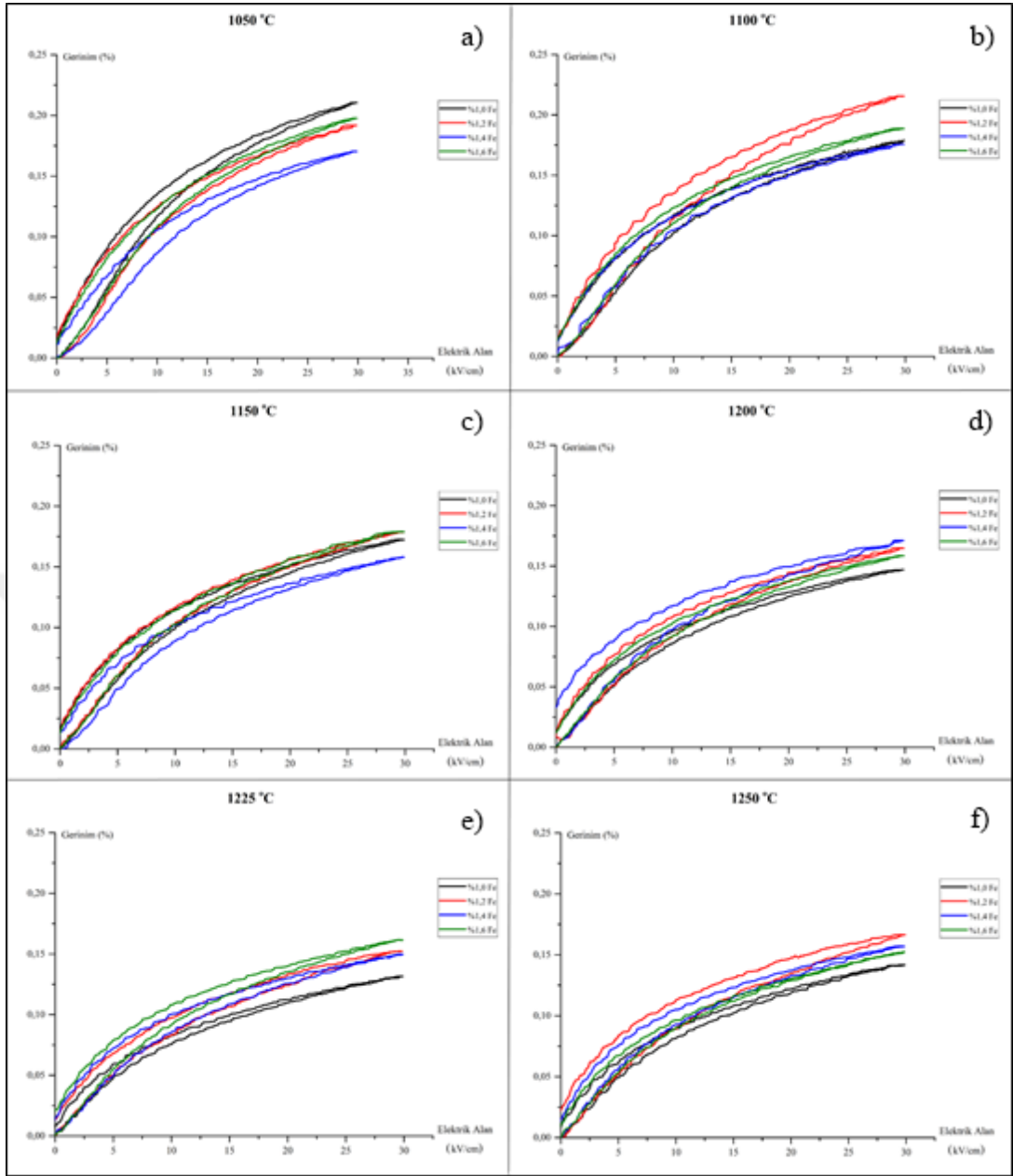
50 °C’de 15 kV/cm elektrik alan altında 15 dk boyunca kutuplanmış numunelerden unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerin 30 kv/cm elektrik alan altındaki sonuçları Şekil 4.29’da kompozisyonların kendi içerisinde sinterleme sıcaklığına göre olan değişimleri gösterilmiştir. Şekil 4.30’da 30 kV/cm elektrik alan altında alınan unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri her sinterleme sıcaklığı için ayrı ayrı kompozisyon farklılıklarına göre karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan bu ölçümlerin sonucunda gerinim değerlerinin farklı sinterleme sıcaklıkları ve farklı değerlerdeki kompozisyonlardan bağımsız olarak elde edilen eğrilerin dar bir aralığa sahip oldukları yani histeritik davranışın olmadığı gözlemlenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklıklarına sahip numunelerin 30 kV/cm elektrik alan altında unipolar gerinim değerleri maksimum ~%0,2 olarak okunmuştur. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen numunelerin gerinim eğrileri yine dar bir aralığa sahip olmakla beraber ~%0.15 lerce kaldığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin kompozisyonları arasında yapılan karşılaştırmalarda

gerinimler arasında farklı değerler varken yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkıldığında kompozisyonlar arasındaki gerinim değerleri farklılıklarının azaldığı görülmüştür.

Unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri üzerinde 0-5 kV/cm ve 25-30 kV/cm elektrik alan arasında eğim hesaplanarak düşük ve yüksek elektrik alan altındaki piezoelektrik gerinim katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen piezoelektrik gerinim katsayısı değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: Unipolar gerinim-elektrik alan eğrilerinden elde edilen piezoelektrik gerinim katsayısı.

Piezoelektrik gerinim katsayısı (pm/V)								
	% 1,0 mol		% 1,2 mol		% 1,4 mol		% 1,6 mol	
T (°C)	0-5 kV/m	25-30 kV/m	0-5 kV/m	25-30 kV/m	0-5 kV/m	25-30 kV/m	0-5 kV/m	25-30 kV/m
1050	1490	240	1550	240	1130	210	1370	240
1100	1370	210	1480	200	1370	170	1420	220
1150	1290	200	1330	190	1170	190	1340	220
1200	1114	160	1250	190	1030	180	1210	190
1225	1010	180	1090	160	1170	190	1140	200
1250	1310	210	1150	190	1230	180	1090	190



Şekil 4.30: Farklı sinterleme sıcaklıklarındaki numunelerin unipolar gerinim-elektrik alan grafiklerinin kompozisyonlar arasındaki değişimi. a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1225 °C ve f) 1250 °C.

## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada 0.55PNN-0.45PZT oranına sahip relaksör ferroelektrik seramiklerin dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin geliştirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amacıyla farklı oranlarda Fe katkılması yapılarak Columbite yöntemiyle toz sentezi yapılmıştır. Üretilen numunelerin elektrik ve elektromekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen tozlardan pelet şeklinde numuneler basılmış ve 1050-1250 °C sıcaklık aralıklarında sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin XRD analizi sonucu pyroklor fazına rastlanmamış ve tamamen perovskit yapıda numuneler elde edilmiştir. Numunelerde sıcaklığa bağlı olarak %92-98 arasında yoğunlaşma gözlemlenmiştir.

Numunelerin XRD grafiklerinden literatürde de bahsedildiği gibi pseudo kübik yapıya sahip oldukları saptanmıştır.

Sıcaklığa bağlı olarak en yoğun numunelerin 1050, 1100 ve 1150 °C'lerde sinterlenen numuneler olduğu gözlemlenmiştir. En iyi elektriksel özellikleri ise 1200 ve 1225 °C'de sinterlenen numunelerin gösterdiği bulunmuştur.

Kompozisyonlar içinde en iyi özelliklere sahip olanının %1,4 mol Fe içeren PNN-PZT seramikleri olduğu görülmüştür.

### 5.1. Öneriler

Bu çalışmada kullanılan PNN-PZT tozunun sentezlenmesindeki oranlar üzerinde değişiklik yapılarak aynı oranlardaki demir katkılandırmasında sistemin özelliklerindeki değişim incelenebilir.

Sinterleme kinetiği daha detaylı şekilde incelenebilir.

Kompozisyon veya sinterleme sıcaklığı gibi değişkenlere bağlı olarak kristal simetri oluşumu (rombohedral-tetragonal faz dönüşümleri) farklı analiz metodlarıyla incelenebilir. Daha detaylı bir XRD analizi yapılabilir.

Paraelektrik faz geçiş sıcaklığını yükseltecek kompozisyonel modifikasyonlar denenebilir.

Çok katmanlı eyleyici uygulamaları için PNN-PZT sisteminin sinterleme sıcaklığını düşürecek katkılar yapılabilir.

# KAYNAKLAR

- [1] Callister W., Rethwish D., 2009, Material Science and Engineering, 8, Wiley.
- [2] Salamon D., Chapter 6 - Advanced Ceramics, in: Advanced Ceramics for Dentistry, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2014, pp. 103-122.
- [3] Setter N., (2001), "Electroceramics: looking ahead", Journal of the European Ceramic Society, 21, 1279-1293
- [4] Setter N., Waser R., (2000), "Electroceramic materials", Acta Materialia, 48, 151-178
- [5] Xia W., Xue P., Wu H., Lu Y., Zhang Y., Zhou S., Zhu X., (2017), "Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ ", Journal of Alloys and Compounds, 701, 682-688
- [6] Praveena K., Bharathi P., Liu H.-L., Varma K. B. R., (2016), "Structural, multiferroic properties and enhanced magnetoelectric coupling in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ", Ceramics International, 42, 13572-13585
- [7] Alkathy M. S., Gayam R., Hazra B. K., Raju K. C. J., (2017), "Effect of sintering on structural and physical properties of nickel and lithium co-substituted barium titanate ceramics", Ceramics International, 43, 4937-4949
- [8] Sadhana K., Praveena K., Bharadwaj S., Murthy S. R., (2009), "Microwave-Hydrothermal synthesis of  $\text{BaTiO}_3\text{+NiCuZnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites", Journal of Alloys and Compounds, 472, 484-488
- [9] Quan B., Liang X., Ji G., Cheng Y., Liu W., Ma J., Zhang Y., Li D., Xu G., (2017), "Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective", Journal of Alloys and Compounds, 728, 1065-1075
- [10] Uchino K., 2009, Ferroelectric Devices, 2, Taylor & Francis.
- [11] Newnham R. E., 2005, Properties of Materials, 1, Oxford.
- [12] Cohen N., Oren S. S., deBotton G., (2017), "The evolution of the dielectric constant in various polymers subjected to uniaxial stretch", Extreme Mechanics Letters, 16, 1-5
- [13] Hughes J. V., Armstrong H. L., (1952), "The Dielectric Constant of Dry Air", Journal of Applied Physics, 23, 501-504
- [14] Wyman J., (1930), "Measurements of the Dielectric Constants of Conducting Media", Physical Review, 35, 623-634

- [15] Petrovsky V., Petrovsky T., Kamlapurkar S., Dogan F., (2008), "Dielectric Constant of Barium Titanate Powders Near Curie Temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 3590-3592
- [16] Uchino K., 2017, *Advanced Piezoelectric Materials*, Woodhead Publishing.
- [17] Chen W., Liu J., Ma L., Liu L., Jiang G. L., Zheng Y., (2018), "Mechanical switching of ferroelectric domains beyond flexoelectricity", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 111, 43-66
- [18] Kao K. C., 2004, *Dielectric Phenomena in Solids*, 1, Elsevier.
- [19] Roth R. S., (1957), "Classification of Perovskite and Other  $ABO_3$ -Type Compounds", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 58, 75-88
- [20] Ahmad Safari E. K. A., 2008, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, 1, Springer.
- [21] Megaw H. D., (1957), "Ferroelectricity in Crystals", *Acta Crystallographica*, 11, 754-755
- [22] Sawaguchi E., (1953), "Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, 8, 615-629
- [23] Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., (1954), "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", *Journal of Applied Physics*, 25, 809-810
- [24] Kimura M., Ando A., Maurya D., Priya S., Chapter 2 - Lead Zirconate Titanate-Based Piezoceramics A2 - Uchino, Kenji, in: *Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 95-126.
- [25] B. Jaffe W. R. Cook Jr., H. Jaffe, 1971, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press.
- [26] Panda P. K., (2009), "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", *Journal of Materials Science*, 44, 5049-5062
- [27] Matsuo K., Xie R.-J., Akimune Y., Sugiyama T., (2002), "Preparation of Lead-Free  $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}(x=0.1)$ -Based Piezoceramics with Tungsten Bronze Structure", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110, 491-494
- [28] Yoo J., Oh D., Jeong Y., Hong J., Jung M., (2004), "Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free  $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$  ceramics substituted with Sr", *Materials Letters*, 58, 3831-3835

- [29] Wang X. X., Chan H. L. W., Choy C. L., (2005), “ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics with simultaneous addition of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ ”, *Applied Physics A*, 80, 333-336
- [30] Takenaka T., Sakata K. O., Toda K. O., (1990), “Piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics”, *Ferroelectrics*, 106, 375-380
- [31] Hajime N., Tadashi T., (1997), “Lead-Free Piezoelectric Ceramics of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3)$  System”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 6055
- [32] Atsushi S., Tatsuya C., Youichi M., Etsuo O., (1999), “Dielectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  -  $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  Systems”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 5564
- [33] Wang Y., Wu J., Xiao D., Wu W., Zhang B., Wu L., Zhu J., (2008), “Microstructure and Electrical Properties of  $[(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{0.95-x}\text{Li}_{0.05}\text{Ag}_x](\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3$  Lead-Free Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 2772-2775
- [34] Moina A. P., (2012), “Piezoelectric resonance in Rochelle salt: The contribution of diagonal strains”, *Physica B: Condensed Matter*, 407, 4550-4556
- [35] Fan H., Ke S., (2009), “Relaxor behavior and electrical properties of high dielectric constant materials”, *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52, 2180-2185
- [36] Smolenskii G. A., Agranovskaya A. I., (1959), “Dielectric Polarization of a number of complex compounds”, *Sov. Phys. Solid State I*, 1429-1437
- [37] A. J. Moulson J. M. H., 2003, *Electroceramics*, 2, Wiley.
- [38] Sun E., Cao W., (2014), “Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications”, *Progress in Materials Science*, 65, 124-210
- [39] Liu H., Nie R., Yue Y., Zhang Q., Chen Q., Zhu J., Yu P., Xiao D., Wang C., Wang X., (2015), “Effect of  $\text{MnO}_2$  doping on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PNN-PZT ceramics”, *Ceramics International*, 41, 11359-11364
- [40] Du J., Qiu J., Zhu K., Ji H., (2013), “Microstructure, temperature stability and electrical properties of ZnO-modified  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics”, *Ceramics International*, 39, 9385-9390
- [41] Chang L.-M., Hou Y.-D., Zhu M.-K., Yan H., (2007), “Effect of sintering temperature on the phase transition and dielectrical response in the relaxor-ferroelectric-system 0.5PZN-0.5PZT”, *Journal of Applied Physics*, 101, 034101

- [42] Cao R., Li G., Zeng J., Zhao S., Zheng L., Yin Q., (2010), "The Piezoelectric and Dielectric Properties of  $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3\text{-(0.7-x)PbZrO}_3$  Ferroelectric Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary", *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 737-741
- [43] Yang Z., Li H., Zong X., Chang Y., (2006), "Structure and electrical properties of PZT–PMS–PZN piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3197-3202
- [44] Alberta E. F., Bhalla A. S., (2001), "Piezoelectric and dielectric properties of transparent  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  ceramics prepared by hot isostatic pressing", *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 987-995
- [45] Feng G., Rongzi H., Jiaji L., Zhen L., Chang-sheng T., (2009), "Effects of ZnO/Li<sub>2</sub>O codoping on microstructure and piezoelectric properties of low-temperature sintered PMN–PNN–PZT ceramics", *Ceramics International*, 35, 1863-1869
- [46] Fang B., Wen H., Liu R. Z., Tang Y. Y., A New Fingerprint Thinning Algorithm, in: 2010 Chinese Conference on Pattern Recognition (CCPR), 2010, pp. 1-4.
- [47] Prasatkhetragarn A., Unruan M., Ngamjarrojana A., Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D. P., (2009), "Effects of Zr/Ti ratio on dielectric and ferroelectric properties of  $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-0.2Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics", *Current Applied Physics*, 9, 802-806
- [48] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, Isupov I. A., (1965), "Ferroelectric Properties of  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  Solid Solution", *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 29, 1877-1880
- [49] Robert G., Maeder M. D., Damjanovic D., Setter N., (2001), "Synthesis of Lead Nickel Niobate–Lead Zirconate Titanate Solid Solutions by a B-site Precursor Method", *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 2869-2872
- [50] Bove T., Wolny W., Ringgaard E., Pedersen A., (2001), "New piezoceramic PZT–PNN material for medical diagnostics applications", *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1469-1472
- [51] Zhang R., Yang Z., Chao X., Kang C., (2009), "Effects of CeO<sub>2</sub> addition on the piezoelectric properties of PNW–PMN–PZT ceramics", *Ceramics International*, 35, 199-204
- [52] Du J., Qiu J., Zhu K., Ji H., Pang X., Luo J., (2012), "Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the microstructure and piezoelectric properties of  $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-0.45Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  ceramics", *Materials Letters*, 66, 153-155

- [53] Cheng C., Zheng D.-Y., Peng G.-G., Hu S.-M., Zhang H., Zhang J., (2017), "The effects of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping on properties of PNN–PZT ceramics near morphotropic phase boundary", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 1624-1630
- [54] Sutjarittangtham K., Tawichai N., Intatha U., Eitssayeam S., Pengpat K., Rujijanagul G., (2009), "Dielectric and Piezoelectric Properties of Sr Doped 0.8PZT-0.2PNN Ceramics", *Ferroelectrics*, 384, 56-61
- [55] Yang Z., Zhang R., Yang L., Chang Y., (2007), "Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW–PMN–PZT ceramics", *Materials Research Bulletin*, 42, 2156-2162
- [56] Lee J. S., Park E. C., Lee S. H., Lee D. S., Lee Y. J., Kim J. S., Kim I. W., Jin B. M., (2005), "Conduction analysis of  $\text{Li}_2\text{O}$  doped  $0.2[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})] - 0.8[\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3]$  ceramics fabricated by columbite precursor method", *Materials Chemistry and Physics*, 90, 381-385
- [57] Bamière F., Benkert K., Radanielina M., Schuh C., Hoffmann M. J., (2007), "Low temperature sintering and high piezoelectric properties of strontium doped PNZT–PNN ceramics processed via the columbite route", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3613-3617
- [58] Wagner S., Kahraman D., Kungl H., Hoffmann M. J., Schuh C., Lubitz K., Murmann-Biesenecker H., Schmid J. A., (2005), "Effect of temperature on grain size, phase composition, and electrical properties in the relaxor-ferroelectric-system  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, 98, 024102
- [59] Masao K., Masaharu H., Mineharu T., Kazuaki K., Nobuo K., (1997), "Piezoelectric Properties of  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  Ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 6043
- [60] Hong Wu, Zheng D., (2014), "Preparation of PNN-PZT Ceramics and Piezoelectric Characteristics", *Applied Mechanics and Materials*, 700, 132-135
- [61] Randall C., Kim N., Kucera J., Cao W., and Shrout T., (1998), "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, 81, 677-88

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'un Şişli ilçesinde doğdu. Yahya Kaptan Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2008 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü kazanarak lisans eğitimine başladı. 2013 yılında lisans derecesini alarak 2014 yılı bahar yarıyılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında lisansüstü eğitime başladı. 2018 yılında yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamladı

