

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe KATKILI PMN-PT ESASLI ÇOK KRİSTALLİ
PIEZOSERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

ABDULLAH BUĞRA BOĞAZKESENLİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe KATKILI PMN-PT ESASLI ÇOK
KRİSTALLİ PİEZOSERAMİKLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

ABDULLAH BUĞRA BOĞAZKESENİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA
II. DANIŞMANI
DR. YUSUF ÖZTÜRK

GEBZE
2023

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

DEVELOPMENT AND
CHARACTERIZATION OF Fe-DOPED
POLYCRYSTALLINE PMN-PT CERAMICS

ABDULLAH BUĞRA BOĞAZKESENİ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE
AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. METİN USTA
II. THESIS SUPERVISOR
DR. YUSUF ÖZTÜRK

GEBZE

2023

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/08/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Abdullah Buğra BOĞAZKESENLİ'nin tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Salim Levent AKTUĞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇAVUŞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Kurşun magnezyum niyobat – kurşun titanat (PMN-PT) perovskit kristal yapıya sahip relaksör ferroelektrik seramik grubuna ait bir malzeme olup, üstün piezoelektrik özellik sergilemektedir. PMN-PT matris yapısı, tek kristal piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesinde de tercih edilen en önemli ikili sistemler arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında PMN-PT yapısına ağırlıkça farklı oranlarda Fe_2O_3 katkısı gerçekleştirilerek çok kristalli piezoseramikler geliştirilmiş, katkılandırmanın nihai ürünün yapısal, morfolojik ve piezoelektrik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Öncelikle; literatürde yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri karşılaştırılarak optimum üretim yönteminin belirlenmesine yönelik, morfolojik faz bölgesi içerisinde yer alan 65PMN-35PT ve 68PMN-32PT matrisleri baz alınarak 4 farklı yöntemde üretimler gerçekleştirilmiştir. Üretim maliyetleri ve nihai ürün özellikleri karşılaştırılarak, hesaplanan stokiometrik orana ağırlıkça %5 fazladan MgO 'in ilave edildiği geleneksel katı hal sinterleme metodu optimum yöntem olarak belirlenmiştir. Sonrasında ise, seçilen üretim yöntemi kullanılarak, 4 farklı matris yapısına ağırlıkça %1 oranına kadar Fe_2O_3 ilave edilerek, katkılandırmanın matris özelinde verdiği tepki sistematik olarak irdelenmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları neticesinde, optimum sonuçların matris özelinde farklılık gösterdiği belirlenmiş olmakla birlikte, ağırlıkça %0,6 oranında Fe_2O_3 katkısının tüm matrisler için tercih edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Relaksör Ferroelektrik, PMN-PT, Piezoelektrik

SUMMARY

Lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) is a material that belongs to the relaxor ferroelectric ceramic group with a perovskite crystal structure, and it exhibits excellent piezoelectric properties. The PMN-PT matrix structure is also the most preferred binary systems for the development of single-crystal piezoelectric materials.

In this thesis study, multi-crystalline piezoceramics were developed by adding Fe_2O_3 in varying weight ratios to the PMN-PT structure. The effect of Fe_2O_3 addition on the structural, morphological, and piezoelectric properties of the final product were examined. Initially, four different production methods were employed on matrices of 65PMN-35PT and 68PMN-32-PT, which fall within the morphotropic phase boundary, to determine the optimal production method by comparing it with commonly employed methods found in the literature. By comparing production costs and final product properties, the traditional solid-state sintering method with an additional wt. 5% MgO beyond the calculated stoichiometric ratio was determined as an optimal method. Subsequently, using the selected production method, Fe_2O_3 was added to four different matrix structures in ratios of up to wt. 1%, and the response of the addition to the matrix was systematically analyzed.

As a result of the characterization studies, it was determined that the optimum results varied depending on the matrix. However, it was concluded that the addition of wt. 0.6% Fe_2O_3 could be preferred for all matrices.

Key Words: Relaxor Ferroelectric, PMN-PT, Piezoelectric

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Metin USTA'ya,

Tez çalışmalarım ve TÜBİTAK MAM bünyesinde görev aldığım proje kapsamında akademik bilgi ve birikimini benimle paylaşan, her aşamada manevi desteğini esirgemeyen eş danışmanım Dr. Yusuf ÖZTÜRK'e,

Tez çalışmam sırasında gerekli finansman desteği 'TÜBİTAK 1004' programı çerçevesinde 5215B0422 kodlu 'Esnek Yamalarla Kan Basıncı Ölçüm Sistemlerinin Geliştirilmesi' adlı proje ile sağlayan TÜBİTAK'a ve KORDSA A.Ş.'ne,

Tez çalışmalarım kapsamında akademik ve manevi desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen başta Yük. Müh. Aydın Süleyman GÜZEL ve Baş Teknisyen Bilal ALCAN'a ve TÜBİTAK MAM Piezoelektrik Teknolojiler Laboratuvarı üyelerine,

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım olan Rawan GHANEM ve Ezgi KILIÇGEDİK'e deneysel çalışmalar boyunca teknik ve manevi destekleri için ve bu süreçte bizi yalnız bırakmayan Bilal ALCAN'a,

Lisans eğitimimde beraber çalıştığım, yüksek lisans eğitimim boyunca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım ve meslektaşım Yük. Müh. Ahmet Arda İNCEYER'e

Ve son olarak, hayatımın her anında bana yol gösteren, desteklerini her koşulda gösteren sevgili aileme,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROSERAMİK MALZEMELER	3
2.1. Dielektrik Özellikler	3
2.1.1. Dielektrik sabiti (K)	4
2.1.2. Dielektrik Kayıp Faktörü ($\tan \delta$)	5
2.2. Piezoelektrik Özellikler	6
2.3. Ferroelektrik Özellikler	11
2.4. Perovskit Yapı	13
2.5. Relaksör Ferroelektrikler	14
2.6. (1-x)PMN-(x)PT Katı Çözelti Sistemi	17
2.7. (1-x)PMN-(x)PT Sistemlerinde Dopant Etkisi	21
3. TEZİN LİTERATÜRE KATKISI	23
4. MATERYAL ve YÖNTEM	25
4.1. Kullanılan Hammaddeler	26
4.2. Tozların Sentezi ve Numune Üretimi	27
4.3. Yapısal Ölçümler	31
4.3.1. Sertlik Ölçümleri	31
4.3.2. Yoğunluk Ölçümleri	31
4.3.3. Tane Boyutu Analizi	32
4.3.4. Minerolojik Analiz, Faz Oluşumları ve Mikroyapı Analizleri	32
4.3.5. Poisson Oranı, Elastisite Modülü ve Kesme Modül Hesaplanması	33
4.4. Elektriksel Ölçümler için Numune Hazırlama	34

4.4.1. Elektriksel Karakterizasyon	35
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	37
5.1. Hammadde Karakterizasyonu	37
5.1.1. XRF Analizi	37
5.1.2. XRD Analizi	39
5.2. Üretim Yöntemine Göre PMN-PT Numunelerinin Karakterizasyonu	41
5.2.1. XRD Analizleri	41
5.2.2. Mikroyapı Analizleri	44
5.2.3. Yoğunluk Ölçümleri	46
5.2.4. Sertlik Analizleri	47
5.2.5. Elektriksel Karakterizasyon	48
5.3. Fe-Katkılı PMN-PT Numunelerin Karakterizasyonu	53
5.3.1. XRD Analizleri	54
5.3.2. Mikroyapı Analizleri	59
5.3.3. Tane Boyutu Analizi	64
5.3.4. Yoğunluk Ölçümleri	64
5.3.5. Sertlik Analizleri	66
5.3.6. Elektriksel Karakterizasyon	66
5.3.7. Poisson Oranı, Elastisite Modülü ve Kesme Modülü Analizleri	70
6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	76
6.1. Genel Sonuçlar	76
6.2. Öneriler	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve : Açıklamalar

Kısaltmalar

K	: Dielektrik sabiti
ϵ_0	: Dielektrik geçirgenliği
$\tan\delta$	: Kayıp faktörü
ϵ	: Malzeme elektriksel geçirgenliği
K	: Elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_p	: Düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı
f_r	: Rezonans frekansı
f_a	: Antirezonans frekansı
Qm	: Mekanik kalite faktörü
Mg	: Magnezyum
Sn	: Kalay
Zn	: Çinko
Nb	: Niyobyum
Ti	Titanyum
Pb	: Kurşun
Ni	: Nikel
Fe	: Demir
Ta	: Tantalyum
W	: Tungsten (Volfram)
SiC	: Silisyum karbür
kHz	: Kiloherzt
MgO	: Magnezyum oksit
Hv	: Vickers Sertliği
C	: Kapasitans
Zm	: Rezonans frekansına karşılık gelen empedans değeri
gr	: Gram
MD	: Doymuş ağırlık
MA	: Askı ağırlığı

MK	: Kuru ağırlık
ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluğu
ν	: Poisson oranı
ν_t	: Enine hız
ν_l	: Boyuna hız
E	: Elastisite modülü
d	: Kalınlık
MFS	: Morfotropik Faz Sınırı
PMN	: Kurşun magnezyum niyobat
PT	: Kurşun Titanat
PNN-PZT	: Kurşun niyobyum niyobat- kurşun titanat
PMN-PT	: Kurşun magnezyum niyobat- kurşun titanat
PZT	: Kurşun zirkonyum titanat
SLS	: Statik lazerli ışık saçılımı
XRF	: X ışınları floresan spektrometresi
XRD	: X ışınları difraksiyon spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) Düz piezoelektrik etki, b) ters piezoelektrik etkinin temsili gösterimi.	7
2.2: Kristal simetri temelinde piezoelektrik ve alt gruplarının ilişkisi.	8
2.3: Piezoelektrik malzemelerin elektriksel ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.	9
2.4: Ferroelektriklerin şematik polarizasyon histerezis döngüsü.	12
2.5: Perovskit kübik birim hücre şematik gösterimi.	13
2.6: $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapılarının şematik gösterimleri; a) düzenli, b) düzensiz.	15
2.7: PMN-PT katı çözelti sisteminin faz diyagramı, M: monoklinik faz, R: rombohedral faz, C: kübik faz, T: tetragonal faz.	17
2.8: $(1-x)PMN-(x)PT$ a) faz diyagramı, b) 1 kHz' kutuplanmamış seramiklerin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklıkla olan ilişkisi.	19
4.1: Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akış şeması.	26
4.2: Kolumbit $MgNb_2O_6$ tozunun üretim akım şeması.	28
4.3: Katı hal oksit yöntemi ve kolumbit yöntemi kullanılarak hazırlanan numunelerin üretim akış şeması.	29
5.1: Hammadde olarak kullanılan Pb_3O_4 X ışınımı kırınım grafiği.	39
5.2: Hammadde olarak kullanılan MgO X ışınımı kırınım grafiği.	39
5.3: Hammadde olarak kullanılan Nb_2O_5 X ışınımı kırınım grafiği.	40
5.4: Hammadde olarak kullanılan TiO_2 X ışınımı kırınım grafiği.	40
5.5: Hammadde olarak kullanılan Fe_2O_3 X ışınımı kırınım grafiği.	41
5.6: 65PMNPT matrisinde farklı üretim yöntemleri kullanılarak hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	42
5.7: 68PMNPT matrisinde farklı üretim yöntemleri kullanılarak hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	43
5.8: 50µm skalada, $(1-x)PMN-(x)PT$ Üretim Yöntemi, seramik numunelerinin SEM görüntüleri, $x=0,35$ için a) N0, b) N5, c) C0, d) C0; $x=0,32$ için e) N0, f) N5, g) C0, h) C5	45

5.9:	65PMNPT ve 68PMNPT matrisleri üretim yöntemi ve yoğunluk arasındaki ilişki.	47
5.10:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve sertlik değişimi arasındaki ilişki.	48
5.11:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve piezoelektrik yük katsayısı arasındaki ilişki.	49
5.12:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve mekanik kalite faktörü arasındaki ilişki.	50
5.13:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve elektromekanik bağlaşma katsayısı arasındaki ilişki.	50
5.14:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve dielektrik sabiti arasındaki ilişki.	51
5.15:	65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve kayıp faktörü arasındaki ilişki.	52
5.16:	65PMNPT matrisinde ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	54
5.17:	66PMNPT matrisinde ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	55
5.18:	67PMNPT matrisinde ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	55
5.19:	68PMNPT matrisinde ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe ₂ O ₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.	56
5.20:	(1-x)PMN-(x)PT-ağ.%Fe ₂ O ₃ sistemlerinde $2\theta = 43 - 47^\circ$ X ışınları kırınım deseni pikleri a) x= 0,35, b) 0,34, c) 0,33, d) 0,32.	57
5.21:	50µm skalada 65PMNPT-(y) Fe ₂ O ₃ katkılı y= a) %0, b) ağ. %0,2, c) ağ. %0,4, d) ağ. %0,6, e) ağ.%0,8, f) ağ. %1 SEM yüzey görüntüleri.	60

5.22:	10µm skalada 65PMNPT-(y) Fe ₂ O ₃ katkılı y= a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM yüzey görüntüleri.	61
5.23:	50µm skalada 65PMNPT-(y) Fe ₂ O ₃ katkılı y= a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM kesit görüntüleri.	62
5.24:	10µm skalada 65PMNPT-(y) Fe ₂ O ₃ katkılı y= a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM kesit görüntüleri.	63
5.25:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile yoğunluk arasındaki ilişki.	65
5.26:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile sertlik arasındaki ilişki.	66
5.27:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile piezoelektrik yük katsayısı arasındaki ilişki.	67
5.28:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile mekanik kalite faktörü arasındaki ilişki.	67
5.29:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile elektromekanik bağlaşma katsayısı arasındaki ilişki.	68
5.30:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile dielektrik sabiti arasındaki ilişki.	69
5.31:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile kayıp faktörü arasındaki ilişki.	69
5.32:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile poisson oranı arasındaki ilişki.	70
5.33:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile Elastisite modülü arasındaki ilişki.	71
5.34:	65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe ₂ O ₃ katkısı ile Kesme modülü arasındaki ilişki.	71

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İkili ve üçlü relaksör malzemelerin belirli özelliklerinin karşılaştırılması.	16
2.2: PMN-PT kompozisyonunda yapısal ve elektromekaniksel özellikleri.	20
2.3: Perovskit kristal yapıda A ve B konumlarında dopant ve alıcı olarak davranan iyonlar.	21
5.1: PMN-PT seramik numunelerinin üretiminde kullanılan hammaddelerin (XRF) X-ışınları floresan spektrometri sonuçları.	38
5.2: 65PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde elde edilen piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve yoğunluk değerleri.	53
5.3: (1-x)PMN-(x)PT kompozisyonlarının kristal yapıları.	58
5.4: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT belirlenen oranlarda Fe_2O_3 katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerin piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve yoğunluk değerleri.	73
5.4: Devam.	74
5.5: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerine belirlenen oranlarda Fe_2O_3 katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerin poisson oranı, kesme modülü ve elastisite modülü değerleri.	75

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler, iyonik ya da kovalent bağ yapısına sahip olup, genellikle oksit, nitrit, karbür veya borür gibi inorganik bileşiklerden oluşmaktadır. İyonik bağlar, pozitif yüklü metal iyonlarının negatif yüklü oksit iyonlarıyla elektrostatik olarak çekilmesiyle, kovalent bağlar ise seramik malzemelerdeki ametal atomları arasında paylaşılan elektronlarla meydana gelmektedir [Smith, 1996], [Bharadwaj et al., 2012], [Kingery et al., 1976], [Reed, 1995]. Metal ve en az bir ametal element barındıran inorganik özellik gösteren bir malzeme grubu olan seramikler, yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek sertleşmektedirler [Carter and Norton, 2007], [Richerson, 2012], [Rahaman et al., 2013]. Atomlar arası bağ yapısı, seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemekle birlikte, düşük tokluk ve düşük süneklik özellikleri nedeniyle darbeye karşı dayanıksız ve kırılganlardır [Smith, 1996], [Carter and Norton, 2007], [Rahaman et al., 2013]. Metalik yapılarda bulunan elektron bulutu gibi termal veya elektriksel açıdan iletkenlik sağlayan elektronlara sahip olmadıklarından, elektriksel ve termal olarak genellikle yalıtkan özellikler göstermektedirler. Ancak, bazı seramik malzemelerin yarıiletken özelliklere sahip olabildiği de bilinmektedir [Carter and Norton, 2007]. Güçlü atom bağ yapısına sahip olduklarından, kimyasal olarak oldukça karardır ve genellikle yüksek erime sıcaklığına sahiptirler. Bu özellikleri; seramik malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [Smith, 1996], [Carter and Norton, 2007], [Bharadwaj et al. 2012].

Bu tez çalışması kapsamında; relaksör ferroelektrik sınıfına ait olan $(1-x)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x)\text{PbTiO}_3$ kimyasal yapısına sahip piezoelektrik seramikler x : 32 ve 35 olacak şekilde iki farklı stokiyometrik yapı esas alınarak hazırlanmıştır. PMN-PT numuneleri literatürde yaygın olarak kullanılan “geleneksel (normal) tek sinterleme”, “normal ve fazladan ağı. %5MgO”, “kolumbit (columbite) öncü sinterleme” ve “kolumbit öncü sinterleme ve fazladan ağı. %5 MgO” yöntemleri kullanılarak üretilmiştir ve karakterize edilmiştir. “Normal ve fazladan ağı. %5MgO” yönteminde kolumbit yöntemine göre maliyet etkin bir proses olması, mekanik kalite faktörü değerlerinin daha yüksek olması ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinin daha düşük olması nedeniyle optimum üretim prosesi olarak seçilmiştir. Bu yöntemde, hesaplanan stokiyometrik orana fazladan ağı. %5 MgO ilave edilmekte ve geleneksel katı hal sinterleme prosesi ile üretimler gerçekleştirilmektedir.

Seçilen retim yöntemine farklı oranlarda ağ. %Fe₂O₃ katkısı ilave edilerek üretilen piezoseramik numunelerinin; Arşimet yöntemi ile yoğunluk Vickers sertlik cihazı ile sertlik ve ultrason cihazı ile poisson oranı, kesme modülü ve elastisite modülü gibi yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal/morfolojik zellikleri, X-ışını difraktometresi (XRD) ile kristal yapıları, d₃₃ metre ve empedans analizörü ile piezoelektrik özellikleri incelenmiştir.

Normal yönteme ağ. %5 MgO ilavesi ile birlikte dielektrik sabiti, kayıp faktörü ve mekanik kalite faktörü gibi özelliklerde kötüleşme görülmekle birlikte, piezoelektrik yük katsayısının arttığı belirlenmiştir. Stokiyometrik orana fazladan ağ. %5 MgO eklendiği her iki yöntemde de (normal ve kolumbit) dielektrik sabitinde %5-10 arasında düşüş gerçekleşmiştir. Kayıp faktörü değerlerinde ise her iki yöntemde de artış görülmekle birlikte, normal yöntemdeki artışın göreceli olarak daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Kolumbit ve fazladan ağ. %5 MgO ilave edildiği yöntemde, kolumbit yöntemine göre daha da yüksek d₃₃ değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan değerlendirmeler ile matris yapısından bağımsız olarak ağ. %0,6 Fe₂O₃ içeren yapıların piezoelektriksel özellik bakımından optimum katkı oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

2. ELEKTROSERAMİK MALZEMELER

Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler, geleneksel seramikler ve ileri seramikler olmak üzere iki grup altında incelemek mümkündür. Geleneksel seramikler uzun yıllardır kullanılırken ileri seramikler son yüzyılda gelişme göstermiştir. Kil, kuvars, feldspat gibi üç temel bileşenden oluşan geleneksel seramiklere örnek olarak yapı endüstrisinde kullanılan tuğla, fayans ve elektriksel endüstrisinde kullanılan elektro porselenler gösterilebilmektedir. Mühendislik, özel ve teknik seramikler olarak da adlandırılan ileri seramikler ise; oksitli, nitrürlü ve karbürlü bileşiklerden oluşmaktadır. [Carter and Norton, 2007], [Bharadwaj et al., 2012].

İleri seramikler grubu içerisinde yer alan elektroseramikler genel olarak, fonksiyonel uygulamalar için yararlı olan elektronik işlevleri yerine getirebilen seramik malzemeleri ifade etmektedir [Smith et al., 2005]. Bu malzemeler; sensörler [Johnson et al., 2002], [Liu et al., 2012], [Wang et al., 2018], enerji depolama [Li et al., 2017], [Park et al., 2016], antenler [Park et al., 2018], elektronik devreler [Han et al., 2014], SiC güç modülleri [Zhang et al., 2014], elektro-optik cihazlar [Rytwo et al., 2012], kendi kendini temizleyen membranlar [Abdelhadi et al., 2017] vb. çok çeşitli uygulama alanlarında kritik bileşen olarak kullanılmaktadır. Elektroseramikler arasında ferroelektrik, piezoelektrik, elektrostrüktif ve piroelektrik seramikler özellikle dikkat çeken ürün grubu arasında gösterilmektedir. [Mishael et al., 1999], [Scott, J. F., 2007], [Damjanovic, 1998].

2.1. Dielektrik Özellikler

Dielektrik malzemeler, elektriği iletmeyen malzemeler olarak tanımlanmakta ve elektronik uygulamalarda kapasitif eleman olarak kritik bir rol oynamaktadır [Barsoum, 2019]. Yaygın olarak kullanılan dielektrik malzemelerin çoğu rastgele yönlendirilmiş polikristralin seramiklerdir [Newnham, 2005]. Bu seramikler artı ve eksi yüklü iyonlar olarak tanımlanan proton ve elektron içermektedir. Artı ve eksi yüklü iyonlar malzeme içerisinde sınırlı hareket kabiliyetine sahip olduklarından, ancak yeterli bir enerjiye sahip olduklarında, bu enerji kendi eylemsizliklerinin üstesinden gelecek bir seviyede ise hareket edebilmektedir. Bir iletken malzeme dışarıdan artı veya eksi bir yükü yüklendiğinde bu yükün malzeme içerisinde serbest

olarak dolaşımına izin verirken, yalıtkan bir malzeme ise yükü belli bir bölgede tutma eğilimi göstermektedir. Yalıtkan ve iletken malzeme arasındaki fark, artı ve eksi yüklerin malzeme içerisindeki bağlı hareket kabiliyetine bağlı olarak değişmesidir.

Dielektrik malzemeler ise, elektrostatik alanlardan etkilenen ancak elektriği iletmeyen ve aynı zamanda yüksek dielektrik sabitlerine (K) sahip malzemelerdir. [Carter and Norton, 2007], [Uchino, 2000], [Chen et al., 2001]. Zıt ve birbirine eşit iki nokta yükünün birbirlerine belli bir uzaklıkta bulunmasıyla oluşan yapıya dipol denilmektedir. Dipollere elektrik alan uygulandığında, kutuplama olarak adlandırılan, uygulanan elektrik alan yönünde paralel bir yönelme göstermektedirler. Belirli bir şekle sahip dielektrik bir malzemenin kutuplanması ile birlikte malzeme yüzeyinde yükler oluşur ve bu yükler ölçülebilir [Moulson and Harbert, 2003]. Uygulama alanına bağlı olarak, dielektrik malzemelerin yapıya uygunluğunu belirlemek için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü gibi dielektrik özellikler oldukça önemlidir

2.1.1. Dielektrik Sabiti (K)

Bir malzemenin elektrik yükünü depolayabilme yeteneği, kapasitans olarak adlandırılmaktadır. Dielektrik malzemeler, elektrik alana maruz kaldıklarında yüklerini depolayabilmesinin ölçüsü olarak dielektrik sabitini (K) kullanmaktadır. Dielektrik sabit (K), belirli bir gerilim altında elektrotlanmış levhalar arasında depolanan yükün, aynı levhalar arasındaki boşluğun depoladığı yüke oranı olarak ifade edilmektedir [Jaffe et al. 1971]. Eşitlik (2.1)'de gösterilmiştir.

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

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

ϵ : Malzeme elektriksel geçirgenliği (F/m)

Dielektrik sabiti (K), malzemenin depolama kapasitesini ve enerji depolama yeteneklerini etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, elektrik alana maruz kaldığında daha fazla yük depolama kapasitesine sahiptir. Bu özellik, kapasitörler ve enerji depolama cihazları gibi elektronik uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Örneğin, dielektrik sabiti yüksek bir malzeme, bir kapasitörde daha fazla enerji depolayabilmektedir. Yüksek dielektrik sabiti, daha

yoğun elektrik alanlarının oluşmasına ve dolayısıyla daha fazla yük depolama kapasitesine yol açmaktadır. Bu da elektronik cihazlarda daha uzun süre dayanan, daha yüksek performanslı ve daha güçlü enerji depolama sistemlerinin oluşturulmasına olanak tanımaktadır. [Jaffe et al., 1971].

En çok kullanılan seramik ve polimer malzemenin dielektrik sabitleri 2 ile 10 değerleri arasında değişmektedir. Polietilen 2,3 ve silika cam 3,8 dielektrik sabitine sahiptirler. Bu malzemelerin dielektrik sabitlerinin düşük olma nedenleri arasında düşük yoğunluğa sahip olmaları ve kovalent bağ yapısı önemli ölçüde rol oynar. Buna rağmen dielektrik sabiti 1000 olan BaTiO_3 gibi malzemeler de bulunmaktadır. Bu tür malzemeler özel polarizasyon mekanizmalarına sahip olmalarına bağlı olarak dipollerin yönlenmesini sağlayarak ve ferroelektrik faz dönüşümü göstermeleri dolayısıyla yüksek dielektrik sabitine sahiptirler [Newnham, 2005].

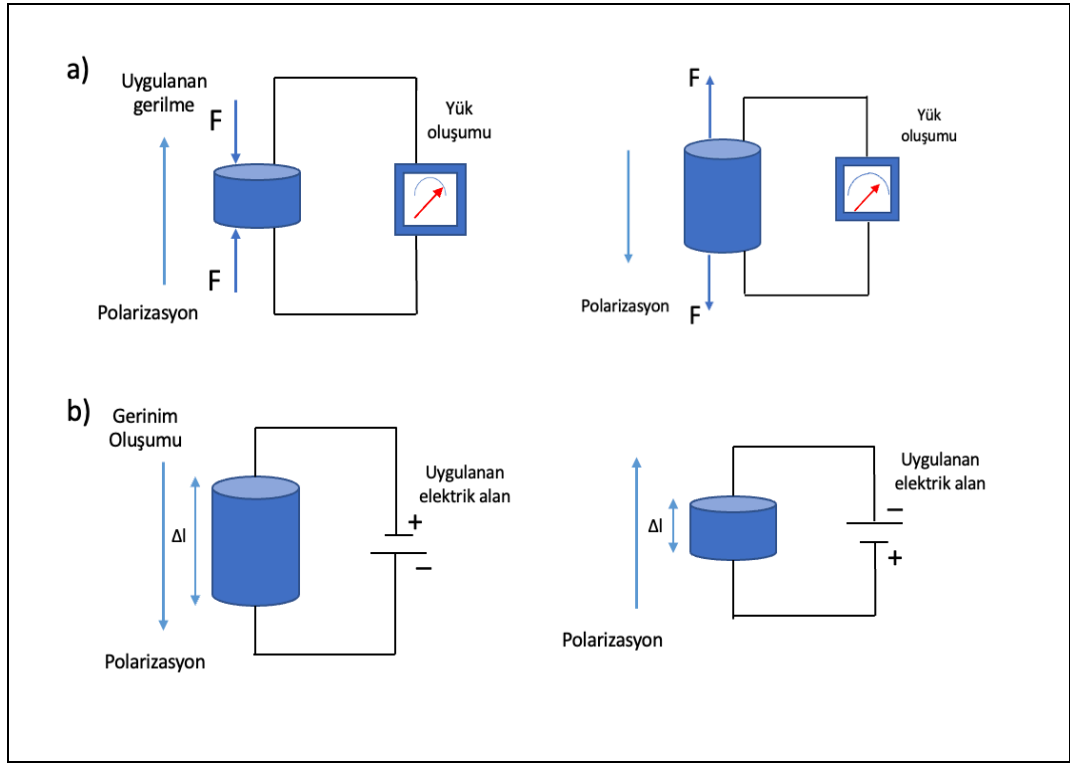
2.1.2. Dielektrik Kayıp Faktörü ($\tan \delta$)

Dielektrik kayıp faktörü, bir malzemenin alternatif akım altında elektrik enerjisi ile mekanik enerji arasındaki kayıpları ifade eden bir parametredir. Bu faktör, bir malzemenin dielektrik kaybını açıklayan dielektrik kayıp açısı tanjantı ile ilişkilidir. Dielektrik kayıp faktörü, malzemenin iletkenlik ve duygunluk arasındaki oranı ile belirlenmekte ve devreye paralel bağlanan ve empedans köprüsü kullanılarak genellikle 1 kHz frekansında ölçülmektedir. Bu kayıp faktörü genellikle yüzde olarak ifade edilmekte ve malzemenin enerji depolama ve dönüşüm yetenekleri hakkında bilgi vermektedir. Elektronik uygulamalarda, dielektrik kayıp faktörünün düşük olması, enerji kayıplarını minimize ederek sistem verimliliğini arttırmaktadır. [Jaffe et al., 1971], [Jordan and Quaries. 2001].

2.2. Piezoelektrik Özellikler

“Piezo” kelimesi Yunanca’dan türemiş olup mekanik kuvvet ya da baskı anlamına gelmektedir. Piezoelektrik malzemeler, mekanik bir gerilim uygulandığında elektrik üretebilen ya da uygulanan elektrik alan altında basınç oluşturabilen malzemelerdir. Piezoelektrik etki, uygulanan mekanik strese yanıt olarak elektrik yükü üretebilme ve tersi durumunda elektrik yükü altında mekanik şekil değişikliği gösterebilme yeteneği olup, simetri merkezi olmayan kristallerde gözlenebilmektedir. Piezoelektrik özellik gösteren bir malzemeye basınç uygulandığında, malzeme yüzeylerinde elektrik yüklerinin oluşması, direkt piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır. Buna karşın, piezoelektrik malzemenin elektrotlarına bir elektrik alan uygulandığında, malzemenin polarizasyonunu değiştirmek ve bu değişim mekanik bir deformasyona neden olmaktadır. Bu özelliğe ters piezoelektrik etki denilmektedir. Bu temel prensipten faydalanılarak piezoelektrik malzemelerin aktüatör olarak kullanıldığı birçok uygulama bulunmaktadır [Kao, 2004]. Direkt ve ters piezoelektrik etki prensipleri Şekil 2.1a ve Şekil 2.1b’de gösterilmektedir.

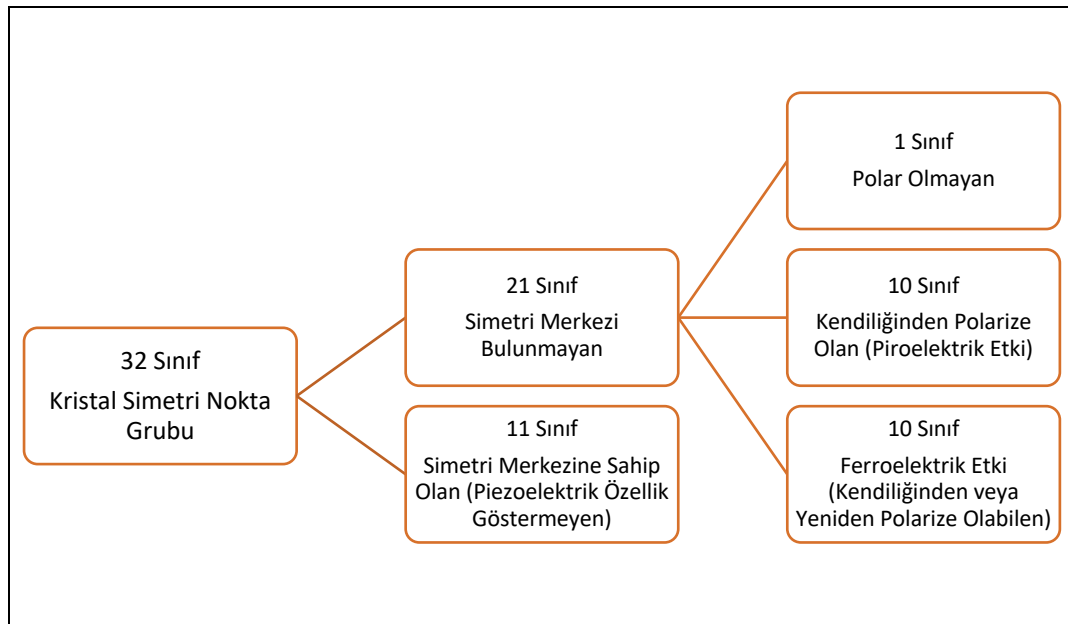
Piezoelektrik etki, ilk olarak 1880’lerde Pierre ve Jacques Curie kardeşler tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra, simetri merkezi olmayan kristallerde gözlemlenmiştir. Piezoelektrik etki, kristal yapı içerisindeki simetri bozukluklarından kaynaklanmaktadır. Kristal yapıda simetri bozukluğu olduğunda, mekanik gerilim altında yükler ayrılmakta ve elektrik alanın etkisiyle malzemenin polarizasyonu değişmektedir. Bu değişim, elektrik yüklerinin oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. [Kao, 2004], [Haertling, 1999], [Newnham, 2005].



Şekil 2.1: a) Düz piezoelektrik etki, b) ters piezoelektrik etkinin temsili gösterimi.

Bir malzemenin piezoelektrik özellik gösterebilmesi için, birim hücre yapısında bir simetri merkezinin olmaması gerekmektedir. Simetri merkezinin olmaması, malzemenin kristal yapısında polarizasyonun ortaya çıkmasına izin vererek piezoelektrik etkinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu durumda tüm ferroelektrik malzemeler kristal kafeslerindeki kutuplu yapılarından dolayı piezoelektrik özellik sergilemektedir. Kutuplu yapı, malzemenin içinde pozitif ve negatif yüklerin yer aldığı bir düzenlemeyi ifade etmektedir. Bu polarizasyon, malzemenin uygulanan mekanik kuvvet veya elektriksel alan altında elektrik yüklerini üretmesine veya mekanik şekil değişikliklerine neden olmasına olanak tanımaktadır. [Babooram and Ye, 2004]. Neumann prensibine göre bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğini, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek zorundadır. Nokta grupları, kristal yapıda simetriye sahip olan noktaların matematiksel olarak gruplandırılmasıdır. Bir kristalin simetrisi, kristal yapıdaki simetri elemanlarının kombinasyonlarıyla ifade edilmektedir ve bu simetri elemanları, kristal yapıdaki simetrik düzlem ve eksenlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla, bir malzemenin piezoelektrik özelliğine sahip olabilmesi için, kristal yapıdaki simetri elemanları ve nokta grubunun simetrisi bu özelliği desteklemelidir. [Newnham, 2005], [Babooram, K., 2004].

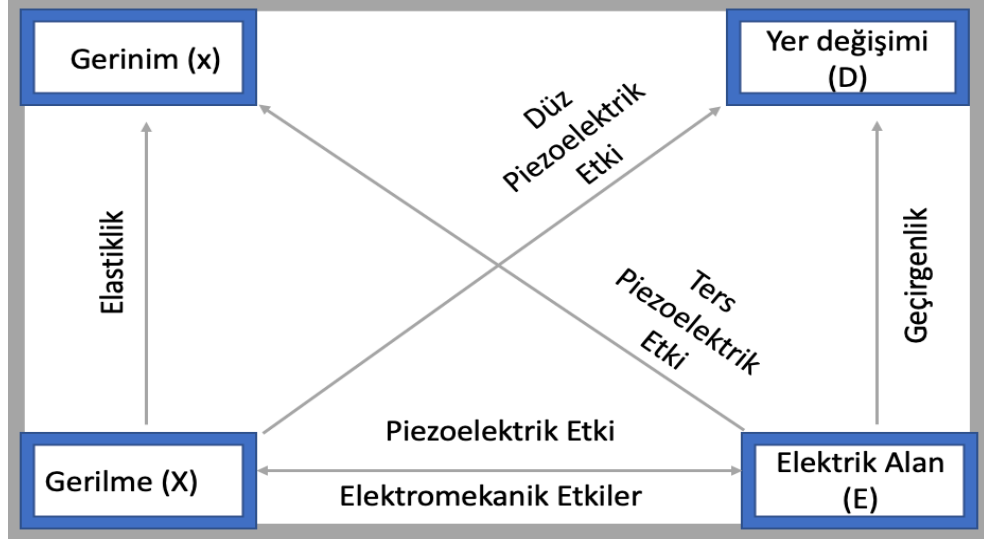
Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, kristaller 32 nokta sınıf grubuna ayrılmakta ve bu gruplar yedi farklı kristal sistemini oluşturmaktadır. Bu 32 nokta sınıf grubunun 21 tanesinde simetri merkezi bulunmamaktadır. Simetri merkezine sahip olan 11 nokta grubunda ise mekanik bir etki uygulandığında simetrik olarak bir iyonik yer değiştirme oluşmaktadır. Dolayısıyla net olarak bir iyon yönlenmesi oluşmadığından piezoelektrik etki görülmemektedir. Geriye kalan 21 nokta sınıf grubundan bir tanesi zayıf olarak bir simetri merkezi özelliği gösterdiğinden piezoelektrik özellik göstermemektedir. Piezoelektrik etkinin gözlemlendiği 20 farklı kristal nokta grubundan 10 tanesi polar özellik göstermektedir. Bu polar malzemeler, simetri ile bağlı olmayan bir vektör yönü sergilemektedir. Bu tür malzemeler, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kendiliğinden yönlenmeye sahiptirler ve piroelektrik malzeme olarak adlandırılmaktadır. Piroelektrik malzemeler, doğal olarak elektriksel polarizasyon oluşturmaktadır ve bu polarizasyon, malzemenin sıcaklık değişiklikleriyle değişebilmektedir. 20 nokta grubunun diğer 10 tanesi ise kendiliğinden ve yeniden polarizasyona uğrayabilen bir alt grup bulunmaktadır. Bu alt grup ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik davranışlarının hepsini sergileyebilmektedir [Moulson and Herbert, 2003], [Kao, 2004].



Şekil 2.2: Kristal simetri temelinde piezoelektrik ve alt gruplarının ilişkisi.

Bir malzemenin simetri nokta grubuna sahip olup olmaması, malzemenin potansiyel bir piezoelektrik malzeme olup olmadığını açıklayabilir. Piezoelektrik

büyüklik hakkında bilgi vermemektedir. Piezoelektrik kavramının daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 2.3.'de gösterilen, Heckmann diyagramı kullanılabilir [Newnham, 2005], [Jong et al., 2015].



Şekil 2.3: Piezoelektrik malzemelerin elektriksel ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı

Piezoelektrik özellikler vektörel ve alt indisler ile ifade edilmektedir. Bu özellikler arasında piezoelektrik yük katsayısı ve piezoelektrik bağlaşma katsayısı vardır. Elektromekanik bağlaşma faktörü (k , k_p), piezoelektrik malzemelerde elektrik enerjisini mekanik enerjiye ya da tam tersi olarak mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme yeteneğini ölçmek için kullanılan önemli bir parametredir. Genel formda bağlaşma faktörü Eşitlik (2.2) ve (2.3) verildiği gibi gösterilmektedir. [Damjanovic, 1998], [Lei, 2008].

$$k = \sqrt{\frac{\text{üretilen mekanik enerji}}{\text{uygulanan elektrik enerjisi}}} \quad (2.2)$$

$$k = \sqrt{\frac{\text{üretilen elektrik enerjisi}}{\text{uygulanan mekanik enerji}}} \quad (2.3)$$

Bağlaşma katsayısı her zaman birden küçüktür çünkü her zaman bir kayıp vardır. Düzlemsel bağlaşma faktörü (k_p) ise Eşitlik (2.4)'de verildiği gibi hesaplanabilmektedir.

$$k_p = \sqrt{\left(\left(2.51 * \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right) - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2 \right) \right)} \quad (2.4)$$

Burada;

k_p : Elektromekanik bağlaşma faktörü,

f_r : Rezonans frekansı (Hz),

f_a : Anti-rezonans frekansı (Hz).

Mekanik kalite faktörü (Q_m), malzemenin gösterdiği tepkinin dirence oranının ifade eden piezoelektrik malzemelerin titreşime bağlı olarak kalitesini tanımlayan bir özelliktir. Piezoelektrik malzemelerde rezonans özelliklerini belirlemek için frekansa bağlı olarak empedansın ölçülmesi yaygın bir yöntemdir. Empedans, alternatif akım uygulanan bir malzemenin gösterdiği elektriksel direnç olarak ifade edilmektedir. Titreşimli ortamlarda kullanılan piezoelektrik seramiklerde yüksek bir mekanik kalite faktörü değeri istenmektedir ve bu sayede titreşim enerjisi kayıplarının azaltılmasını sağlayarak daha etkin bir şekilde kullanılabilir. Eşitlik (2.5)' de olduğu gibi hesaplanabilmektedir.

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \quad (2.5)$$

Burada;

Q_m : Mekanik kalite faktörü,

f_r : Rezonans frekansı (Hz),

f_a : Anti-rezonans frekansı (Hz),

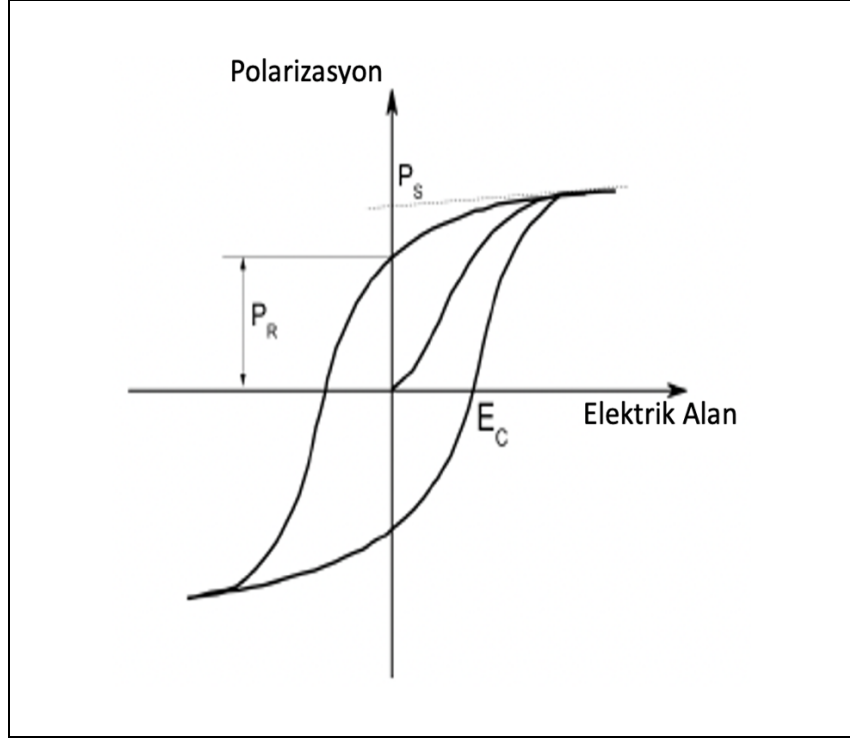
Z_m : Rezonans frekansına karşılık gelen empedans değeri (Ω),

C: Kapasitans (F)

2.3. Ferroelektrik Özellikler

Bir malzemenin ferroelektrik malzemeler grubunda yer alabilmesi için, sahip olması gereken iki şart bulunmaktadır. Bunlardan birincisi; kendiliğinden polarizasyona sahip olmaları ve ikinci ise, yeniden polarize olabilme yeteneği sergilemesidir. Bir başka ifadeyle; malzemenin doğal olarak elektrik polarizasyona sahip olması ve dış etkiler altında polarizasyonun yönünü değiştirebilme yeteneği sergilemesi gerekmektedir.

Ferroelektrik kavramı ilk olarak 1921 yılında ortaya çıkmıştır [Valasev, 1921]. Ferroelektrik malzemeler, kendiliğinden ve yeniden polarize olabilen malzemelerin bir alt grubu olarak özel bir öneme sahiptirler. Dielektrik katıların en çok dikkat çeken özellikleri arasında ferroelektrik özellik önemli bir yer tutmaktadır. Ferroelektrik dielektrik malzemeler, normal dielektrik malzemelerin aksine, simetri merkezi bulunmayan yapılarından dolayı yüksek dielektrik sabitlerine sahip olabilmektedir. Normal dielektrik bir malzemenin dielektrik sabiti dışarıdan uygulanan bir elektrik alan altında oldukça düşük olarak sayılan 100 değerlerinde iken, ferroelektrik dielektrik malzemelerin dielektrik sabitleri >10000 değerlerine ulaşabilmektedir [Haertling, 1999], [Kao, 2004], [Fan and Ke, 2009]. Ferroelektrik malzemelerin karakterizasyonu alternatif akım uygulanan elektrik alanın (E) bir fonksiyonu olarak polarizasyonları (P) ölçülerek karakterizasyonları yapılmaktadır. Bu ölçümlere histerezis döngüsü denir. Şekil 2.4'te ferroelektriklerin şematik polarizasyon histerezis döngüsü gösterilmiştir [Zhang and Li, 2012].



Şekil 2.4: Ferroelektriklerin şematik polarizasyon histeresiz döngüsü.

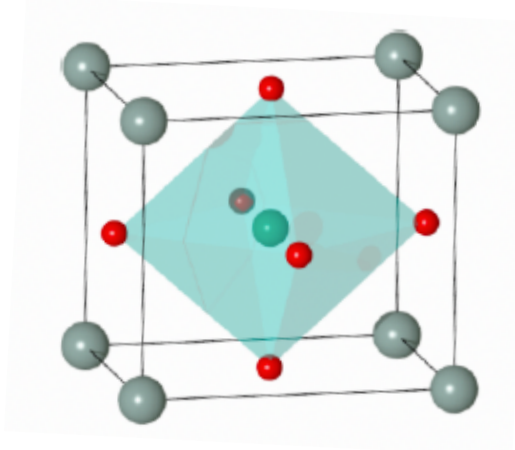
Şekil 2.4'te de görüldüğü gibi düşük elektrik alan altında herhangi bir yönlenmeyi tetikleyecek kadar güçlü olmadığından polarizasyon ve elektrik alan arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu gözlenmektedir ve normal dielektrik davranış sergilemektedir. Uygulanan elektrik alanının artışıyla birlikte, domainler elektrik alandan daha fazla etkilenecek elektrik alan yönünde hızlıca yönlenmeye başlar ve tamamen yönlenme gerçekleşene kadar polarizasyon hızlı bir artış göstermektedir. Bu durumda polarizasyon doymuş hale gelir ve (P_s Spontaneous- polarization) ile ifade edilmektedir. Uygulanan elektrik alan kaldırılmaya başlanınca, yani herhangi bir elektrik alan uygulanmadığı durumda bazı domainler pozitif yönde polarize olarak hızla kalacaktır ve kristal bir kalıcı polarizasyon (P_r -remnant polarization) durumu sergileyecektir. Kalıcı polarizasyon negatif yönde uygulanacak olan bir elektrik alan olmadan kaldırılamaz. İdeal bir histerezis döngüsü simetriktir. Uygulanan elektrik alan ve kalıcı polarizasyonun negatif ve pozitif değerleri birbirine eşittir. Kutuplama verimliliğini arttırmak ve çatlak oluşumunu engellemek amacıyla ferroelektrik kristal ve çok kristalli seramikler yüksek sıcaklık altında kutuplanmaktadır [Zhang and Li, 2012], [Damjanovic, 2006]. Bir ferroelektrik kristal, Curie sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılan belirli bir sıcaklık bölgelerinde gözlemlenebilen, tersine çevrilebilir kendiliğinden polarizasyon mekanizması ve

histerezis döngüsü gösterir. Curie sıcaklığının üzerinde ferroelektrik özellik kaybolmakta ve ferroelektrik malzeme normal dielektrik davranış göstermektedir. Ferroelektrik malzemeler çoğunlukla Curie sıcaklığının üzerinde kutuplanmamış durumda bulunurken, olağandışı davranış göstererek özellikle Curie sıcaklığı yakınında yüksek dielektrik sabiti değerleri göstermektedir [Kao, 2004], [Barsoum, 2003].

Genel olarak ferroelektrik malzemelerin alt grupları birim hücre yapılarına göre oksijen oktahedralı (ABO_3) perovskit yapısı, tungsten bronz yapısı, piroklor yapısı ve bizmut katman yapısı olarak dört grupta sınıflandırılmaktadır.

2.4. Perovskit Yapı

Bir ferroelektrik malzemenin başlıca kristal yapısı perovskit yapıdan oluşmaktadır. Şekil 2.5'te ABO_3 ideal kübik perovskit yapısının şematik gösterimi verilmiştir [Rödel et al., 2009]. Temsili gösterimi verilen perovskit yapıda seramik bileşiklerde birden farklı katyon tipleri bulunabilmektedir. Bunlar A ve B gibi harfler yardımı ile gösterilmektedir. Burada A tipi katyonlar gri renkte, B tipi katyonlar yeşil renkte, oksijen ise kırmızı renk ile temsil edilmektedir. Kübik perovskit yapılarda daha büyük olan katyon çeşidi olan ve A ile temsil edilen katyonlar köşelerde, diğer katyon çeşidine göre daha küçük olan ve B ile temsil edilen katyon ise kübik yapının hacim merkezinde yer almaktadır. Oksijen, A katyonu ile 12 koordinasyon ve B katyonu ile 6 koordinasyon sayısına sahiptir.



Şekil 2.5: Perovskit kübik birim hücre şematik gösterimi.

Eşitlik 2.6'da kusursuz perovskit kristal yapı için verilmiştir, bu eşitlik ABO_3 kompozisyonunda A, B ve O için kusursuz küresel bir yapı olduğu kabul edilirse geçerli olmaktadır. Bu eşitlikte A, B ve O ile temsil edilen katyonlar ve iyonların yarıçapları R_A , R_B ve R_O ile temsil edilmektedir [Fan and Shanming, 2009] [Rödel et al., 2009].

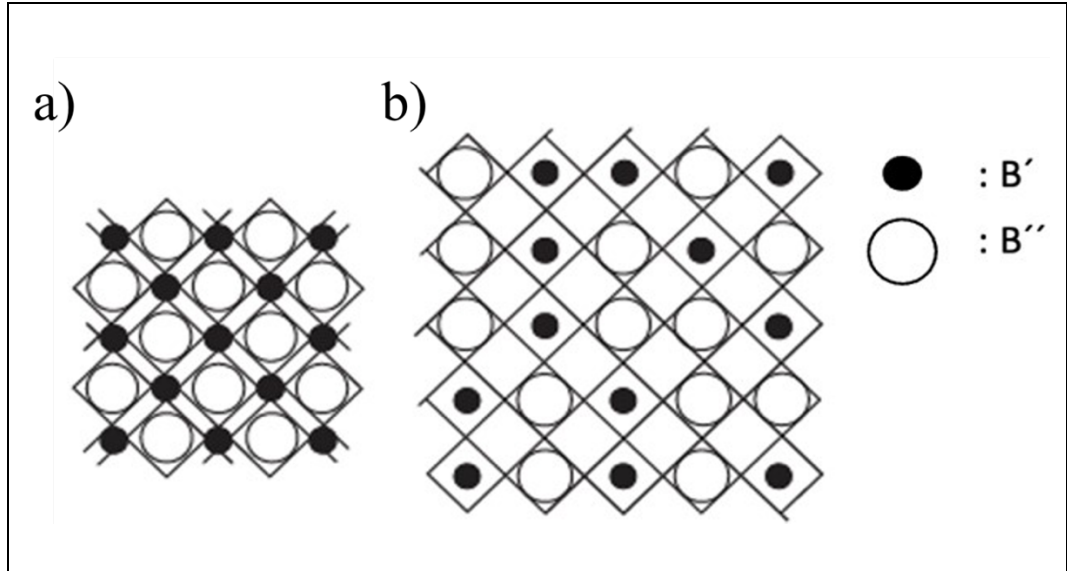
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad (2.6)$$

Perovskit yapıda tolerans faktörü (t) $0,9 \leq t \leq 1,1$ aralığında bulunmak kaydı ile kararlıdır. Ferroelektrik malzemelerde tolerans faktörü değeri 1'den büyükse genellikle yapı tetragonal olarak bozunma gözlenirken, t değeri 1'den küçükse rombohedral olarak bozunma göstermektedir [Damjanovic, 2006], [Chen et al. 2001]. Birçok relaksör ferroelektrik malzeme, $Pb(B'B'')O_3$ genel formülüne sahip kurşun içeren perovskit kristal yapıları bileşiklerdir. Burada B' ve B'' ile ifade edilen semboller iki farklı iyonik yükten oluşmaktadır. Yük eşitliğinin sağlanabilmesi için bu iki B konumu katyonlarının valans değerleri ortalama değeri +4 olmalıdır [Chen et al. 2001].

2.5 Relaksör Ferroelektrikler

Ferroelektrik malzemeler dielektrik davranışları, polarizasyonları ve faz geçiş davranışları baz alınarak sınıflandırılmaları sonucunda 3 grupta incelenebilir. Baryum titanat gibi normal ferroelektrikler, dağılmış faz geçişine sahip olan ferroelektrikler ve relaksör ferroelektrikler olarak incelenebilir. Relaksör malzemelerinin adlandırılmasında da kullanılan dielektrik relaksasyon önemli karakteristik özelliklerindendir. Frekansın geçirgenliğe bağımlılığı olarak da ifade edilmektedir. Relaksör ferroelektrik malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları tam olarak görülemez ve bu özellikleri sıcaklıktan bağımsız olarak değerlendirilmektedir. Relaksör ferroelektrikler kurşun bazlı karmaşık perovskit faz yapısına sahip malzemelerdir ve genel formülleri $Pb(B'B'')O_3$ ile temsili olarak gösterilmektedir. Bu formülde ifade edilen B', düşük valans değerine sahip olan katyonlar olan Mg^{2+} , Sn^{3+} , Zn^{2+} gösterirken, B'' ise, yüksek valans sayısına sahip olan katyonlar olan Nb^{5+} , Ta^{5+} , göstermektedir [Kelly et al., 1997], [Fan and Ke, 2009], [Uchino, 2010].

Relaksör ferroelektrik malzemelerin yüksek dielektrik geçirgenliklerinin ana nedeni B konumunda farklı valans değerine ve boyutlarına sahip iki farklı iyon yer almasıdır. Bu oluşumu açıklayabilmek için kullanılan kristalografik düzen ise hareketli iyon modeli olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.6'da $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapısına ait a) düzenli ve b) düzensiz yapılar gösterilmektedir.



Şekil 2.6: $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapılarının şematik gösterimleri; a) düzenli, b) düzensiz.

Şekil 2.6a' da bulunan düzenli yapıda daha az hareket alanına sahip durumlarda yer değiştirmeleri için çevrelerinde bulunan oksijen çerçevesini bozmak zorunda kalacakları için daha düşük geçirgenlik ve Curie-Weiss sabiti gösterirken, Şekil 2.6b'de bulunan düzensiz boşluklu yapıda B iyonları (genellikle daha yüksek valans değerine sahip iyonlar) için daha rahat hareket alanına sahip olmaktadır. Düzensiz boşluklu perovskit yapıya sahip durumlarda birim elektrik alan başına daha iyi yönelme göstermektedir. Yani daha yüksek dielektrik geçirgenlik ve Curie-Weiss sabiti oluşturmaktadır [Uchino, 2010].

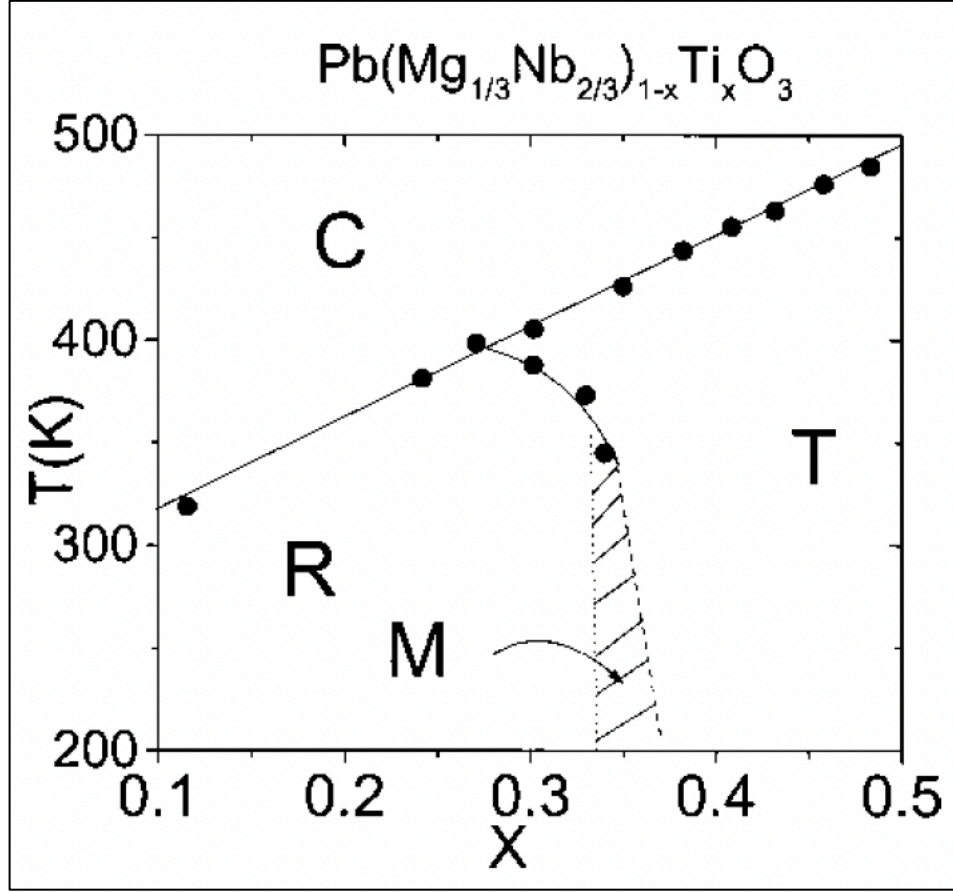
Relaksör malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar ilk olarak 1950'lerin sonlarında başlamıştır. 1960'lı yıllarda tek kristalli PMN yapıları keşfedilmiş olmuş, 1980'li yıllara gelindikçe PMN bazlı relaksör seramikler yüksek dayanımlı elektrostriktif aktüatörlerde ve yüksek dielektrik sabiti özelliğine sahip kapasitörlerde başarılı uygulamaları başlamıştır. Tablo 2.1'de ikili ve üçlü malzemelerin Curie sıcaklığı, dielektrik sabiti, piezoelektrik yük katsayısı, kayıp faktörü gibi özellikleri

bakımından karşılaştırılmaları verilmiştir [Bhoi and Purohit, 2022]. Bu malzeme grubunun en önemli temsilcileri arasında PMN-PT kompozisyonları yer almaktadır.

Tablo 2.1: İkili ve üçlü relaksör malzemelerin belirli özelliklerinin karşılaştırılması.

Kompozisyon	Curie Sıcaklığı (°C)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	d_{33} (pC/N)	$\tan\delta$
0,91PZN-0,09PT tek kristal	–	4600	2500	0,009
0,92PZN-0,08PT tek kristal	–	5000	2500	0,02
0,7PMN-0,3PT tek kristal	141	6000	1500 - 2500	0,005
PSN-PT tek kristal	206	960	–	0,05
0,66PIN-0,34PT tek kristal	269	3000	2000	0,012
PMN-0,29PT çok kristalli	–	4500	650	–
Sr katkılı PMN-PT çok kristalli	210	4000	630	–

Şekil 2.7’de PMN-PT katı çözelti sisteminin faz diyagramı verilmiştir [Ye et al., 2001]. PMN relaksör yapısına PT ferroelektrik yapısı eklenerek dielektrik özelliklerinde geliştirmeler yapılabilmektedir. PMN ve PT kristal yapılarının Curie sıcaklıkları sırasıyla -10°C ve 490°C olup, PT konsantrasyon artışı ile birlikte PMN-PT ikili sisteminin Curie sıcaklık değerinde artış gözlenmektedir [Uchino, 2010].



Şekil 2.7: PMN-PT katı çözelti sisteminin faz diyagramı, M: monoklinik faz, R: rombohedral faz, C: kübik faz, T: tetragonal faz.

PMN-PT katı çözelti sistemi oda sıcaklığında PT oranı %30-35 arasında değişirken, rombohedral-tetragonal ferroelektrik faz sınırı olan morfotropik faz sınırına (MFS) sahiptir. Morfotropik faz sınırı bölgelerinde relaksör ferroelektrik malzemelerde domainlerin yeniden polarizasyonuna izin vererek yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergilenmektedir [Ye et al., 2001, Shrout and Zhang, 2007].

2.6. (1-x)PMN-(x)PT Katı Çözelti Sistemi

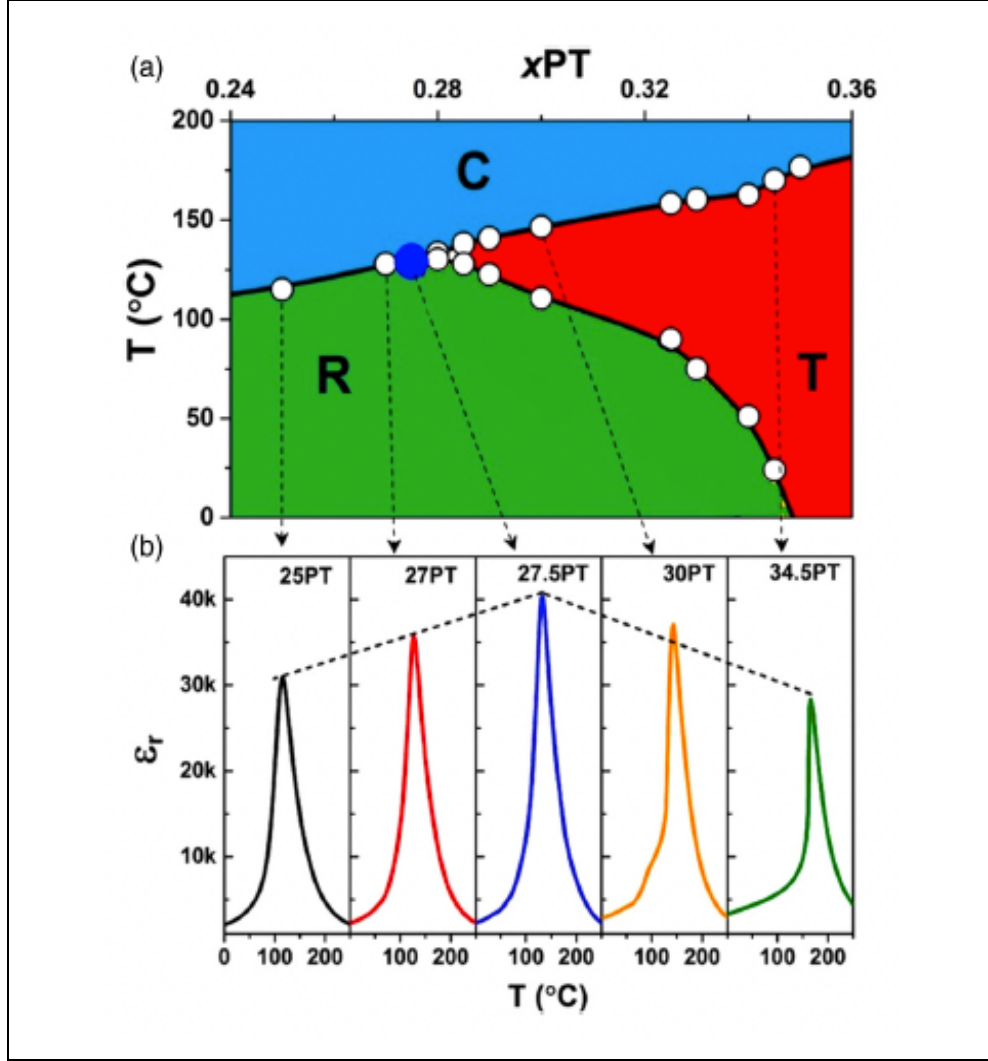
PMN-PT katı çözelti sistemi, 1950'li yılların sonunda kurşun bazlı relaksör ferroelektriklerin üstün piezoelektrik ve dielektrik özellikleri keşiflerinden sonra yoğun bir şekilde artan çalışmalar sonucunda incelenmeye başlanmış bir ikili sistem olarak karşımıza çıkmaktadır. PMN perovskit yapıya sahip, geniş, dağınık ve frekansın dielektrik davranışlara bağımlılığı ayırt edilebilen bir relaksör ferroelektrik özellikler sergilerken, PT yapısı dar, keskin ve dielektrik davranışlardan bağımsız frekans özellikleri sergileyen normal ferroelektrik davranış göstermektedir. PMN-PT kristal

yapısı gösterdiği yüksek elektromekanik özellikleri bakımından aktüatör, transdüser, ultrasonik görüntüleme ve biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır [Kalem et al., 2018], [Qian et al., 2013].

PMN-PT katı çözelti sistemi üzerinde dielektrik dağılım ve piezoelektrik özelliklere odaklanması sonucunda farklı valans değerlerine sahip iyon varlığının gerekli olduğu veya düzensizliğin relaksör özellik gösterdiği kabul edilmesine rağmen kompozisyon ve relaksör davranış arasındaki ilişki hala tam olarak anlaşılamamıştır. Tam olarak bu ilişki çözülememiş olsa da yerel atomik çevrenin temel özelliklerini elde ederek hem yoğunluk fonksiyonel teorisi hem de moleküler dinamikler kullanılarak yerel kristal yapı ve relaksör davranışlar arasındaki ilişkinin açıklanmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır [Tan et al., 2018].

Son dönemlerde yapılan çalışmalar PMN-PT ve $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) gibi ikili bileşiklere ek olarak Mn, Fe, Zn ve W gibi katkıları eklenmiş PMN-PT katı çözeltilere yönelik çalışmalar yapılmaktadır [Tan et al., 2018].

Yapılan bir çalışmaya göre çok küçük bir elektrik alan altında (1,5 kV/cm) PMN-29,5PT (MFS bölgesinde oda sıcaklığında) kompozisyonun birinci dereceden ferroelektrik geçişinin kritik bir noktada olabileceğini ispat etmiştir. Bu bahsedilen kritik noktada farklı fazlar arasındaki enerji bariyeri ortadan kalkmaktadır. Bahsedilen bu çalışmada (1-x)PMN-(x)PT kompozisyon sistemlerinde MFS sınırı bileşimi kritik noktasının farklı fazlar arasındaki polarizasyon anizotropisi veya enerji bariyerinin oldukça düşük olduğu kanıtlanmıştır. (1-x)PMN-(x)PT sisteminde kübik-tetragonal-rombohedral üçlü noktasının kendisinin bir kritik nokta olduğu gösterilmektedir. Bu kritik üçlü nokta neredeyse sıfır termal histerezis, oldukça yüksek dielektrik geçirgenlik ve düşük elastik uyum sergilemektedir [Rajput et al., 2020]. Şekil 2.8a’da verilen (1-x)PMN-(x)PT faz diyagramı verilmiştir [Rajput et al., 2020]. Burada ferroelektrik ve paraelektrik kübik fazlar arasındaki geçiş sıcaklıkları, ısı altında kutuplanmamış numuneler üzerinde yapılan dielektrik ölçümler yardımı ile belirlenirken, tetragonal ve rombohedral fazlar arasındaki geçiş sıcaklıkları kutuplanmış numuneler üzerinde yapılan dielektrik ölçümler yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 2.8b’de ise 1kHz’de yapılan ölçümler sonucunda kutuplanmamış (1-x)PMN-(x)PT seramiklerinin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklıkla olan ilişkisi verilmektedir [Rajput et al., 2020].



Şekil 2.8: (1-x)PMN-(x)PT a) faz diyagramı, b) 1 kHz’ de kutuplanmamış seramiklerin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklıkla olan ilişkisi.

Şekil 2.8a’da dielektrik geçirgenlik ve sıcaklık eğrisi kullanılarak fazların gösterdiği özelliklere bağlı olarak kutuplanmış ve kutuplanmamış numunelerin dielektrik özellikleri yardımı ile çizilmiştir ve 1 kHz değerinde maksimum dielektrik geçirgenliğe sahip olduğu sıcaklık faz geçiş sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Bu faz diyagramı literatürdeki faz diyagramları ile deneysel hatalar dahilinde tutarlılık göstermektedir. PMN-27,5PT kompozisyonu üç farklı fazın bir araya geldiği nokta olarak görülmektedir. Şekil 2.8b’de oda sıcaklığında bu üçlü noktanın en yüksek dielektrik geçirgenlik gösterdiği açıkça görülmektedir. Curie sıcaklığındaki geçirgenlik, üçlü nokta bileşiminden her iki tarafa doğru sapmaya başladıkça kademeli olarak düşmeye devam etmektedir [Rajput et al., 2020].

Tablo 2.2’de (1-x)PMN-(x)PT kompozisyonunda yapısal ve elektromekaniksel özellikler gösterilmektedir [Kelly et al., 1997]. Tabloda verilen özelliklere göre iki fazın birada bulunduğu kompozisyon bileşimleri daha yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler gösterilmektedir [Kelly et al., 1997]. Yapılan bu çalışmada 0,655PMN-0,345PT kompozisyonuna ait değerlerde görüleceği üzere en yüksek sonuçların alındığı gözlemlenmiştir.

Tablo 2.2: PMN-PT kompozisyonunda yapısal ve elektromekaniksel özellikleri.

Kompozisyon	Kristal yapı (%)		Dielektrik Sabit (K) T=25°C	Piezoelektrik Yük Katsayısı pC/N
	Rombohedral	Tetragonal		
0,74PMN-0,26PT	100	0	2459	240
0,72PMN-0,28PT	69	31	2339	320
0,70PMN-0,30PT	63	37	2950	450
0,69PMN-0,31PT	60	40	3661	570
0,68PMN-0,32PT	57	43	3738	590
0,67PMN-0,33PT	55	45	3717	640
0,66PMN-0,34PT	49	51	4360	670
0,655PMN-0,345PT	49	51	5419	720
0,65PMN-0,35PT	48	52	5229	700
0,645PMN-0,36PT	46	54	5128	650
0,64PMN-0,36PT	40	60	4684	585
0,60PMN-0,40PT	28	72	2692	370
0,50PMN-0,50PT	7	93	1085	160
0,40PMN-0,60PT	2	98	681	50
0,35PMN-0,65PT	0	100	584	≤50

2.7. (1-x)PMN-(x)PT Sistemlerinde Dopant Etkisi

Herhangi bir katı çözelti sisteminde atomca, ağırlıkça ya da yüzdesel olarak az miktarlarda element ya da bileşik katkılanmaya dopant etkisi denmektedir. Dopant etkisi yardımıyla piezoseramik malzeme grubunda istenilen özelliklere uygun yapılar elde edilebilmektedir [Moulson and Herbert, 2003].

Tablo 2.3'te gösterildiği gibi A ve B konumlarında düşük valans (+1, +2, +3) değerine sahip iyonlarla katkılanırlırsa alıcı, daha yüksek valans değerine sahip iyonlarla (+3, +4, +5) donör iyonlar olarak adlandırılır. Çoğu piezoelektrik seramik grubunun sert, yumuşak ve relaksör piezoseramik olarak adlandırılmasında yapı içerisine eklenen dopant iyonlarının etkileri önemli rol almaktadır [Moulson and Herbert, 2003].

Tablo 2.3: Perovskit kristal yapıda A ve B konumlarında dopant ve alıcı olarak davranan iyonlar.

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

Yapılan bir çalışmaya göre 0,65PMN-0,35PT kompozisyonuna sahip yapılarda farklı valans değerlerine sahip element katkıları incelenmiş olup, $\text{Fe}^{2+,3+}$ katyonu ilavesiyle birlikte, demirin PZT perovskit yapısına katılmasında gösterdiği etki olan mekanik kalite faktörünü arttırıcı etki PMN-PT yapılarında demir iyonu katkısıyla önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. PZT yapılarında $\text{Fe}^{2+,3+}$ katyonu katkısıyla B konumunda bulunan +4 değerlikli katyon ile yer değiştirerek sert PZT olarak sınıflandırılmaktadır. PMN-PT sistemlerinde ise B konumunda farklı valans değerine sahip Mg^{2+} , Nb^{5+} ve Ti^{4+} katyonları bulunmaktadır. 0,69 Å iyonik boyuta sahip Fe katyonu, PMN-PT sisteminde +5 değerlikli 0,64 Å Nb katyonu yerine 0,72 Å iyon yarıçapına sahip Mg katyonu ile yer değiştirmektedir ve burada +2 veya +3 değerlik göstermektedir. Yani Fe katkısı eş valanslı veya donör dopantı olarak davranış göstermektedir. Elektro mekaniksel özellikler açısından Fe katkılı PZT ve PMNPT katı çözelti sistemleri farklı davranış sergilemektedir. Oksijen boşluklarının oluşması ile

birlikte yapı içerisindeki iyon hareketleri kolaylaşarak yüksek dielektrik sabitine sahip yumuşak PMN-PT yapıları elde edilmiştir [Chen et al., 2001], [Uchino, 2000], [Tan, 2018].

Yapılan bir çalışmaya göre kurşun niyobyum niyobat- kurşun zirkonyum titanat (PNN-PZT) kompozisyonu üzerinde molce %0 ve %1,6 oranları arasında değişen Fe_2O_3 katkılı seramikler geleneksel katı hal sinterleme metodu ile elde edilmiştir. Hematit konsantrasyonu arttıkça yoğunluk ve tane boyutunda artış eğilimi görülmektedir. Molce %1,2 Fe_2O_3 katkısında piezoelektrik yük katsayısı yaklaşık 956 pC/N, elektromekanik bağlaşma faktörü 0,74 ve dielektrik sabiti ise 6095 olarak bulunmuştur. Bu çalışma koşulları altında XRD analizleri sonucunda herhangi bir istenmeyen faz gözlemlenmemiştir [Du et al, 2012].

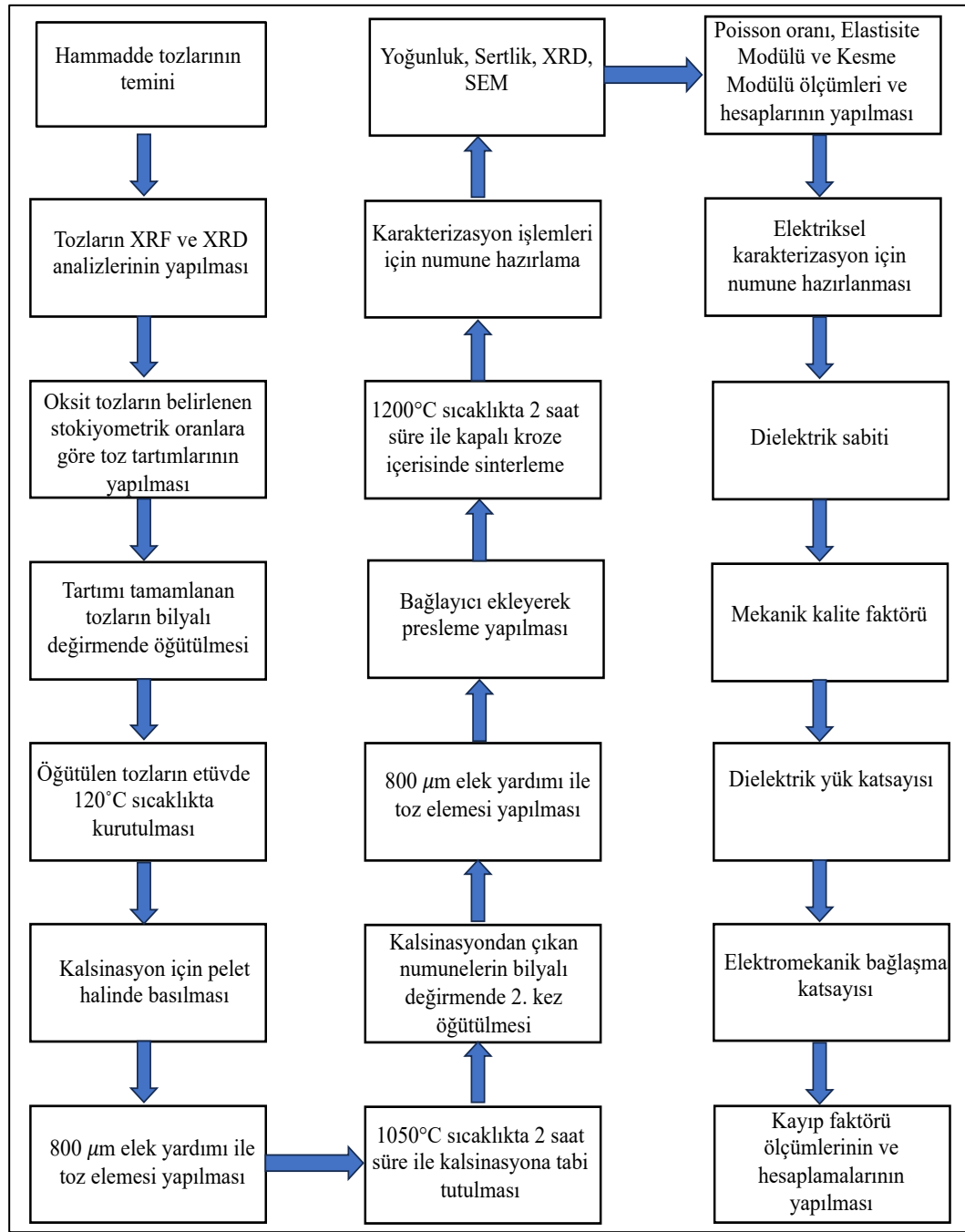
3. TEZİN LİTERATÜRE KATKISI

Bilindiği üzere PZT temelli piezoelektrik malzemeler, toksik özellik sergilemesi bakımından kurşunsuz muadil ürün eksikliği nedeniyle günümüzde, özellikle SONAR sistemleri, ultrason banyoları, kaynak makineleri, muhtelif kullanıma sahip aktüatör ve sensör yapılarında yaygın olarak kullanılmaktadır. PZT temelli piezoelektrik malzemeler karakteristik özelliklerine göre MIL-STD-1376B standardında “Navy Type 1, 2, 3, 4, 5 ,6” olarak 6 grup altında standardize edilmiştir. Kaynak makineleri, ultrason banyoları gibi sürekli yüksek güçle çalışan sistemlerde yüksek mekanik kalite faktörüne sahip “Navy Type-3” özelliğine sahip PZT seramikler tercih edilirken, pasif sensör uygulamalarında “mekanik kalite faktöründen feragat edilerek “Navy Type-5 ve 6” sınıfına sahip yüksek piezoelektrik yük katsayısına (d_{33}) sahip PZT bileşenler tercih edilmektedir. Bu sınıflandırmanın haricinde, yüksek piezoelektrik yük katsayısı, yüksek dielektrik katsayısı ve düşük mekanik kalite faktörü sergileyen PZT yapıları “yumuşak PZT seramikler”, ters özelliklere sahip olanlar ise “sert PZT seramikler” olarak iki grup altında konumlandırılabilir. PZT seramiğin sert veya yumuşak olması kompozisyonlarına bağlıdır. PZT temelli piezoelektrik seramiklerde Fe_2O_3 katkısının çalışıldığı çok fazla araştırma çalışması bulunmaktadır ve Fe_2O_3 katkısının piezoelektrik yük katsayısını düşürerek, mekanik kalite faktörü ve dielektrik katsayısını arttırdığı bilinmektedir. Göreceli olarak son yıllarda relaksör malzemelerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. PMN-PT yapısı en yaygın kullanılan relaksör yapılarından biridir. Literatürde, PMN-PT yapısının üretimlerine yönelik farklı yaklaşımlar söz konusu olmakla birlikte, tüm yaklaşımların birlikte çalışılarak nihai ürüne olan etkilerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Farklı araştırma grupları/yazarlar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan farklı üretim yöntemlerin birbiriyle kıyaslanması ise, kullanılan hammaddelerin safsızlıkları, üretim proseslerinin (sıcaklık, süre, vb.) farklılıkları gibi parametreler nedeniyle sağlıklı olmamaktadır. Bu tez çalışmasında, yaygın olarak kullanıldığı bilinen 4 farklı yöntem aynı şartlarda ve aynı hammaddeler kullanılarak üretilmiş ve nihai ürün özellikleri/üretim maliyetleri açısından karşılaştırılmıştır. Üretim yönteminin matris yapısına bağlılığının belirlenmesi için ise, 2 farklı matris yapısı özelinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; PZT yapılarında nihai ürün özelinde belirleyici etkiye sahip olan Fe_2O_3 katkısının PMN-PT yapısına etkisinin kapsamlı olarak çalışıldığı literatüre rastlanmamıştır. Bu nedenle, optimize edilen üretim yöntemi esas alınarak,

4 farklı matris yapısına farklı oranlarda Fe_2O_3 ilavesi yapılmış ve sistematik çalışmalarla nihai ürün özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, üretim yöntemi optimizasyonu ve Fe_2O_3 katkısının ürün performansına etkisi özelinde literatüre katkı sağlandığı değerlendirilmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında çok kristalli PMN-PT piezoelektrik seramik tozlarının sentezlemesi toz metalürjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu ve kolumbit (columbite) yöntemi ile sentezleme metodu kullanılmıştır. Ayrıca; her iki yönteme fazladan ağ. %5 MgO ilave edilerek nihai ürün özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında 4 farklı üretim yöntemi ile numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bunlar; i) istenilen matraste hesaplanan stokiometrik oranda geleneksel metotla toz üretimi (normal), ii) istenilen matraste hesaplanan stokiometrik orana fazladan ağ. %5 MgO katkılanarak geleneksel metotla toz üretimi (normal ve fazladan ağ. %5 MgO), iii) istenilen matraste hesaplanan stokiometrik oranda kolumbit öncül tozu kullanılarak toz üretimi (kolumbit öncü sinterleme, iv) istenilen matraste hesaplanan stokiometrik oranda hem fazladan ağ. %5 MgO hem de kolumbit öncül tozunun birlikte kullanılarak üretiminin gerçekleştirilmesi (kolumbit öncü sinterleme ve fazladan ağ. %5 MgO) olarak oluşturulmuştur. Karakterizasyon çalışmaları neticesinde “normal ve fazladan ağ. %5MgO” yöntemi optimum olarak seçilmiş ve farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılanması yapılarak numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın deneysel kısmında çok kristalli $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-(x)(PbTiO_3)-(y)Fe_2O_3$ seramik tozları $x = 0.32, 0.33, 0.34, 0.35$ ve $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1 olacak şekilde farklı kompozisyonlarda üretilmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar Şekil 4.1’de sıralı olarak gösterilmiştir.



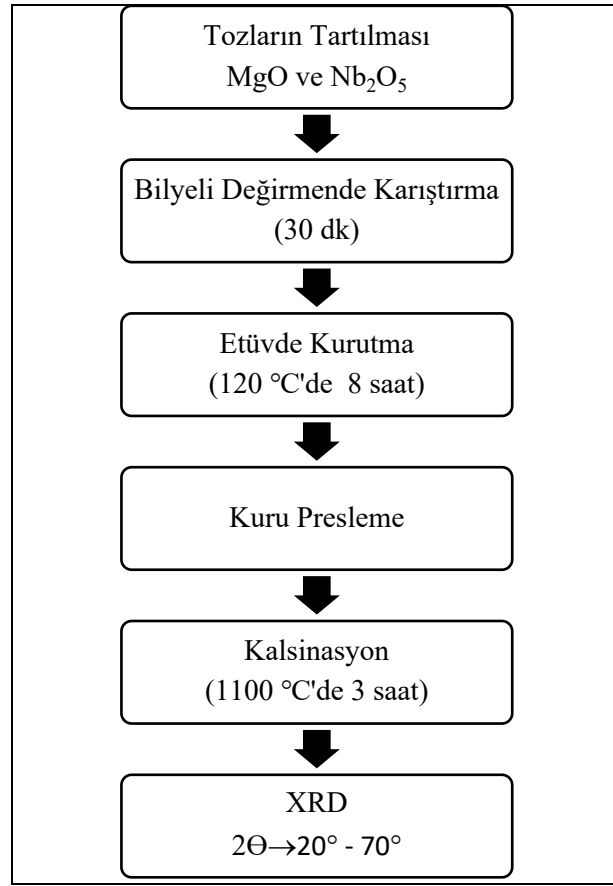
Şekil 4.1: Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akış şeması.

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Katı hal oksit yöntemi ile toz sentezi sırasında kullanılan hammaddeler Pb_3O_4 (%99,9 saflıkta, Sigma Aldrich), MgO (%98 saflıkta, Sigma Aldrich), Nb_2O_5 (%99,5 saflıkta, Alfa Aesar), TiO_2 (%99 saflıkta, Sigma Aldrich) ve Fe_2O_3 (%99,5 saflıkta, Fisher Scientific Company) oksit tozlarıdır.

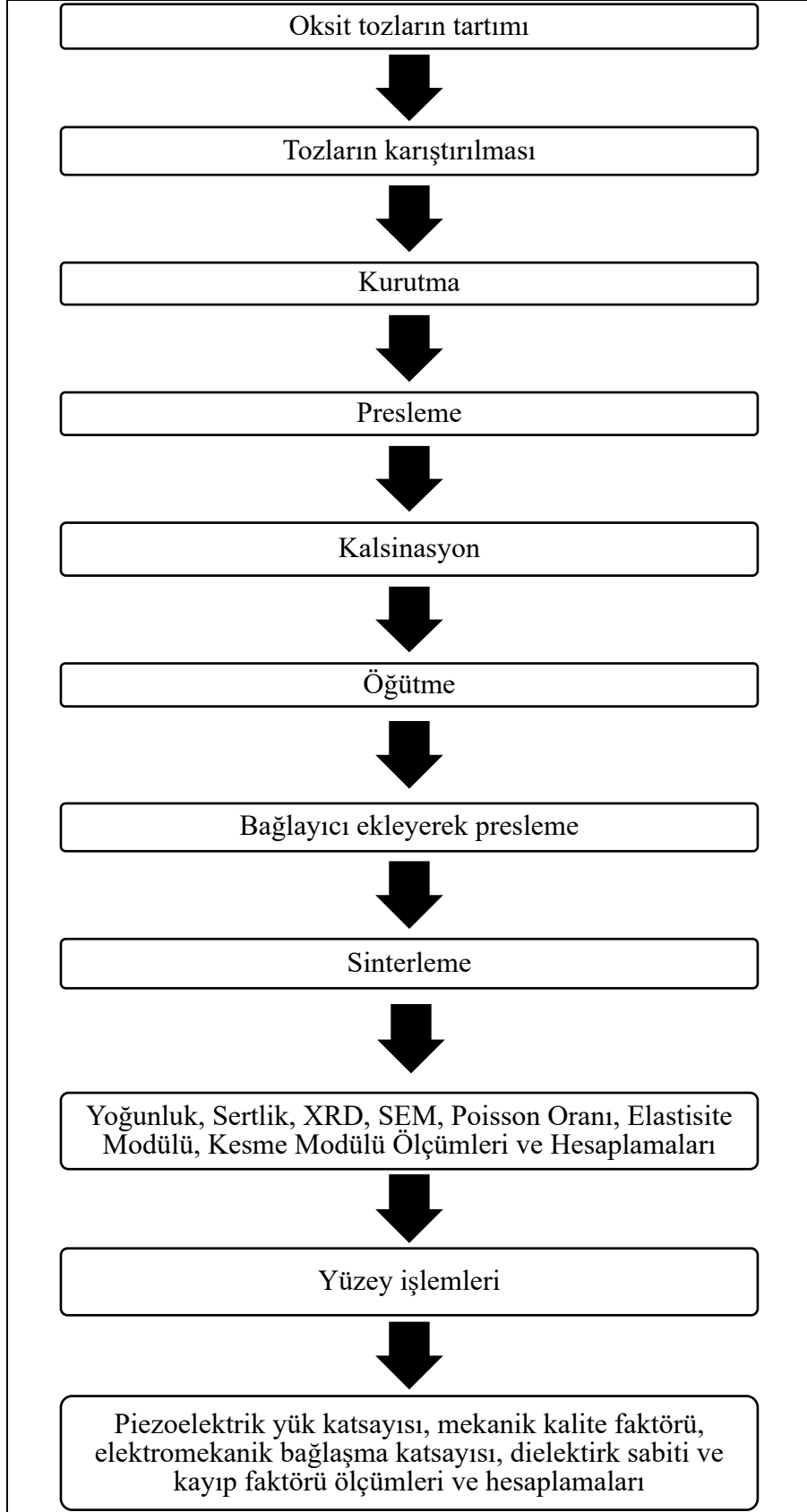
4.2. Tozların Sentezi ve Numune Üretimi

Farklı kompozisyonlardaki seramik tozları, toz metalürjisi üretim yöntemlerinden katı hal sentezleme yoluyla üretilmiştir. İstenilen tek fazlı kompozisyonu üretip elektriksel özellikleri kötü yönde etkileyen piroklor fazının ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$) oluşumunu engellemek amacıyla fazladan ağı. %5 MgO tozu ilave edildiği ve kolumbit öncü sinterleme metodu ile ön sinterleme uygulanması gibi farklı yaklaşımlar bulunmaktadır [Swartz and Shrout, 1983]. Kolumbit yöntemi ile üretilen toz grubunda MgO ve Nb_2O_5 tozlarından ön sinterleme yolu ile elde edilen kolumbit MgNb_2O_6 öncül tozunun sentez şeması Şekil 4.2’de verilmiştir. Kolumbit tozunun sentezi için stokiometrik oranlarda hesaplanan MgO ve Nb_2O_5 tozları Mettler marka terazide tartımları gerçekleştirilmiştir. Tartım işlemi gerçekleştirilen tozlar Retsch PM100 cihazında kap içerisinde çelik bilyeler kullanılarak 200 devir/dakika (d/dk) öğütme ve karıştırma işlemleri 30 dakika boyunca uygulanmıştır. Karıştırma ve öğütme işlemlerini daha kolay hale getirmek amacı ile kullanılan saf suyun uzaklaştırılması için Nükleon marka etüvde 120°C sıcaklıkta 8 saat boyunca kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan tozlar 800 μm çelik tel elek kullanılarak elenmiş ve kuru pres kullanılarak pelet haline getirilmiştir. Kurutma işlemi sonrasında hazırlanan toz karışımı 3,5°/dk ısıtma rejimi ile 1100°C sıcaklığa ısıtılan Refsan RD50 marka fırında 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyondan çıkan pelet Retsch PM100 cihazında 200 d/dk ile 30 dakika öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme sonrasında Retsch 800 μm çelik tel elek kullanılarak eleme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan tozun X-ışını kırınım deseni ile faz tayini yapılmıştır.



Şekil 4.2: Kolumbit MgNb_2O_6 tozunun üretim akım şeması.

Şekil 4.3'te katı hal sentezleme yöntemi ve kolumbit yöntemi kullanılarak Fe_2O_3 katkılı ve katkısız $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ sistemine ait toz hazırlama aşamalarının akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.3: Katı hal oksit yöntemi ve kolumbit yöntemi kullanılarak hazırlanan numunelerin üretim akış şeması.

Optimum üretim yönteminin belirlenmesinde, literatürde yaygın olarak kullanılan 4 farklı yöntemden yararlanılmış ve üretilen numuneler karakterize edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bunlar; ilk olarak istenilen matriste hesaplanan stokiyometrik oranlarda toz tartımı gerçekleştirilmesi, ikincisi istenmeyen piroklor fazının engellenmesi amacıyla fazladan ağı. %5 MgO ilave edilerek toz tartımının gerçekleştirilmesi, üçüncüsü kolumbit yöntemi kullanılarak istenilen matriste toz tartımının gerçekleştirilmesi, son olarak kolumbit yöntemi ve fazladan ağı. %5 MgO tozu kullanılarak toz tartımının gerçekleştirilmesidir. Hazırlanan kompozisyon çelik bilyeler ve distile su kullanılarak Retsch PM 100 cihazında 200 d/dk ile 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, suyun uzaklaştırılması için 120°C sıcaklıkta 8 saat boyunca etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan toz 800 µm aralığa sahip çelik tel elek kullanılarak elenmiş ve kuru pres kullanılarak disk şeklinde pelet haline getirilmiştir. Peletler Refsan RD50 model kamara tipi fırında 1050°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyondan çıkan pelet Retsch PM100 cihazında 200 d/dk ile 30 dakika öğütmeye tabi tutulmuş ve bağlayıcı olarak poly-vinil-alkol (PVA) ile karıştırılarak 800 µm çelik tel elekte granüle edilmiştir. Hazırlanan bağlayıcı katkılı toz tek eksenli pres yardımıyla disk şeklinde pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen numunelere 1200°C sıcaklıkta 2 saat süre ile kapalı kap içerisinde sinterleme rejimi uygulanmıştır. Sinterleme prosesinde yüzeyden buharlaşan PbO nedeniyle, yüzeye yakın bölgelerdeki PbO'ca fakir bölgelerin uzaklaştırılması ve yüzey paralellığının sağlanması amacıyla Kemet marka çift taraflı lepleme cihazı kullanılmıştır. Numunelerin X-ışını difraktogram paterni çekilmiş ve faz tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; Arşimet metodu ile yoğunluk değerleri, vickers sertlik metodu ile sertlikleri ölçülmüştür. Ultrason hız ölçümleri gerçekleştirilerek poisson oranı, elastisite modülü ve kesme modülü hesaplamaları yapılmıştır. Numunelerin alt ve üst yüzeyleri serigrafi tekniği kullanılarak iletken gümüş tabaka ile kaplanmış, kurutma ve kütleme prosesleri sonrasında kutuplama işlemleri tamamlanmıştır. Elektriksel karakterizasyonlar kutuplama işleminden 24 saat sonrasında yapılan ölçümler ve hesaplamalardan oluşmaktadır.

4.3. Yapısal Ölçümler

4.3.1. Sertlik Ölçümleri

Numunelerin yüzey paralelliği sağlandıktan sonra Future-Tech FM-700E model Vickers sertlik cihazı kullanılarak, 1 gr yük altında 7 saniye bekleme süresi uygulanarak numunelerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İzlerin görüntülenmesi ve köşegen uzunluklarının hesaplanmasında sertlik cihazına bağlı optik mikroskoptan yararlanılmıştır.

4.3.2. Yoğunluk Ölçümleri

Numunelerin yüzey paralelliği sağlandıktan sonra (yüzeydeki PbO'ca fakir bölge uzaklaştırıldıktan sonra) Arşimet metodu kullanılarak numunelerin deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Numuneler, içerisinde saf su bulunan bir kap içerisinde asılı bir şekilde kalacak düzeneğe yardımıyla daldırılır. Numunelerin kabın tabanı ile temas etmemelidir, bu yüzden kabın altına ızgara düzeneği yerleştirilir. Hazırlanan düzeneğe yardımıyla numuneler kap içerisinde 4 saat kaynatılır ve 4 saat sonrasında oda sıcaklığına soğuması beklenir. Soğuyan kap içerisinde bulunan numuneler yağ ağırlığını belirlemek amacıyla yüzeyleri nemli bir bez ile silinir ve tartımları yapılır, bu değere doymuş ağırlık denir (MD). Daha sonra askı sistemi kullanılarak suya daldırılan bir ızgara üzerine yerleştirilen numunelerin su içerisindeki ağırlıkları ölçülür, bu değere askı ağırlığı (MA) denir. Askı ağırlığı ölçümü suyun kaldırma kuvvetinin numune üzerindeki etkisini gösteren bir ölçümdür. Son olarak numuneler Etüv fırınında 105°C sıcaklıkta kurutulur ve kuru ağırlık (MK) ölçümleri alınır. Saf suyun yoğunluğu (ρ_{su}) 1 gr/cm³ olarak alınmıştır. Matematiksel formülü Eşitlik (4.1)'de gösterilmiştir.

$$\rho_{deneysel\ yoğunluk} = \left(\frac{MK}{MD - MA} \right) * \rho_{su} \quad (4.1)$$

4.3.3. Tane Boyutu Analizi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan Fe₂O₃ katkılı PMN-PT numunelerin kalsinasyon sonrası tane boyutu analizleri Malvern marka mastersizer 2000 model tane boyutu analizi cihazında lazer kırınım yöntemi kullanılarak ölçümleri yapılmıştır. Statik lazer ışığı analiz metodu olarak da adlandırılan lazer kırınım yöntemi ile tane boyutu analizi yönteminde parçacık boyutları, parçacıklar tarafından saçılıma uğrayan lazer ışığının yoğunluk dağılımlarını tespit ederek dolaylı olarak ölçülür. Bu yöntemde büyük tane boyutuna sahip parçacıklar ışığı küçük açılarla saçarken, görece daha küçük tane boyutlu parçacıklar ise ışığı daha geniş açılı saçılım desenleri oluştururlar. Statik lazerli ışık saçılımı (SLS), parçacıkların oluşturduğu dağınık ışık modelleri temelinde parçacık boyutu dağılımlarını hesaplayan dolaylı bir yöntemdir.

4.3.4. Minerolojik Analiz, Faz Oluşumları ve Mikroyapı Analizleri

Bu tez çalışması deneylerinde kullanılan hammadde tozlarının yarı kantitatif olarak element ve bileşik miktarlarının belirlenmesi amacıyla Philips PW 2404 model dalga boyu dağılımlı X-ışını Florans spektrometre (XRF) cihazı kullanılmıştır.

Sinterleme sonrası elde edilen seramik numunelerin faz yapısının incelenmesi amacıyla Panalytical X'Pert PRO MPD model X-ışını difraktometre (XRD) cihazında $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ arasında CuK α ($\lambda = 1.5405^\circ \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak faz taramaları gerçekleştirilmiştir.

Sinterlenen numunelerin morfolojik ve mikroyapı analizlerinin incelenmesi amacıyla Kemet marka çift taraflı lepleme cihazında yüzey paralelliği sağlanan numuneler, 800, 1000 ve 1200 gritlik SiC zımpara kullanılarak işlenmiş ve seramik numunelere uygun parlatma solüsyonu kullanılarak numune yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatılan seramik numuneler 1050°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile termal dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Termal dağlanan numunelerde FEI ESEM QUANTEE FEG 250 model emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikroyapı ve morfolojik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

4.3.5. Poisson Oranı, Elastisite Modülü ve Kesme Modülü Hesaplanması

Üretilen numunelerin poisson oranı, elastisite modülü ve kesme modülü hesaplarının yapılabilmesi amacıyla OLYMPUS marka 38DL-plus model ultrason cihaz kullanılmıştır. Sinterleme sonrası yüzey paralelliği sağlanan numunelerin yüzeylerine uygun jel solüsyonları ve uygun uçlar kullanılarak malzeme yüzeyine temas ettirilen uçlar sabit bir kalınlık değeri verdiğinde değerlerini ölçmek istediğimiz numunenin kalınlık değeri cihaza girilir ve sırasıyla v_t (transverse hız- enine hız) ve v_l (longitudinal- boylamsal hız) ölçümleri yapılmaktadır. Hız değerlerinin nasıl hesaplandığı Eşitlik (4.2)'de gösterilmiştir. Fakat cihaz sistemsel olarak hız değerlerini cm/s cinsinden sonuç olarak göstermektedir.

$$Hız = \frac{\text{Kalınlık}}{\frac{\text{Sinyal gidiş ve dönüş süresi}}{2}} \quad (4.2)$$

Poisson oranı (ν) hesabı için aşağıda bulunan Eşitlik (4.3) kullanılmıştır.

$$Poisson Oranı (\nu) = \frac{\left(1 - 2\left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)}{\left(2 - 2\left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)} \quad (4.3)$$

v_t : Enine Hız (cm/s)

v_l : Boyuna Hız (cm/s)

Elastisite modülü ve kesme modülü sırasıyla Eşitlik (4.4) ve Eşitlik (4.5) kullanılarak matematiksel hesapları yapılmıştır.

$$Elastisite Modülü (E) = \frac{v_l^2 \rho (1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} \quad (4.4)$$

ν : Poisson oranı

v_l : Boyuna Hız (cm/s)

ρ : Deneysel yoğunluk (g/cm³)

Yukarıda bulunan denklem sonucunda elastisite modülü birimi din/cm^2 olarak çıkmaktadır. Öncelikle psi cinsine çevirmek gerekmektedir. Daha sonrasında ise GPa cinsine çevirmek için gerekli kütle/ kuvvet sabiti kullanılmalıdır.

$$\text{Kesme Modülü} = \frac{d}{\text{Sinyal gidiş geliş mesafesi}/2} \quad (4.5)$$

d : Kalınlık (cm)

Kesme modülü için, enine hız değerinin karesini yoğunlukla çarparak kolaylıkla bulunabilir. Kesme modülü hesabında kullanılan Eşitlik (4.6)'da verilmiştir [Moore, 2007], [Krautkammer and 1990].

$$\text{Kesme Modülü} = v_t v_t \rho \quad (4.6)$$

v_t : Enine Hız (cm/s)

ρ : Deneysel yoğunluk (g/cm^3)

Yukarıda bulunan Eşitlik (4.6) sonucunda kesme modülü birimi din/cm^2 olarak bulunmaktadır. Öncelikle bulunan değeri PSI cinsine çevirmek gerekmektedir. Daha sonrasında ise GPa cinsine çevirmek için kütle/kuvvet dönüşüm sabiti kullanılmalıdır.

4.4. Elektriksel Ölçümler için Numune Hazırlama

Sinterlenen numuneler yüzey paralellikleri sağlanması amacıyla Kemet marka çift taraflı lepleme cihazında istenilen boyuta getirilene kadar lepleme işlemine tabi tutulmuştur. Leplenen numuneler ultrasonik temizleme cihazında temizleyici olarak aseton içeren beher kaplar içerisinde 10 dakika süreyle temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Lepleme sırasında kullanılan solüsyon temizliği tamamlandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler üzerine iletkenlik sağlanması amacıyla gümüş elektrot kaplama işlemi ince ve pürüzsüz olacak şekilde çift taraflı olarak gerçekleştirilmiştir. Gümüş kaplanan yüzeylerin kurutulması amacıyla 280°C sıcaklıkta her bir taraf kaplandığı zaman kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Alt ve üst yüzeylerin arasında oluşabilecek kısa devreleri engellemek amacıyla numune kenarlarında oluşan gümüş elektrot tabakalarının temizleme işlemi yapılmıştır. Numune yüzeylerine uygulanan gümüş pastanın iletken olabilmesi ve organik

bileşiklerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla 850°C sıcaklıkta 10 dakika süre kürleme işlemi uygulanmıştır.

Kürlenen numuneler silikon yağı içerisinde 120°C sıcaklıkta 15 dakika süre ile 2kV/mm elektrik alan altında kutuplanmıştır. Kutuplanan numunelerde gerçekleştirilen ölçümler, kutuplama işleminden 24 saat sonrasında yapılmıştır.

4.4.1. Elektriksel Karakterizasyon

Kutuplama işlemi gerçekleştirildikten 24 saat sonra APC International Ltd. YE2730A model d_{33} metre cihazı kullanılarak piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Cihaz sistemi üzerinden verilen değerler sonuç olarak kabul edilmiştir. Cihazda görülen değerlerin birimi pC/N'dir.

Agilent 4294A model empedans analizörü kullanılarak ölçülen empedans (Z), devre elemanının frekansa bağlı olarak direnç, kapasitans, indüktans bileşenlerinin etkisini içermektedir ve kompleks bir değer olarak ifade edilmektedir. Frekansa bağlı olarak değişmektedir. Empedans analizörü, devre elemanlarının empedansını ölçerek, frekansa bağlı olarak empedans spektrumu elde etmektedir. Cihaz yardımıyla ölçülen rezonans frekansı (f_r), direnç (Ω), antirezonans frekansı (f_a), seri kapasitans (C_s) ve paralel kapasitans (C_p) ölçümleri yapılmıştır. Rezonans frekansı, bir devre elemanının empedansının minimum olduğu frekansı ifade etmektedir. Bu noktada direnç değeri de ölçülmektedir. Rezonans frekansında ölçülen direnç değeri, enerji kayıplarının minimum olduğu noktayı göstermektedir. Anti-rezonans frekansı, bir devre elemanının empedansının maksimum olduğu frekansı ifade etmektedir. Seri kapasitans, ölçülen devre elemanının seri durumdaki kapasitif bileşenini, paralel kapasitans ise, ölçülen devre elemanının paralel durumdaki kapasitif bileşenini ifade etmektedir. Seri ve paralel kapasitans değerleri 1kHz frekansta yapılan ölçümler sonucu elde edilmektedir. Cihaz sisteminde gösterilen değerler sonuç olarak kabul edilmiştir.

Bu ölçümlere bağlı olarak mekanik kalite faktörü (Q_m), dielektrik katsayısı (K), elektromekanik bağlaşma katsayısı ya da kaplin sabiti (k_p) ve dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) değerleri gerekli matematiksel eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Dielektrik sabiti (K) değeri Eşitlik (4.7) yardımı ile hesaplanmıştır. Elektromekanik özellikler olan Q_m ve k_p sırasıyla Eşitlik (4.8) ve (4.9) kullanılarak elde edilmiştir.

$$K = \frac{C \cdot d}{\epsilon_{0,A}} \quad (4.7)$$

Dielektrik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki C; Numunenin paralel iki yüzü arasındaki kapasitans değeri (F), d; numune kalınlığı (mm), ϵ_0 ; vakumun geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), A; numune yüzey alanı (mm²) değerlerini ifade etmektedir.

$$Qm = \frac{f_a^2}{2 \cdot \pi \cdot C \cdot Z \cdot f_r \cdot (f_a^2 - f_r^2)} \quad (4.8)$$

Mekanik kalite faktörü hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki f_a ; antirezonsans frekansı (kHz), C; numunenin paralel iki yüzü arasındaki kapasitans değeri (F), f_r ; rezonsans frekansı (kHz) değerlerini ifade etmektedir.

$$kp = \sqrt{((2.51 \cdot \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)) - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)^2)} \quad (4.9)$$

Elektromekanik bağlaşma katsayısı hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki f_a ; antirezonsans frekansı (kHz), f_r ; rezonsans frekansı (kHz) değerlerini ifade etmektedir.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Materyal ve metot kısmında bahsedilen katı hal oksitleri kullanılarak sentezlenen çok kristalli (1-x)PMN-(x)PT seramik tozlarının $x=0,32, 0,33, 0,34$ ve $0,35$ olacak şekilde üretim yöntemleri ve seçilen üretim yöntemine göre (1-x)PMN-(x)PT-%ağ.(y)Fe₂O₃ katkılı seramik tozlarının $y=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ ve 1 olacak şekilde üretilen numunelerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

5.1. Hammadde Karakterizasyonu

Katı hal oksit yöntemi ile toz sentezi sırasında kullanılan hammaddeler Pb₃O₄, MgO, Nb₂O₅, TiO₂ ve Fe₂O₃ oksit tozlarının elementel ve mineralojik içerikleri XRF ve XRD cihazları kullanılarak belirlenmiştir.

5.1.1. XRF Analizi

İnceleme sonucunda Pb₃O₄ tozunun ağ. %99,889, MgO tozunun ağ. %98,067, Nb₂O₅ tozunun ağ. %99,686, TiO₂ tozunun ağ.%99,129 ve Fe₂O₃ tozunun ağ.%99,639 saflığa sahip olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.1’de bu tez çalışmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal içerikleri verilmiştir.

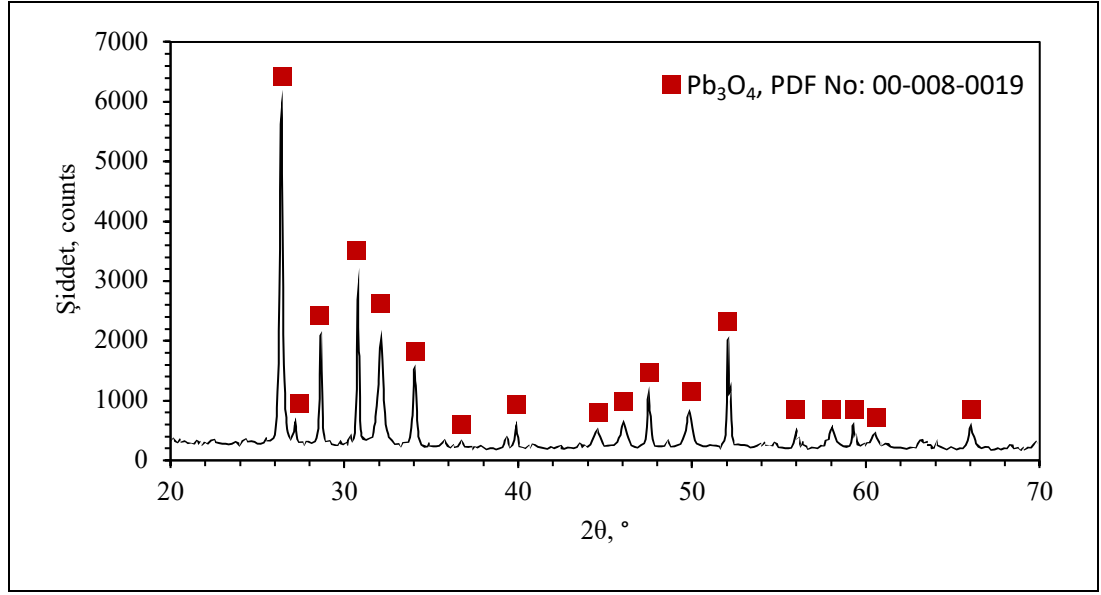
Tablo 5.1: PMN-PT seramik numunelerinin üretiminde kullanılan hammaddelerin (XRF) X-ışınları floresan spektrometri sonuçları.

Hammadde Ağ. %Konsantrasyon	Pb ₃ O ₄	MgO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Pb ₃ O ₄	99,889	–	–	–	–
MgO	–	98,067	–	–	–
Nb ₂ O ₅	–	–	99,686	–	–
TiO ₂	–	–	–	99,129	–
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	99,639
Mg	0,056	-	–	–	0,013
Nb	–	–	-	0,013	–
Ti	–	–	0,520	-	–
Fe	–	0,023	0,140	0,014	-
Na	–	0,324	–	–	–
Si	0,008	0,120	0,010	0,017	0,015
S	–	0,031	–	0,021	0,072
Cl	–	0,031	–	–	–
Ca	–	0,707	–	–	0,030
Ni	–	0,084	–	–	–
Zr	–	0,003	–	0,021	–
Al	–	–	0,004	–	0,011
Sb	–	–	0,150	0,024	–
Sr	–	–	–	0,034	–
P	–	–	–	0,152	–
K	–	–	–	0,249	–
Mn	–	–	–	–	0,050

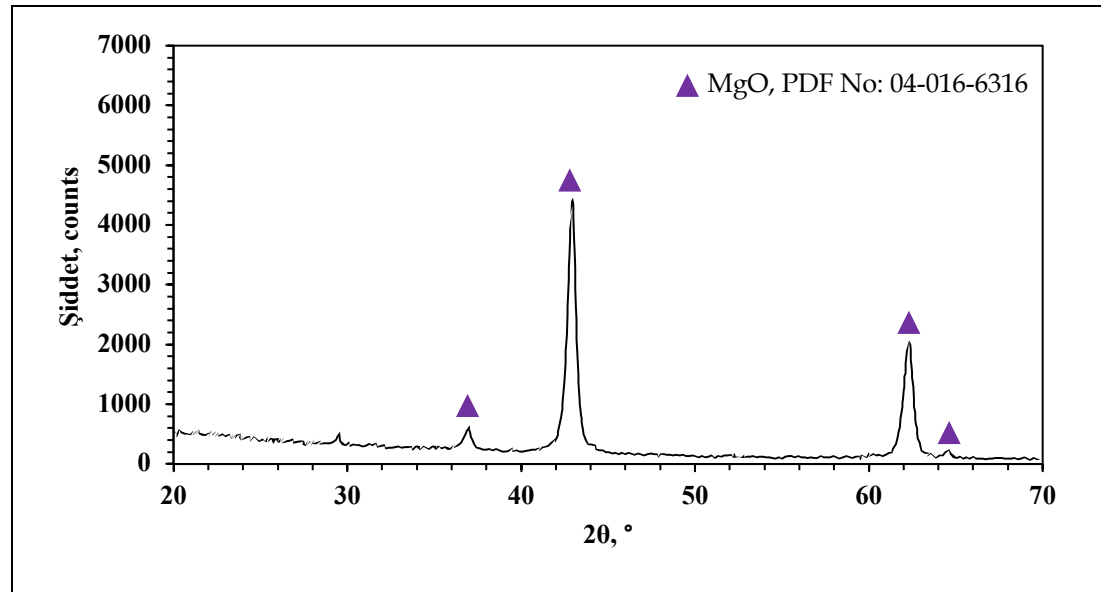
5.1.2. XRD Analizi

Panalytical X'Pert PRO MPD model X-Işını difraktrometre cihazında $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ arasında CuK_α ($\lambda = 1.5405^\circ \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak faz taramaları gerçekleştirilmiştir.

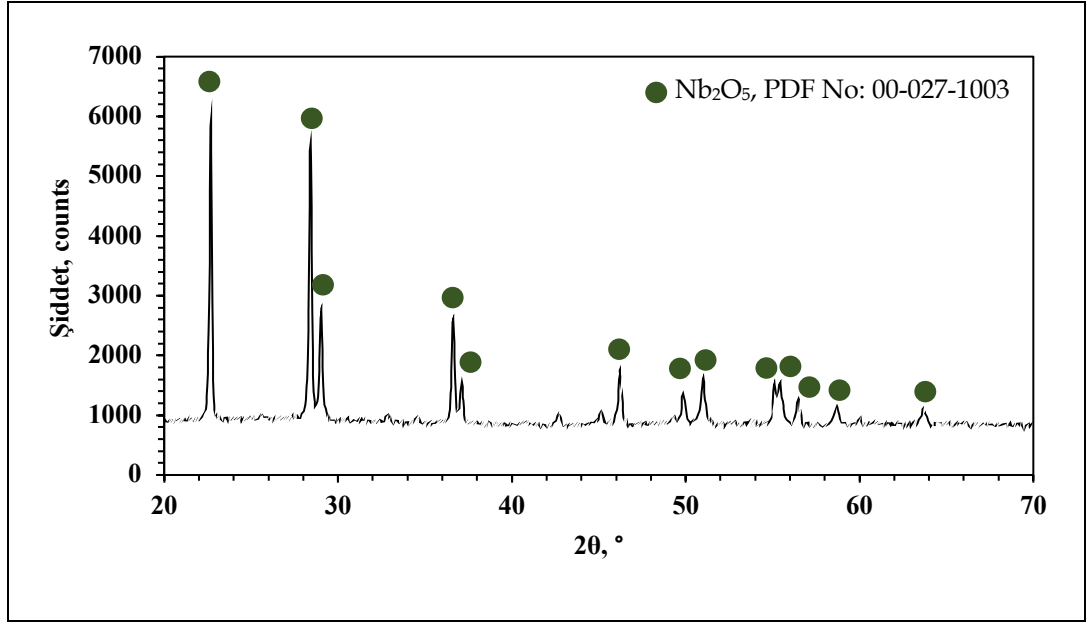
Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5'te PMN-PT katı çözelti numuneleri hazırlanırken hammadde olarak kullanılan sırasıyla Pb_3O_4 , MgO , Nb_2O_5 , TiO_2 ve Fe_2O_3 oksitli bileşik tozlarının X-ışınları kırınım deseni grafiği gösterilmiştir.



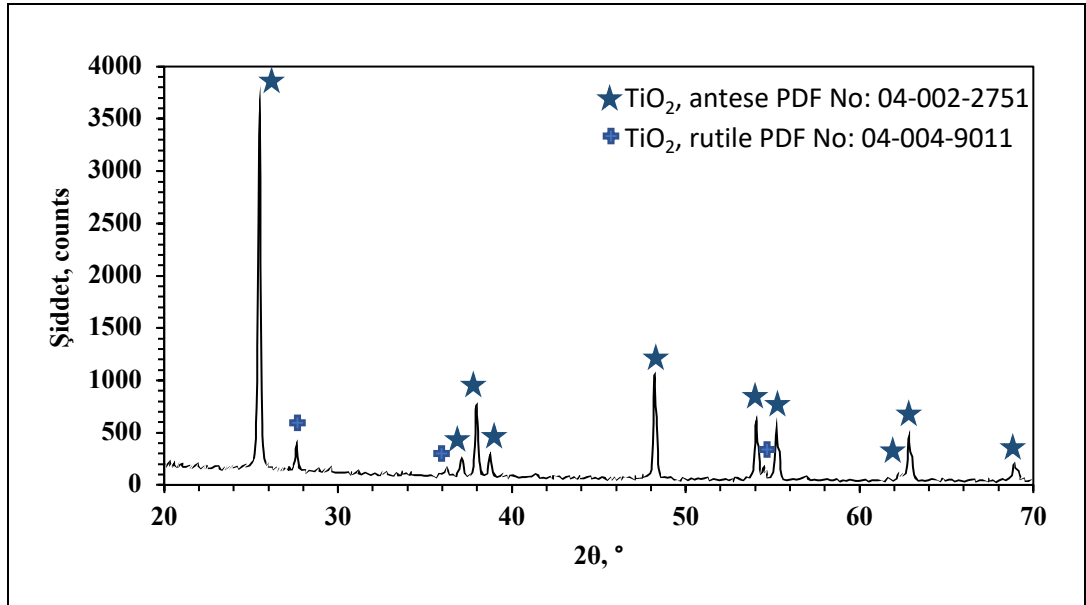
Şekil 5.1: Hammadde olarak kullanılan Pb_3O_4 tozuna ait X ışınımı kırınım grafiği.



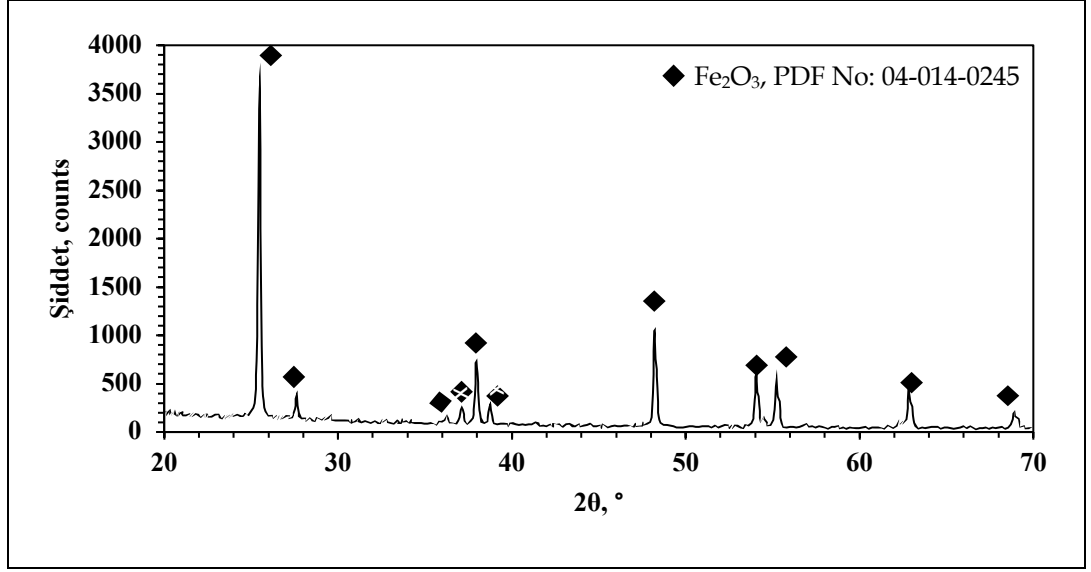
Şekil 5.2: Hammadde olarak kullanılan MgO tozuna ait X ışınımı kırınım grafiği.



Şekil 5.3: Hammadde olarak kullanılan Nb₂O₅ tozuna ait X ışınımı kırınım grafiği.



Şekil 5.4: Hammadde olarak kullanılan TiO₂ tozuna ait X ışınımı kırınım grafiği.



Şekil 5.5: Hammadde olarak kullanılan Fe_2O_3 tozuna ait X ışınımı kırınım grafiği.

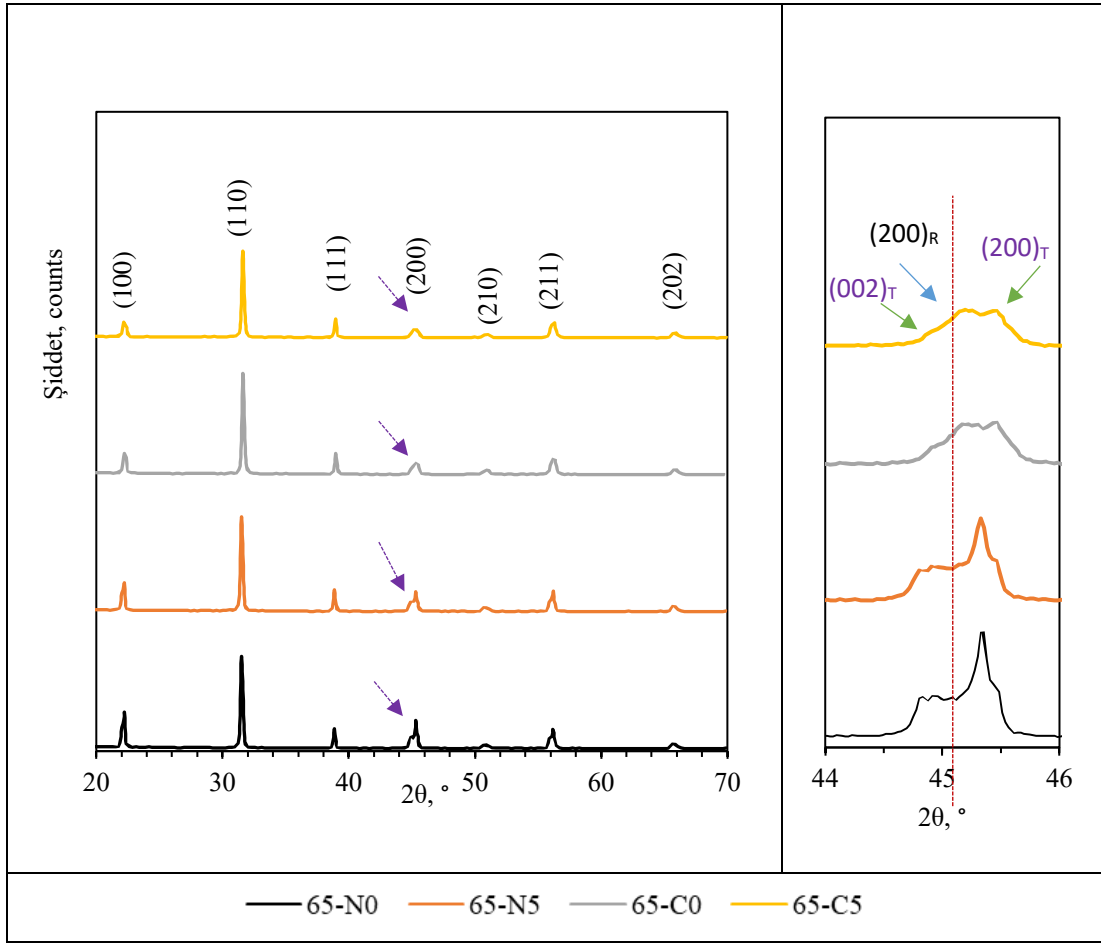
XRF sonucuna göre hammaddelerin yüksek saflık değerlerine sahip olduğu, XRD sonuçlarına göre ise Pb kaynağı olarak kullanılan hammaddenin tetragonal kristal yapısına sahip Pb_3O_4 (JPDS No: 00-008-0019) formunda olduğu, Ti kaynağı olarak kullanılan hammaddenin yüksek oranda tetragonal kristal yapısına sahip anatase (TiO_2 , JPDS No: 04-002-2751) ve düşük oranda tetragonal kristal yapısına sahip rutile (TiO_2 , JPDS No: 04-004-9011) formlarının karışımından oluştuğu, Mg kaynağı olarak kullanılan hammaddenin kübik yapıya sahip MgO (JPDS No: 04-016-6316) formunda olduğu, Nb kaynağı olarak kullanılan hammaddenin ortorombik yapıya sahip Nb_2O_5 (JPDS No: 00-027-1003) formunda olduğu ve Fe kaynağı olarak kullanılan hammaddenin hegzagonal yapıya sahip Fe_2O_3 (JPDS No: 01-079-0007) formunda olduğu görülmüştür. XRF analizinde belirlenen safsızlıkların ikincil faz oluşumu göstermediği XRD analiziyle belirlenmiştir. Tez kapsamında tüm deneysel çalışmalar aynı hammaddeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. Üretim Yöntemine Göre PMN-PT Numunelerinin Karakterizasyonu

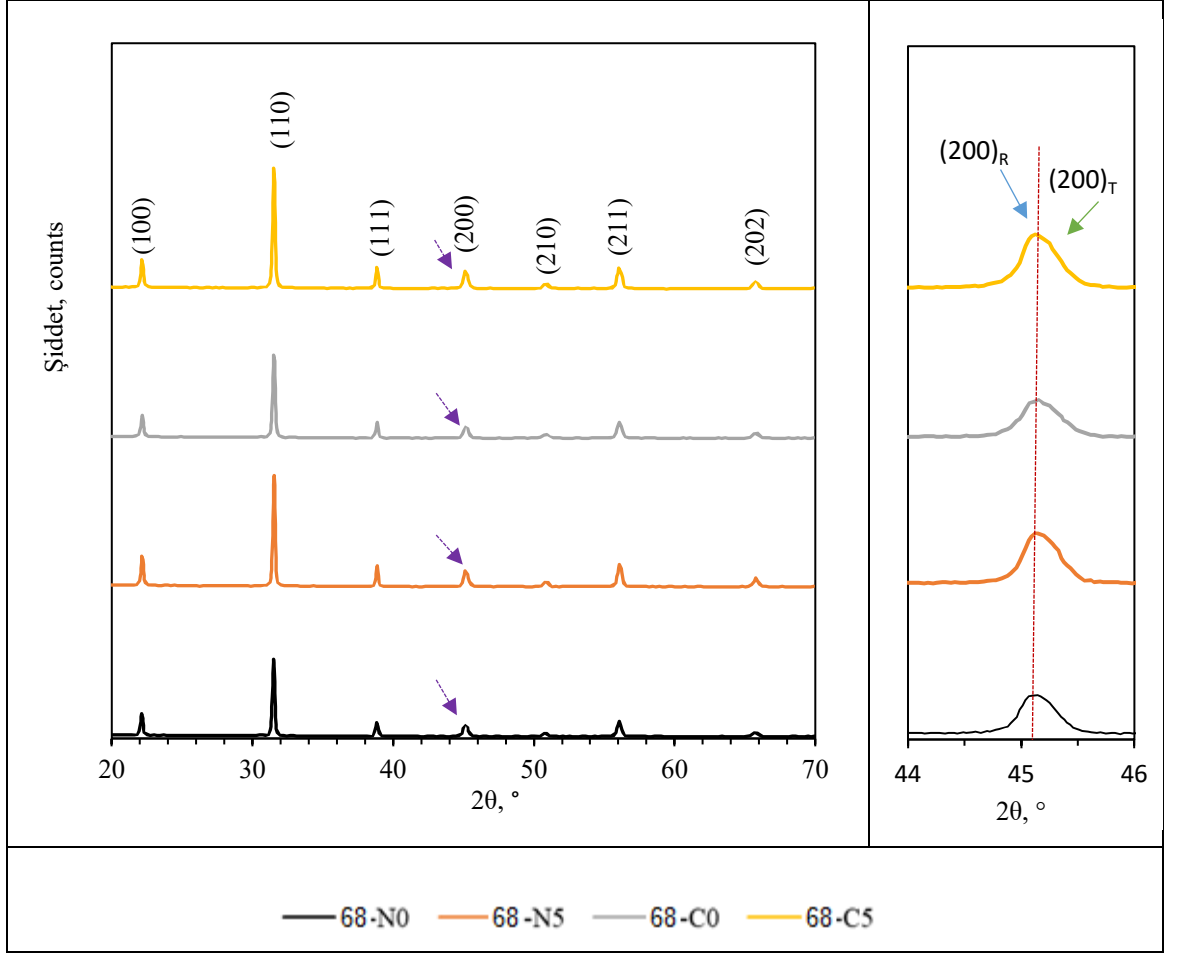
5.2.1. XRD Analizleri

65PMN-35PT ve 68PMN-32PT kompozisyonlarına ait i) geleneksel (normal), ii) normal ve fazladan eklenen ağ. %5 MgO , iii) kolumbit ve iv) kolumbit fazladan eklenen ağ. %5 MgO olmak üzere dört farklı üretim yöntemi kullanılarak hazırlanan

toz karışımlarından sinterleme sonrası X-ışınları kırınım grafikleri Şekil 5.6 ve 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.6: 65PMNPT matrisinde farklı üretim yöntemleri kullanılarak hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.



Şekil 5.7: 68PMNPT matrisinde farklı üretim yöntemleri kullanılarak hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.

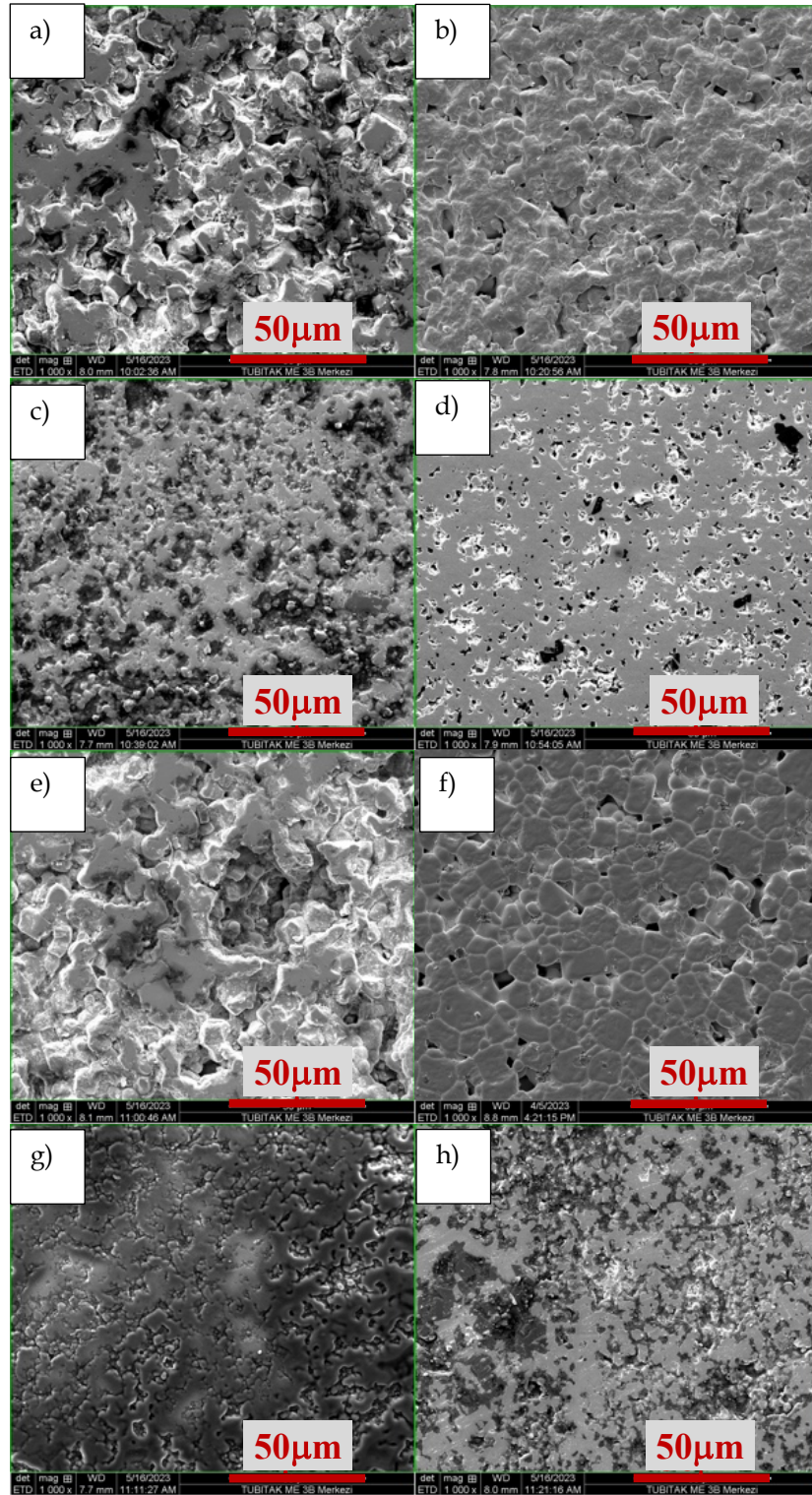
Deneyisel çalışmalarda geliştirilen matris yapıları, daha yüksek piezoelektrik özellikler elde edebilmek amacıyla morfortropik faz bölgesi içerisinde kalacak şekilde seçilmiş olsa da başlangıç malzemelerindeki safsızlıkların bu bölgenin kaymasına ve/veya genişlemesine/daralmasına neden olabildiği bilinmektedir. $2\theta = 44-46^\circ$ arasında bulunan $44,90^\circ$ 'deki pik tetragonal kristal yapısına ait (002) düzlemine, $45,40^\circ$ 'deki pik tetragonal kristal yapısına ait (200) düzlemine, $45,15^\circ$ 'deki pik ise rombohedral kristal yapısına ait (200) düzlemine aittir. Şekil 5.6'daki 65PMNPT matris yapısına ait X-ışını difraktogram paternleri incelendiğinde, C0 ve C5 teknikleriyle üretilen piezoseramiklerde her iki pikin de yaklaşık eşit şiddetlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, her iki kristal yapının da yaklaşık olarak eşit oranla mevcut olduğu anlamına gelmektedir. N0 ve N5 üretim tekniklerinde ise, tetragonal kristal yapısına ait $45,40^\circ$ 'deki pikin şiddetlendiği, yani numunenin yüksek oranda tetragonal kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.7'deki 68PMNPT matris yapısına ait X-ışını difraktogram paternleri incelendiğinde ise, tüm üretim tekniklerinde tetragonal yapının azaldığı ve rombohedral kristal yapının tetragonal yapıya göre yüzdesel olarak artışı görülmektedir.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'deki X-ışını difraktogram paternleri karşılaştırıldığında, matris içerisindeki PMN oranı ağırlık %65 olduğunda ($x=0,35$) üretim tekniğinin nihai ürünün kristal yapısını etkilediği, bu oran ağırlık %68'e çıktığında ise ($x=0,32$) üretim tekniğinin kristal yapı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç, Şekil 2.7'deki PMN-PT katı çözelti sistemine ait faz diyagramı ile birlikte yorumlandığında, PMN oranının artması, içerisinde bulunduğumuz bölgenin morfolitik faz bölgesinin rombohedral sınırına yaklaştığı sonucuya uyumludur. Yüksek PMN oranlarında ($x=0,32$) üretim tekniğinin kristal yapıyı değiştirebilecek etkiye sahip olmadığı, düşük PMN oranlarında ise ($x=0,35$) morfolitik faz bölgesinin tetragonal sınırına yaklaşımla birlikte, üretim tekniğinin kristal yapının tetragonallığa kaymasına neden olduğu görülmüştür.

5.2.2. Mikroyapı Analizleri

Hazırlanan numunelerin yüzey paralellikleri sağlandıktan sonra uygun zımpara boyutları ve parlatma solüsyonları uygulanarak yüzeyleri parlatılmıştır. Ardından yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla sinterleme sıcaklığının 100-150°C altında ve sinterleme süresinden daha kısa sürelerde termal dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada termal dağlama çalışması 1050°C ve 30 dakika süre ile uygulanmıştır. Termal dağlama uygulanan numunelerde SEM kullanılarak mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen morfolojik görüntüler Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8: 50µm skalada , (1-x)PMN-(x)PT –Üretim Yöntemi, seramik numunelerinin SEM görüntüleri, x=0,35 için a) N0, b) N5, c) C0, d) C5; x=0,32 için e) N0, f) N5, g) C0, h) C5

Mikroyapı görüntüleri numunenin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri hakkında fikir vermektedir. Tane boyutu ne kadar küçük olursa, domain boyutu da o

kadar küçük olmakta ve bunun fonksiyonu olarak domain sınırı sayısı artmaktadır [Hoffman, et al., 2001]. Domain sınırları domain hareketini engelleyen bir parametre olduğundan, tane boyutunun küçük olması domain hareketini zorlaştırmakta ve böylece mekanik kalite faktörünün artmasına ve kayıp tanjant değerinin düşmesine neden olmaktadır.

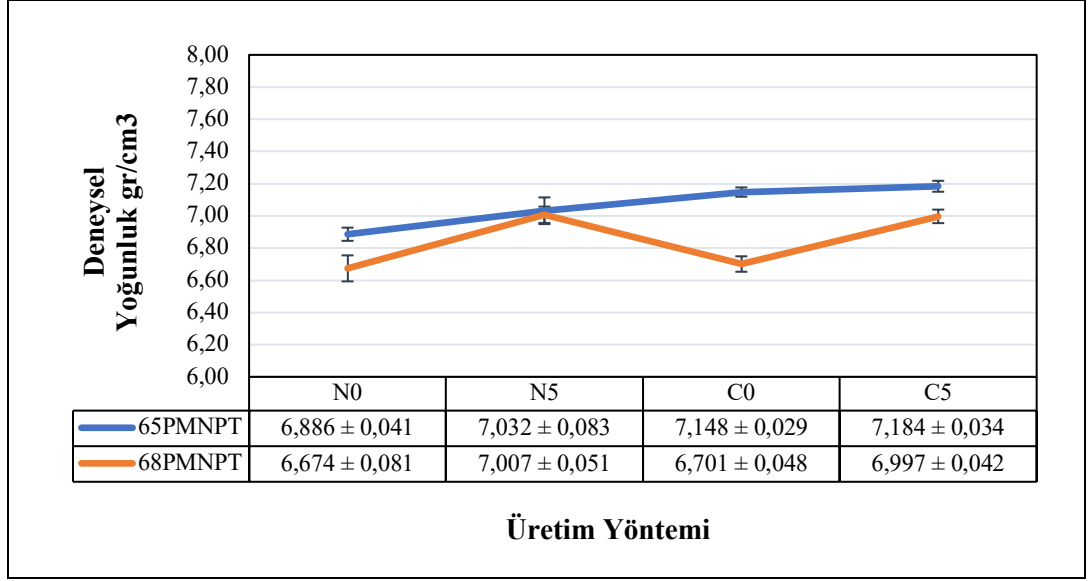
65PMN-35PT ($x=35$ için) matrisine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.8 a-d), normal ve kolumbit tekniğinden bağımsız olarak, stokiyometrik orana fazladan ağırlık %5 MgO ilavesinin (Şekil 5.8 b ve d) gözenekliliği önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Tüm üretim teknikleri kıyaslandığında ise, N0, C0 ve C5 teknikleriyle üretilen numunelerde amorf faz varlığı görülmekte olup, minimum amorf faz oranının, belirgin tane yapısının ve göreceli olarak daha düşük gözenek oranının N5 tekniğiyle üretilen numunelerde gözlemlendiği anlaşılmıştır.

Şekil 5.8 e-h'de verilen 68PMN-35PT ($x=32$ için) matrisine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, N5 tekniğiyle üretilen numunelerde $x=35$ 'tekine benzer şekilde tane yapısı daha belirgin hale gelmiş, tane sınırları görünür olmuştur. Amorf içerik davranışı da $x=35$ matrisine benzer şekilde N0, C0 ve C5 üretim tekniklerinde göreceli olarak daha yüksek oranda görülmüştür.

Şekil 5.8 b ve f'de N5 üretim tekniğinin artan PMN oranına bağlı mikroyapısal değişimleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlar; PMN oranındaki artışın tane boyutunu arttırdığını göstermektedir.

5.2.3. Yoğunluk Ölçümleri

65PMNPT ve 68PMNPT iki farklı matris yapısında N, N5, C ve C5 yöntemleri uygulanarak üretilen 65PMN-35PT ve 68PMN-32PT numunelerinin yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemine göre yapılmıştır. Şekil 5.9'da elde edilen deneysel yoğunluk değerleri verilmiştir.

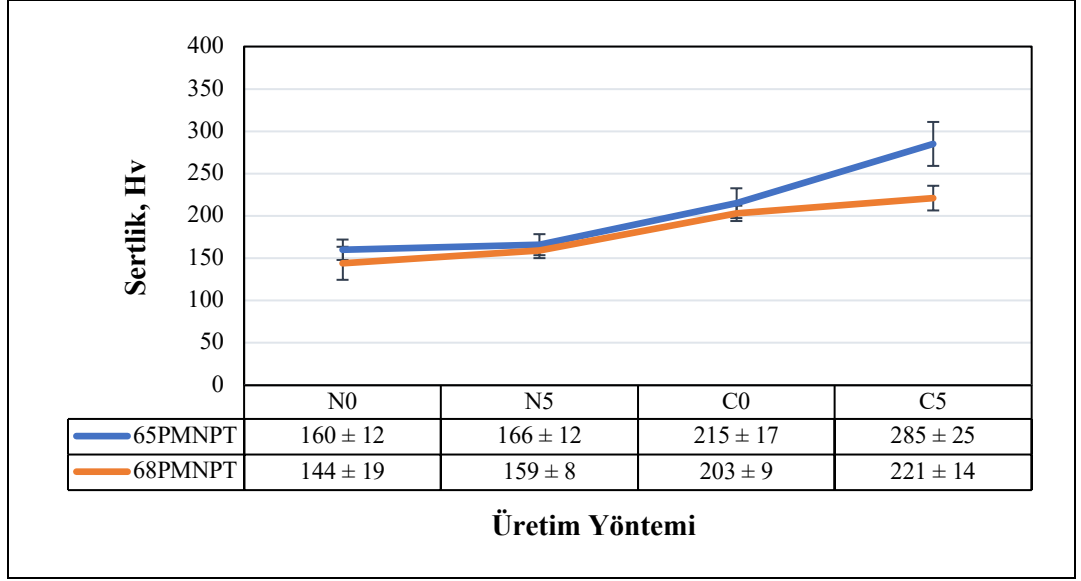


Şekil 5.9: 65PMNPT ve 68PMNPT matrisleri üretim yöntemi ve deneysel yoğunluk arasındaki ilişki.

Şekil 5.9 incelendiğinde matris yapısından bağımsız olarak fazladan ağ. %5 MgO ilavesinin yoğunluk değerini arttırdığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, mikroyapı görüntülerinden elde edilen, fazladan ağ.%5 MgO ilavesi durumunda gözenekliliğin azalması sonucu ile uyumludur. Matris yapıları kendi içlerinde kıyaslandığında ise PMN oranının düşük olduğu durumlarda ($x=35$) tüm üretim tekniklerinde daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç, PMN oranındaki artışın yoğunlaşmayı azaltıcı etki gösterdiği anlamına gelmektedir. X-ışını difraktogram paternleriyle birlikte yorumlandığında, PMN oranındaki azalışın tetragonal kristal yapısının baskın hale gelmesiyle ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir. Yapılan çalışmada en yüksek yoğunluk değerine kolumbit yöntemiyle üretilen ve fazladan ağ. %5 MgO içeren numunede 7,184 g/cm³ olarak ulaşılmıştır.

5.2.4. Sertlik Analizleri

65PMNPT ve 68PMNPT iki farklı matris yapısında N, N5, C ve C5 teknikleri kullanılarak üretilen numunelerin sertlik ölçümleri 1 kg yük altında 7 saniye boyunca yük uygulanması sonucu vickers sertlik yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 5.10'da verilmiştir.

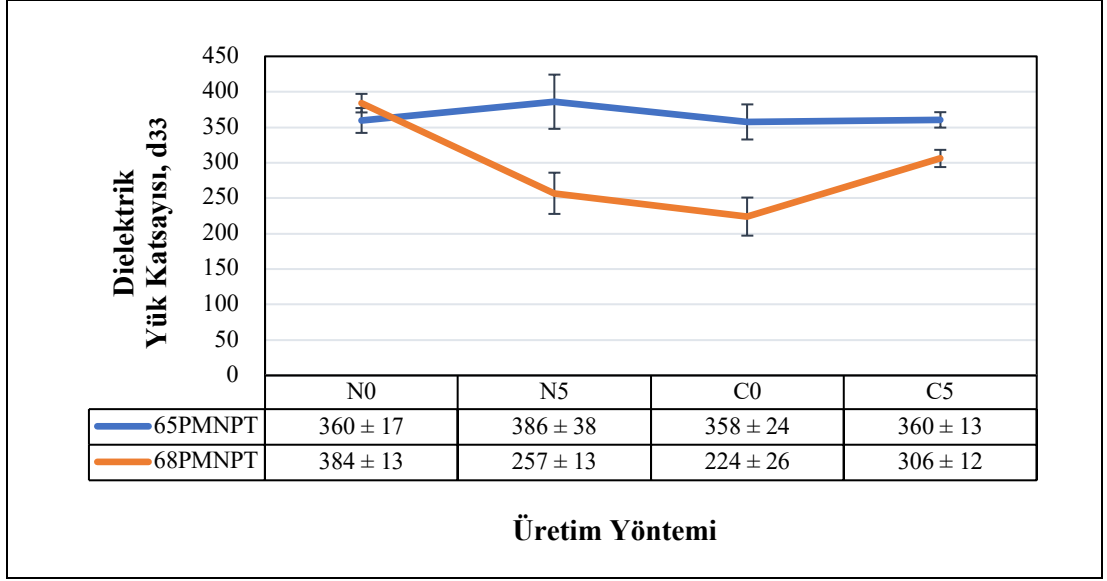


Şekil 5.10: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve sertlik değişimi arasındaki ilişki.

Şekil 5.10 incelendiğinde, matris tipi ve üretim tekniğinden bağımsız olarak fazladan ilave edilen ağ. %5 MgO'nun sertlik değerini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca; PMN oranının azalması da (x=35) sertlik değerinde artışa neden olmuştur. Her iki sonuç da yoğunluk değerlerinden elde edilen sonuçlar ile benzer eğilim göstermiştir. Artan yoğunluk durumlarında sertlik değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.

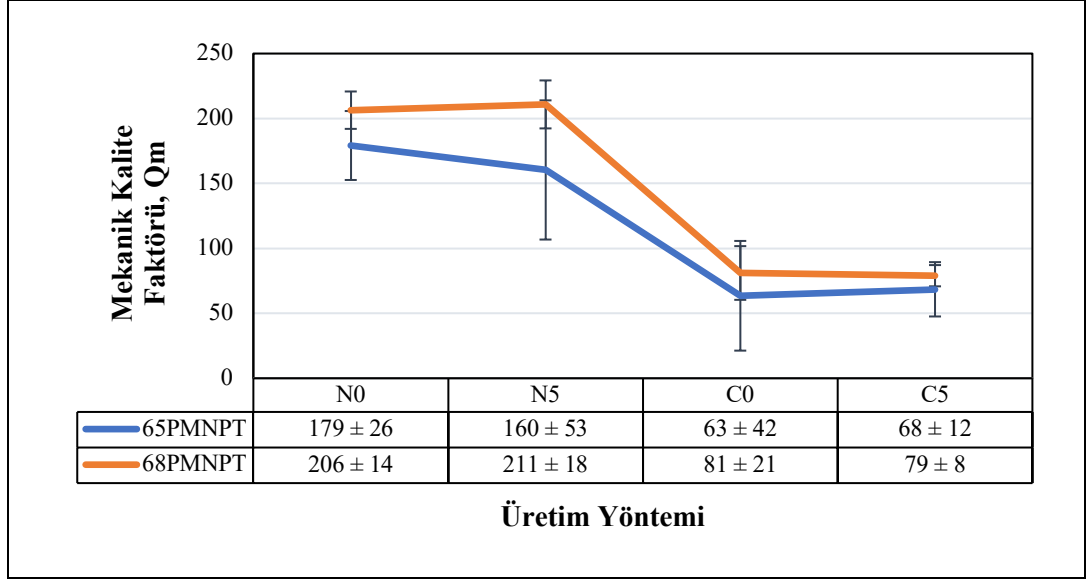
5.2.5. Elektriksel Karakterizasyon

Üretim yöntemlerine göre hazırlanan numunelerin elektriksel karakterizasyonları ve açıklamaları piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik sabiti ve kayıp faktörü gibi ölçümleri ve hesaplamaları yapılarak incelenmiştir. Ölçümler 120°C sıcaklıkta silikon yağ banyosu içerisinde 15 dakika süre ve 2kV/mm elektrik alan uygulanarak kutuplama prosesinden 24 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11'de dielektrik yük katsayısı ile üretim yöntemi arasındaki ilişki verilmiştir.



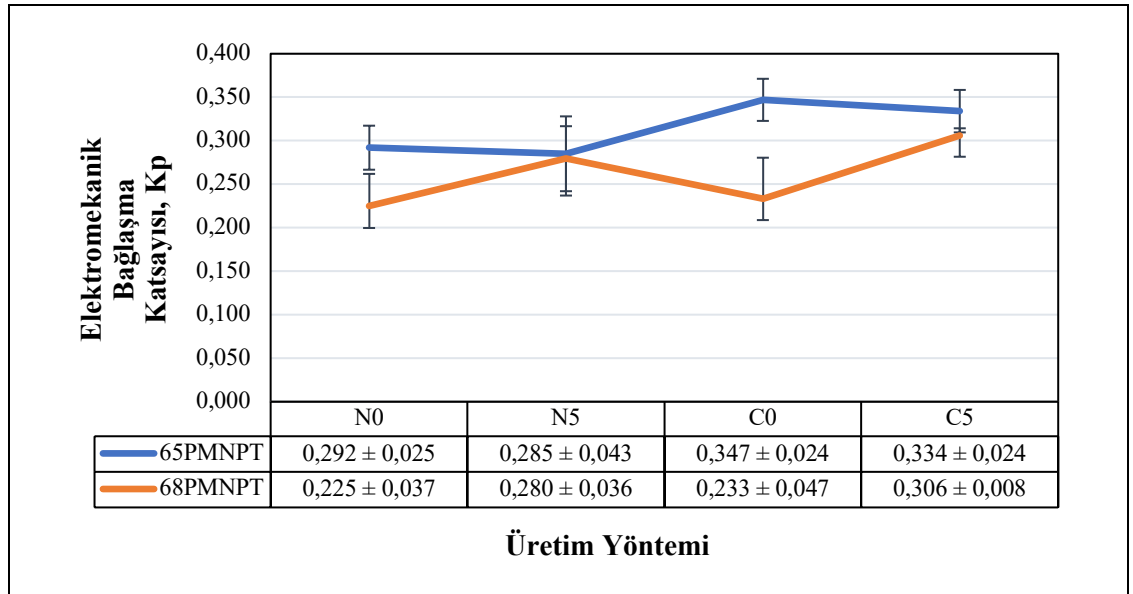
Şekil 5.11: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve piezoelektrik yük katsayısı arasındaki ilişki.

Şekil 5.11’de görüleceği üzere, matris yapısına ve üretim yöntemine bağlı olarak fazladan ağırlıkça %5 MgO ilavesi farklı sonuçlar doğurmuştur. Normal üretim tekniğinde düşük PMN oranında ($x=35$) MgO katkısının piezoelektrik yük katsayısını arttırdığı görülürken, PMN oranının artması ile birlikte ($x=32$) MgO katkısının piezoelektrik yük katsayısını düşürdüğü belirlenmiştir. Kolumbit üretim tekniğinde ise fazladan MgO ilavesi matris yapısından bağımsız olarak piezoelektrik yük katsayısını arttırmıştır. Artış oranlarına bakıldığında ise, kolumbit tekniğinde en fazla artış, PMN oranının yüksek olduğu matris yapısında MgO ilavesiyle sağlanırken, normal üretim tekniğinde ise en fazla artış oranı PMN oranının düşük olduğu ($x=35$) matris yapısında MgO ilavesiyle sağlanmıştır. Matris yapıları özelinde değerlendirildiğinde ise, PMN oranının artışının piezoelektrik yük katsayısını düşürdüğü görülmektedir. Bu sonuç, Qian ve arkadaşlarının kısmi oksalat yöntemi kullanılarak hazırladıkları 64PMNPT ve 69PMNPT numunelerinde piezoelektrik yük katsayılarını sırasıyla 382 ve 337 pC/N olarak ölçmüş olmaları sonucuyla uyumludur. Bu durum, X-ışını difraktogram paterninde de görülen artan PMN oranında rombohedral kristal yapının varlığındaki artış ile açıklanabilir.



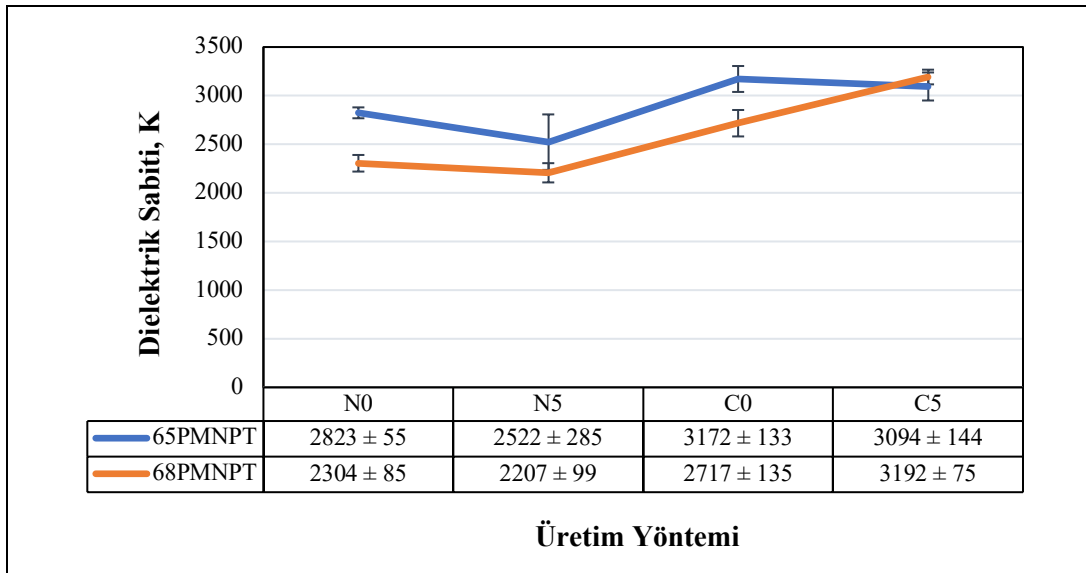
Şekil 5.12: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve mekanik kalite faktörü arasındaki ilişki.

Şekil 5.12’de 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemlerine göre mekanik kalite faktörü değerleri gösterilmiştir. Normal yöntem dışında, kolumbit yöntemi ile hazırlanan numunelerde mekanik kalite faktöründe iki farklı matris yapısında düşüş açıkça görülmektedir. Mekanik kalite faktörü özelinde MgO ilavesinin etkisinin nispeten az olduğu söylenebilir.



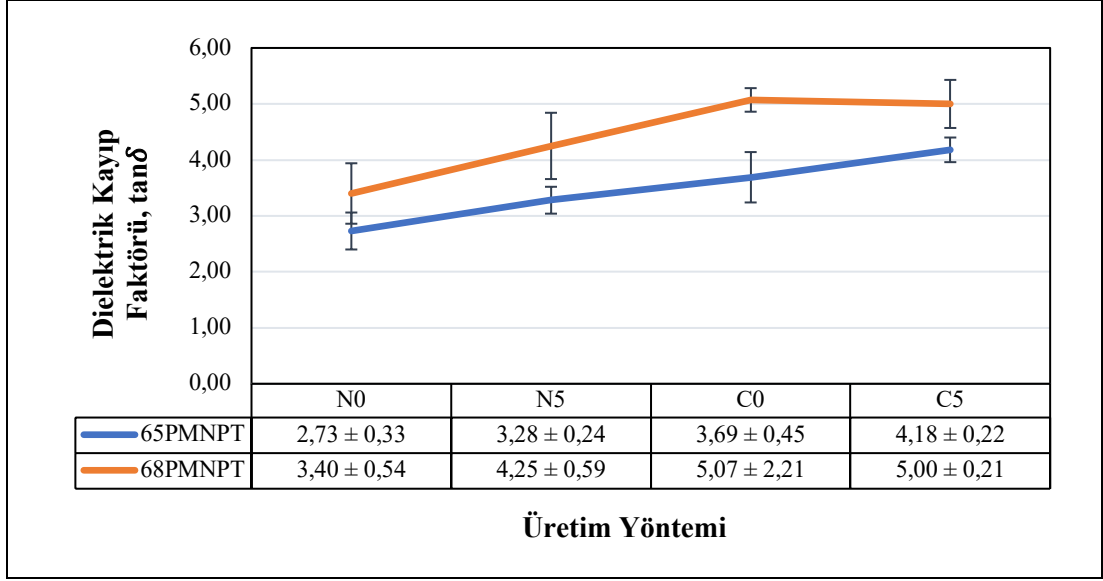
Şekil 5.13: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve elektromekanik bağlaşma katsayısı arasındaki ilişki.

Şekil 5.13'te 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemlerine göre elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri gösterilmiştir. Bu grafikte görüldüğü gibi ağ. %5 MgO ilave edilen numunelerde normal ve kolumbit üretim yöntemlerinde matris yapılarına göre farklılıklar göstermiştir. 65PMNPT matrisinde her iki yöntem sonucunda ağ. %5 MgO ilave edilmesi ile birlikte bir miktar düşüş gözlemlenirken, 68PMNPT normal yöntemde ağ. %5 MgO ilavesiyle birlikte elektromekanik bağlaşma katsayısında yaklaşık %19 artış, kolumbit yönteminde fazladan ağ. %5 MgO kullanılması sonucunda üretilen numunelerde ise yaklaşık %31 artış gözlemlenmiştir. Qian ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada öncül kolumbit tozu kullanılarak hazırlanmış numuneler sonucunda sırasıyla, 64PMNPT, 67PMNPT ve 69PMNPT matrisli yapılarda 0,440; 0,565 ve 0,472 değerlerinin bulunduğu gösterilmiştir [Qian et al., 2013].



Şekil 5.14: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve dielektrik sabiti arasındaki ilişki.

Şekil 5.14'te 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemlerine göre dielektrik sabiti değerleri gösterilmiştir. Bu grafikte normal üretim yönteminde dielektrik sabiti değerlerinde düşüş gözlemlenirken, 68 PMNPT matrisinde fazladan ağ. %5 MgO ilavesinde artış olduğu görülmüştür. Numune kalınlık ve çap değerleri eşit olduğu bilindiğinden dielektrik sabitinin hesaplanmasında kullanılan kapasitans değerinin burada önemli rol oynadığı değerlendirilmektedir.



Şekil 5.15: 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemi ve kayıp faktörü arasındaki ilişki.

Şekil 5.15’te 65PMNPT ve 68PMNPT üretim yöntemlerine göre elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri gösterilmiştir. Normal üretim yöntemlerinde fazladan ağ. %5 MgO ilavesi ile birlikte kayıp faktörü değerinde artış olduğu belirlenmiştir. 68PMNPT matrisinde kolumbit üretim yöntemi kullanıldığında ise ağ. %5 MgO ilavesiyle üretilen seramik numunelerde kayıp faktöründe bir miktar düşüş gözlenmektedir.

Üretim yöntemleri açısından yapılan mineralojik, morfolojik ve elektriksel karakterizasyon ölçüm, matematiksel hesaplamalar ve analizler sonucunda ‘normal ve fazladan ağ. %5 MgO’ yöntemi uygulanarak MFS sınırı bölgesinde yer alan matrislerde 6 farklı oranda demir (Fe_2O_3) elementi etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de görüldüğü gibi normal üretim yöntemi hariç diğer yöntemlerde XRD analizlerine göre istenmeyen ikincil fazların oluşumunun engellendiği görülmüştür. Yapılan diğer analizler ve değerlendirmeler sonucunda, istenmeyen fazların oluşumun engellenebilmesi, kolay üretim prosesi ve maliyet endeksli olarak normal ve fazladan ağ. %5 MgO kullanılan yöntem üzerinden PMN-PT-(y) Fe_2O_3 , y= 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 oranlarında eklenerek değerlendirmeler yapılması öngörülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda, Tablo 5.2’de 65PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde elde edilen numunelerde piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve deneysel yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 5.2: 65PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde elde edilen piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve deneysel yoğunluk değerleri.

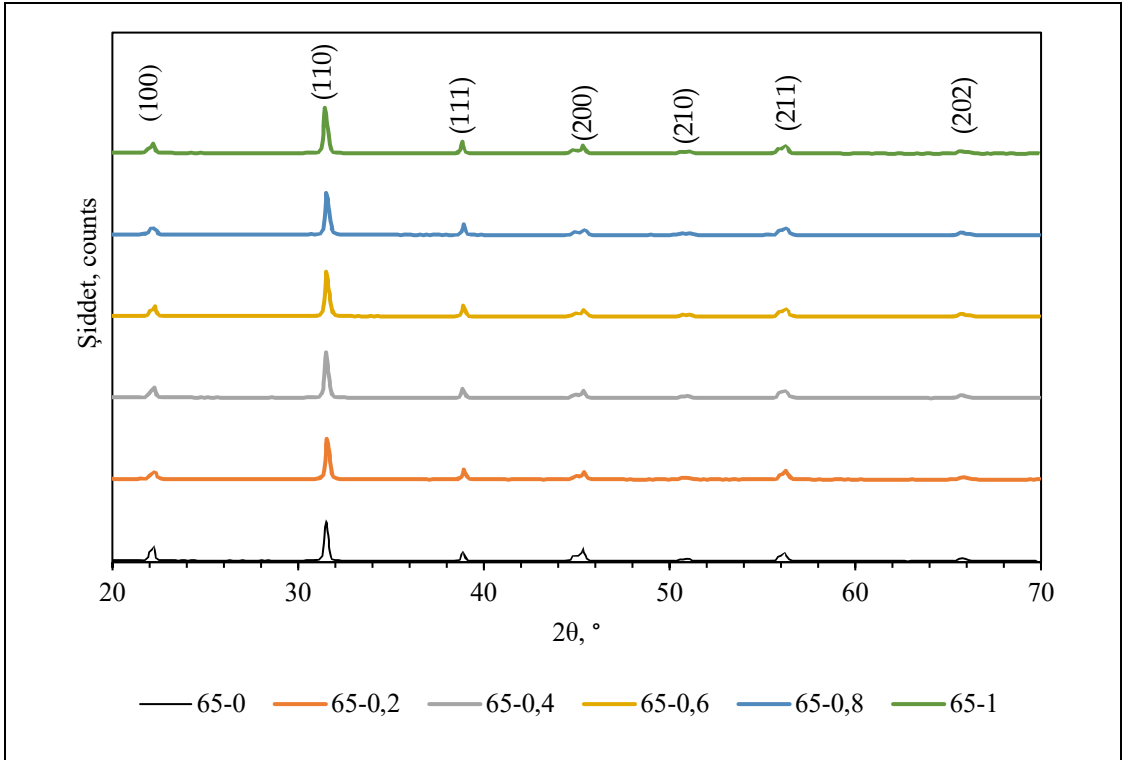
Matris	Üretim yöntemi	Piezoelektrik Yük Katsayısı, d_{33}	Mekanik Kalite Faktörü, Q_m	Dielektrik Sabiti, K	Elektro-mekanik Bağlaşma Katsayısı, k_p	Dielektrik kayıp faktörü, $\tan\delta$	Sertlik, Hv	Deneysel Yoğunluk, gr/cm^3
65PMNPT	Normal	360 ± 17	179 ± 26	2823 ± 55	$0,292 \pm 0,025$	$2,73 \pm 0,33$	160 ± 12	$6,886 \pm 0,041$
65PMNPT	Normal + ağ. %5MgO	386 ± 38	160 ± 53	2522 ± 285	$0,285 \pm 0,043$	$3,28 \pm 0,24$	166 ± 12	$7,032 \pm 0,083$
65PMNPT	Kolumbit	358 ± 24	63 ± 42	3172 ± 133	$0,347 \pm 0,024$	$3,69 \pm 0,45$	215 ± 17	$7,148 \pm 0,029$
65PMNPT	Kolumbit + ağ. %5MgO	360 ± 11	68 ± 21	3094 ± 144	$0,334 \pm 0,024$	$4,18 \pm 0,22$	285 ± 25	$7,184 \pm 0,034$
68PMNPT	Normal	384 ± 13	206 ± 14	2304 ± 85	$0,225 \pm 0,037$	$3,40 \pm 0,54$	144 ± 19	$6,674 \pm 0,081$
68PMNPT	Normal + ağ. %5MgO	257 ± 29	211 ± 18	2207 ± 99	$0,280 \pm 0,036$	$4,25 \pm 0,59$	159 ± 8	$7,007 \pm 0,051$
68PMNPT	Kolumbit	224 ± 26	81 ± 20	2717 ± 135	$0,233 \pm 0,047$	$5,07 \pm 0,21$	203 ± 9	$6,701 \pm 0,048$
68PMNPT	Kolumbit + ağ. %5MgO	306 ± 12	79 ± 8	3192 ± 75	$0,306 \pm 0,008$	$5,00 \pm 0,42$	221 ± 14	$6,997 \pm 0,042$

5.3. Fe-Katkılı PMN-PT Numunelerin Karakterizasyonu

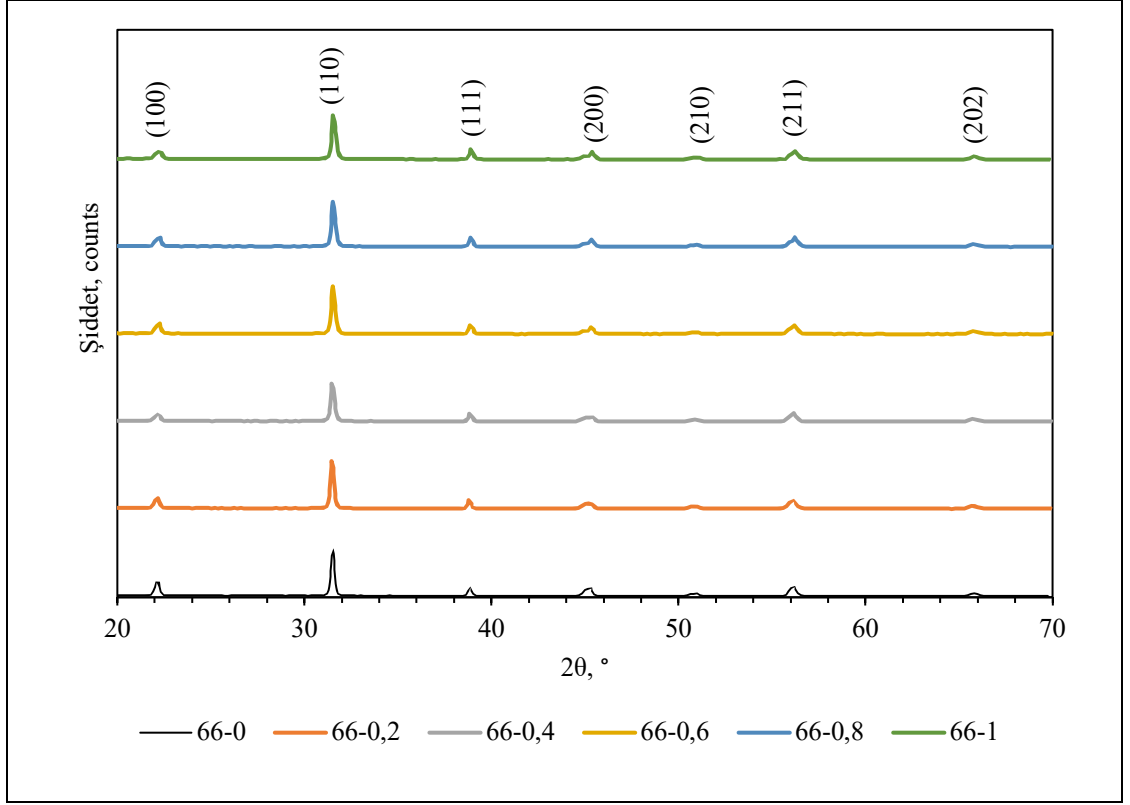
Üretim metodu kararlaştırılmış olan $(1-x)PMN-(x)PT-\%ağ.(y)Fe_2O_3$ kompozisyonlarında $x=0,32, 0,33, 0,34, 0,35$ ve $y=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1$ olacak şekilde hazırlanan numunelerin, XRD ile faz analizleri, SEM ile mikroyapı morfolojisi, yoğunluk ölçümü, sertlik analizi ve elektriksel karakterizasyon sonuçları sunulmuştur.

5.3.1. XRD Analizleri

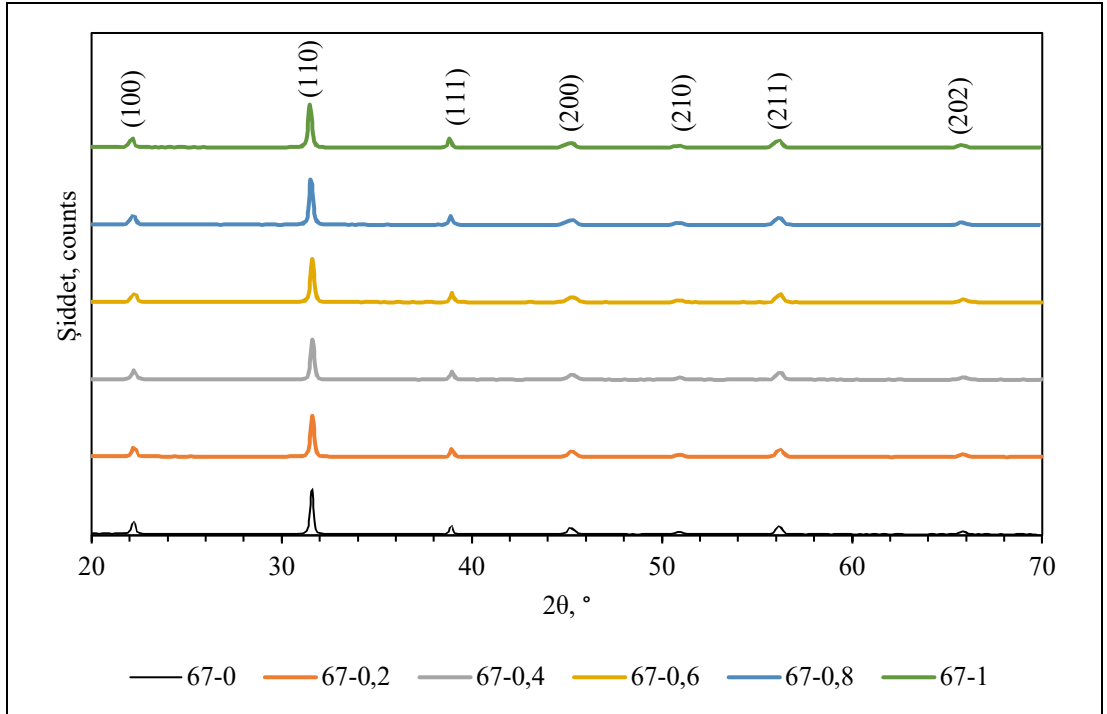
Yapılan XRD analizleri sonucunda elde edilen kompozisyona bağılı sonuçlar Şekil 5.16, 5.17, 5.18 ve 5.19 'da matris özelinde artan Fe miktarına bağılı olarak X-ışınları kırınım desenleri gösterilmektedir. 65PMNPT katkısız hazırlanan toz karışımı dahil diğer matrisler ve Fe katkısında saf perovskit yapının oluştuğu gözlemlenmektedir. Diğer karakteristik ve elektriksel özellikleri birlikte incelendiğinde bütün matris yapılarında ağı. %0,6 Fe_2O_3 katkılanması sonucu özelliklerinde iyileşmeler olduğu gözlenmiştir.



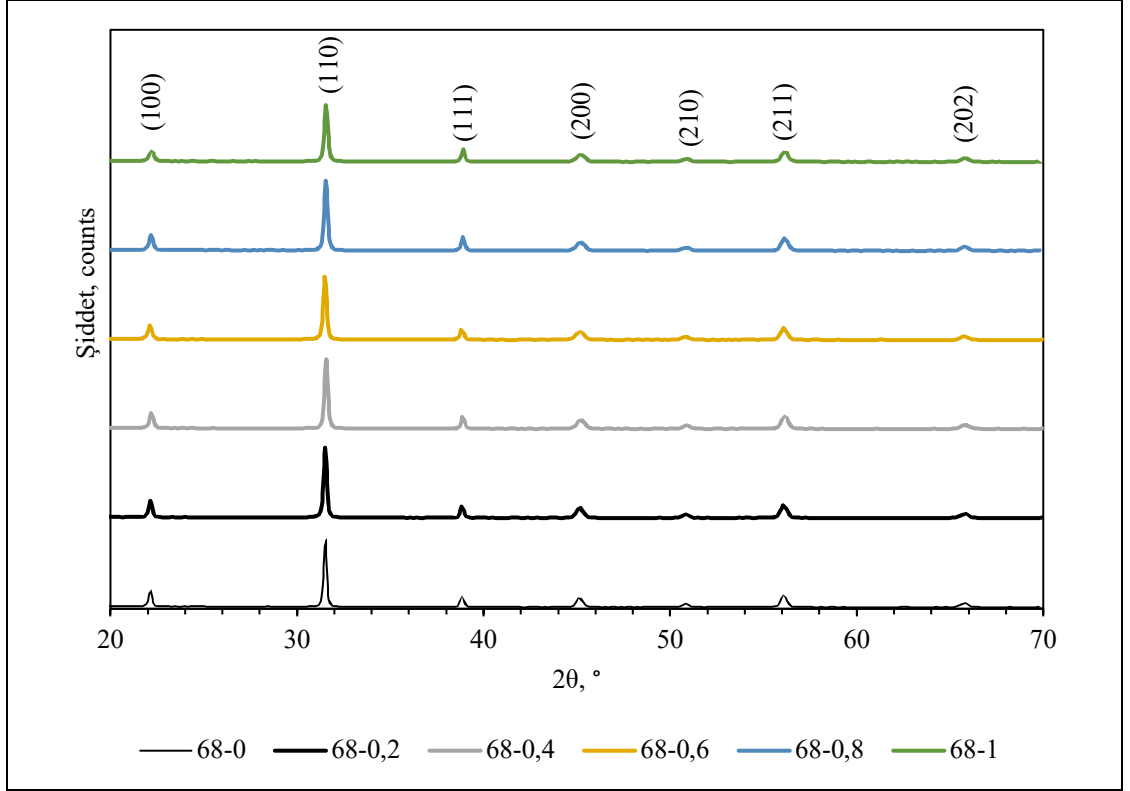
Şekil 5.16: 65PMNPT matrisinde ağı. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe_2O_3 katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.



Şekil 5.17: 66PMNPT matrisinde ağırlık %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe₂O₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.

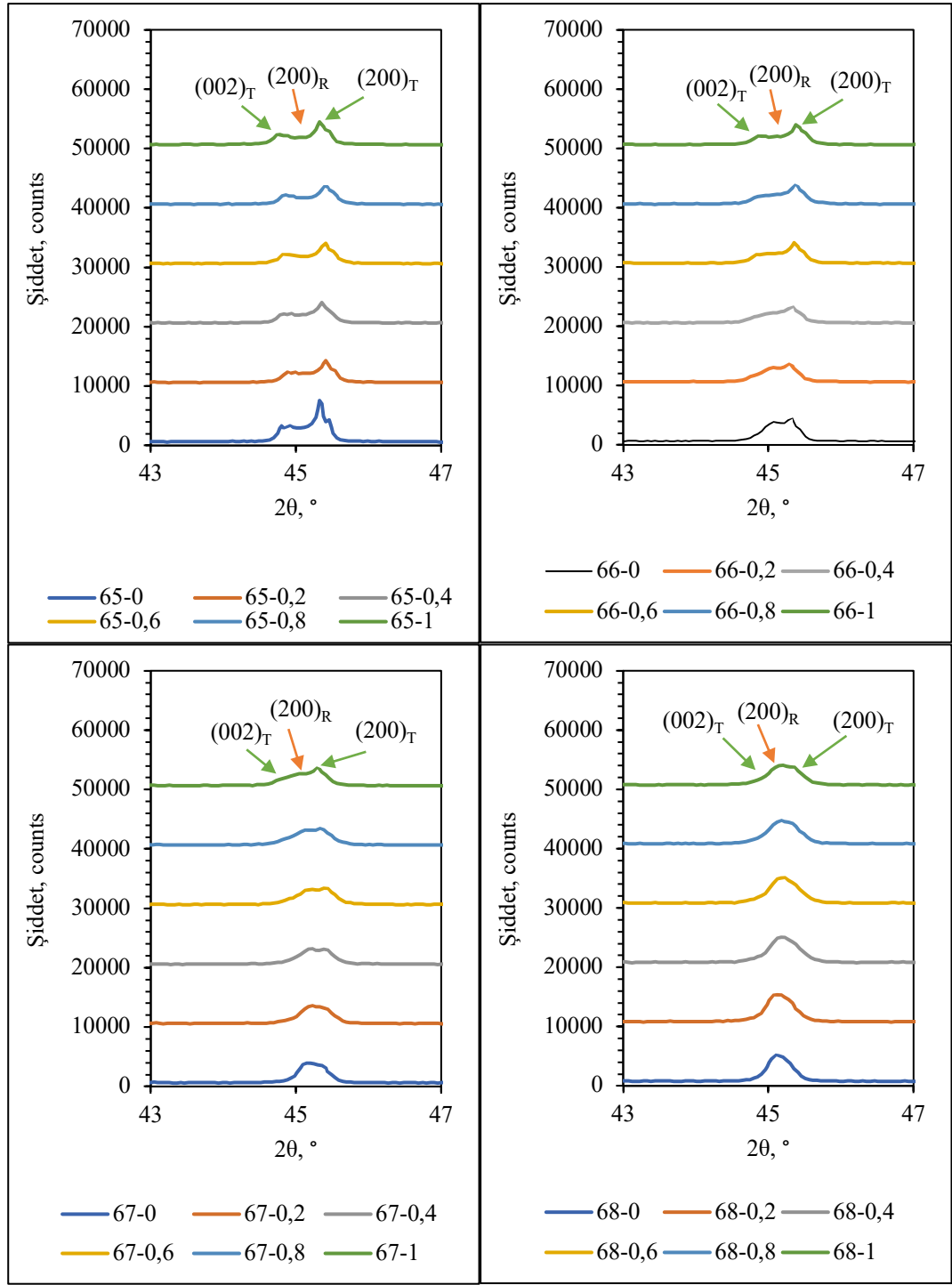


Şekil 5.18: 67PMNPT matrisinde ağırlık %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe₂O₃ katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.



Şekil 5.19: 68PMNPT matrisinde ağı. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe_2O_3 katkısı ile hazırlanan tozların X ışınları kırınımı grafiği.

Şekil 5.16-5.19 incelendiğinde, matris yapısı ve farklı oranlarda Fe_2O_3 katkısıyla gerçekleştirilen üretim çalışmalarının tamamında ikincil fazlara rastlanmamıştır. Sentezlerin başarılı olarak üretildiği anlaşılmaktadır. İkincil fazların yanı sıra, artan PMN oranı ve Fe_2O_3 katkısıyla birlikte kristal yapı dönüşümlerinin hangi yönde ilerlediğini daha net olarak görebilmek için tetragonal ve rombohedral yapılara ait piklerin olduğu bölgeler (2θ : 44-46° aralığı) detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20: $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}-\alpha\text{g.}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ sistemlerinde $2\theta = 43 - 47^\circ$ X ışınları kırınım deseni pikleri a) $x=35$, b) 34 , c) 33 , d) 32 .

Şekil 5.20'deki X-ışını difraktogram paternleri matris yapısı ve Fe_2O_3 katkısıyla birlikte kristal yapının değişimini göstermektedir. Rombohedral ve tetragonal kristal yapıya ait pik şiddetlerinin birbirlerine orantılanmasıyla, yapı içerisindeki yüzdesel oranları belirlenebilmektedir. Bu kapsamda her patern için hesaplamalar yapılmış ve Tablo 5.3'te sunulmuştur.

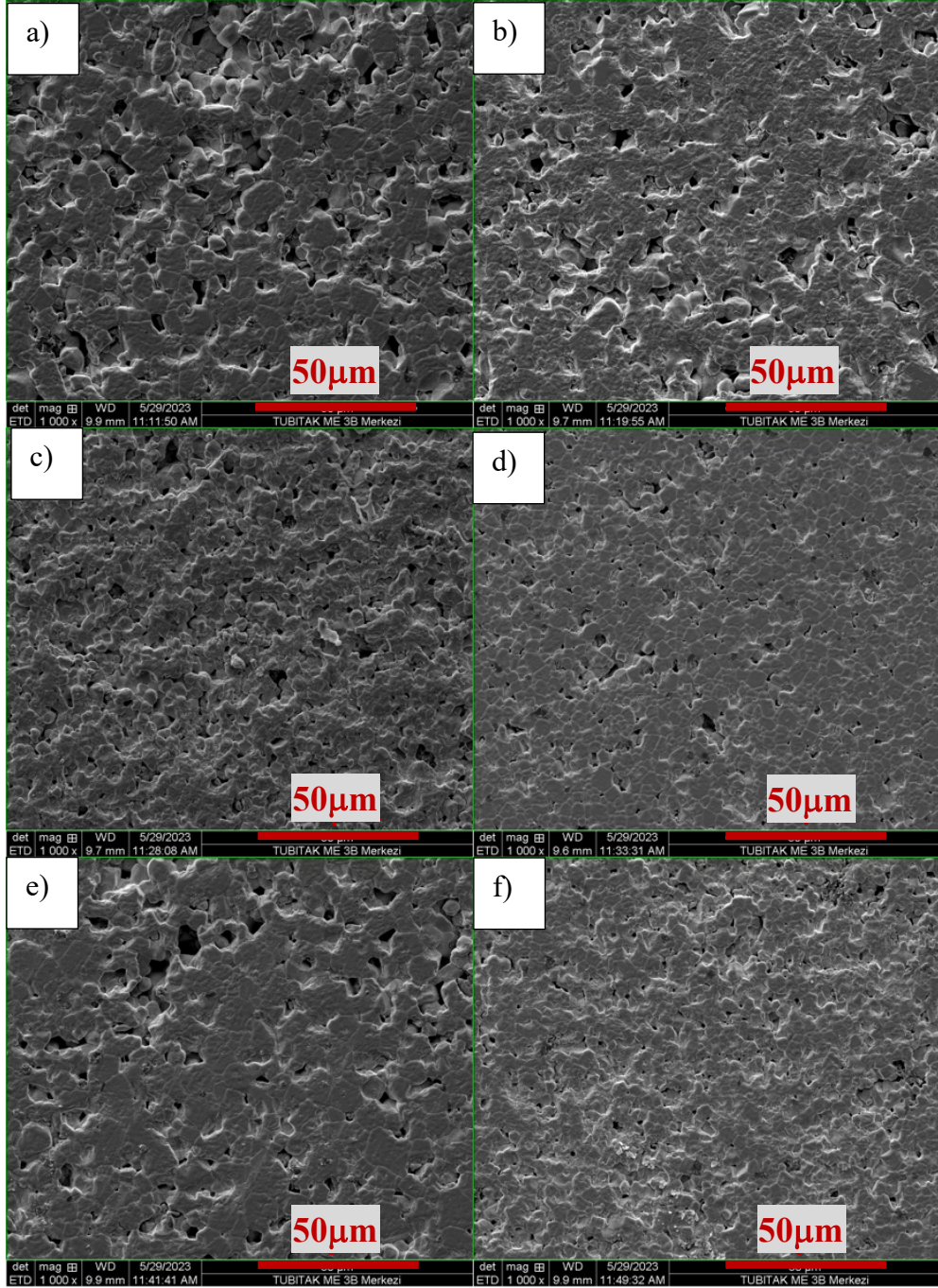
Tablo 5.3: (1-x)PMN-(x)PT kompozisyonlarının kristal yapıları

Matris / % Fe ₂ O ₃ katkısı	X=0,35 (0,65PMN-0,35PT)		X=0,34 (0,66PMN-0,34PT)		X=0,33 (0,67PMN-0,33PT)		X=0,32 (0,68PMN-0,32PT)	
	Tetra.	Rombo.	Tetra.	Rombo.	Tetra.	Rombo.	Tetra.	Rombo.
0	61,5	38,5	55,3	44,7	46,4	53,6	42,3	57,3
0,2	64,7	35,3	58,1	41,9	47,2	52,8	43,5	56,5
0,4	66,6	33,4	58,9	41,1	50,6	49,4	44,8	55,2
0,6	69,1	30,9	61,6	38,4	51,1	48,9	44,9	55,1
0,8	70,5	29,5	64,2	35,8	51,7	48,3	50,6	49,4
1	72,2	27,8	66,2	33,8	58,6	41,4	51,2	48,8

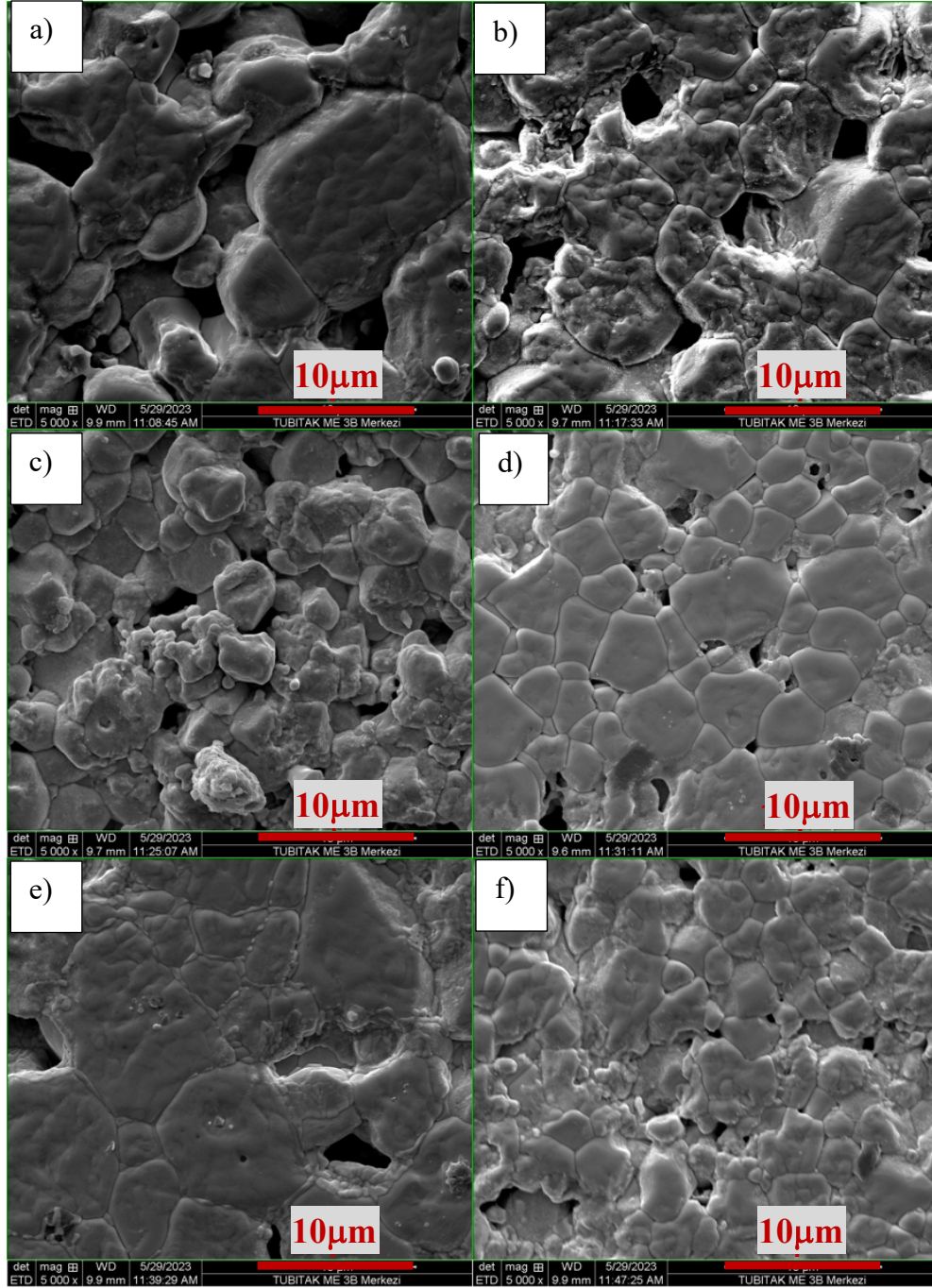
Şekil 5.20 ve Tablo 5.3 birlikte incelendiğinde düşük PMN oranlarında ($x = 35$) tetragonal kristal yapısının baskın olduğu ve Fe₂O₃ katkısıyla birlikte tetragonalitenin daha da arttığı gözlemlenmiştir. PMN oranının artmasıyla birlikte ($x=34$, 33 ve 32) rombohedral kristal yapının arttığı belirlenmiştir. En yüksek tetragonal yapının, ağırlık %1 Fe₂O₃ katkılandırmanın yapıldığı minimum PMN oranında ($x=35$) ağırlık %72,5 olarak elde edildiği, artan PMN oranıyla birlikte tetragonal yapının azaldığı ve en yüksek PMN oranında ($x=32$) Fe₂O₃ katkılandırmanın yapılmadığı matris yapısında ağırlık %42,3 ile tetragonal yapının en düşük seviyeye ulaştığı hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçlar ışığında, artan PMN oranına bağlı olarak yapının rombohedral kristal yapı oluşumunun arttığı ve Fe₂O₃ katkısının tetragonal kristal yapı oluşumuna katkı sağladığı yönünde yorum yapmak mümkündür. Şekil 2.7'deki ikili faz diyagramı incelendiğinde, PMN oranının artmasıyla birlikte rombohedral bölgeye geçildiği anlaşılmakta olup, elde edilen deneysel sonuçlar ikili faz diyagramlarının genel seyriyle uyumludur. Fe₂O₃'ün sistematik olarak çalışılması ve tetragonelliği artırıcı özellik gösterdiğinin belirlenmesinin literatüre katkı sunacağı değerlendirilmektedir.

5.3.2. Mikroyapı Analizleri

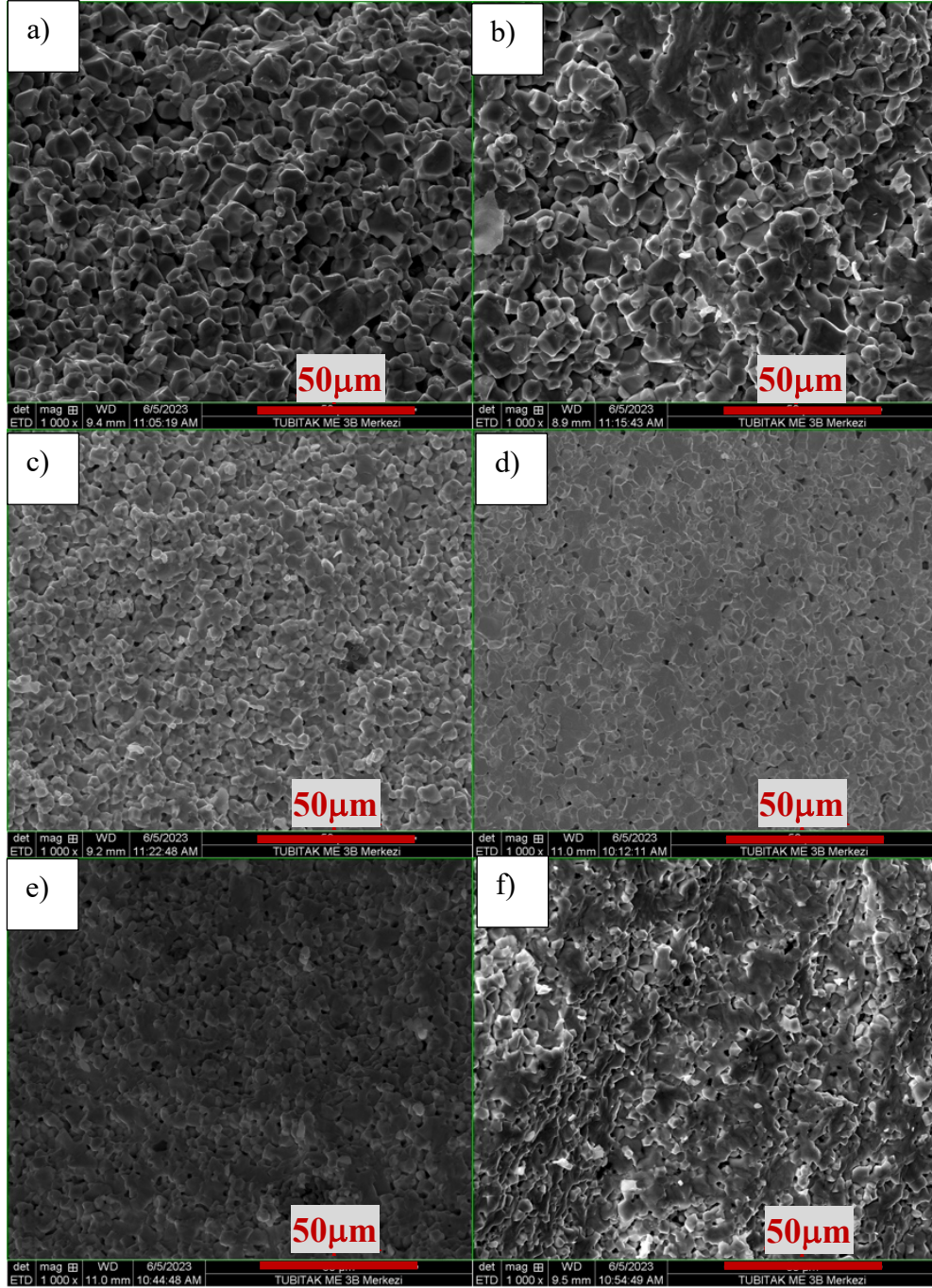
Üretilen numunelerin morfolojik olarak incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile 65PMNPT yapısında farklı katkı oranları için yüzeyden ve kesitten farklı büyütmelelerde görüntüler çekilmiştir. Yüzeyden alınan görüntüler Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de, kesitten alınan görüntüler ise Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’te verilmiştir.



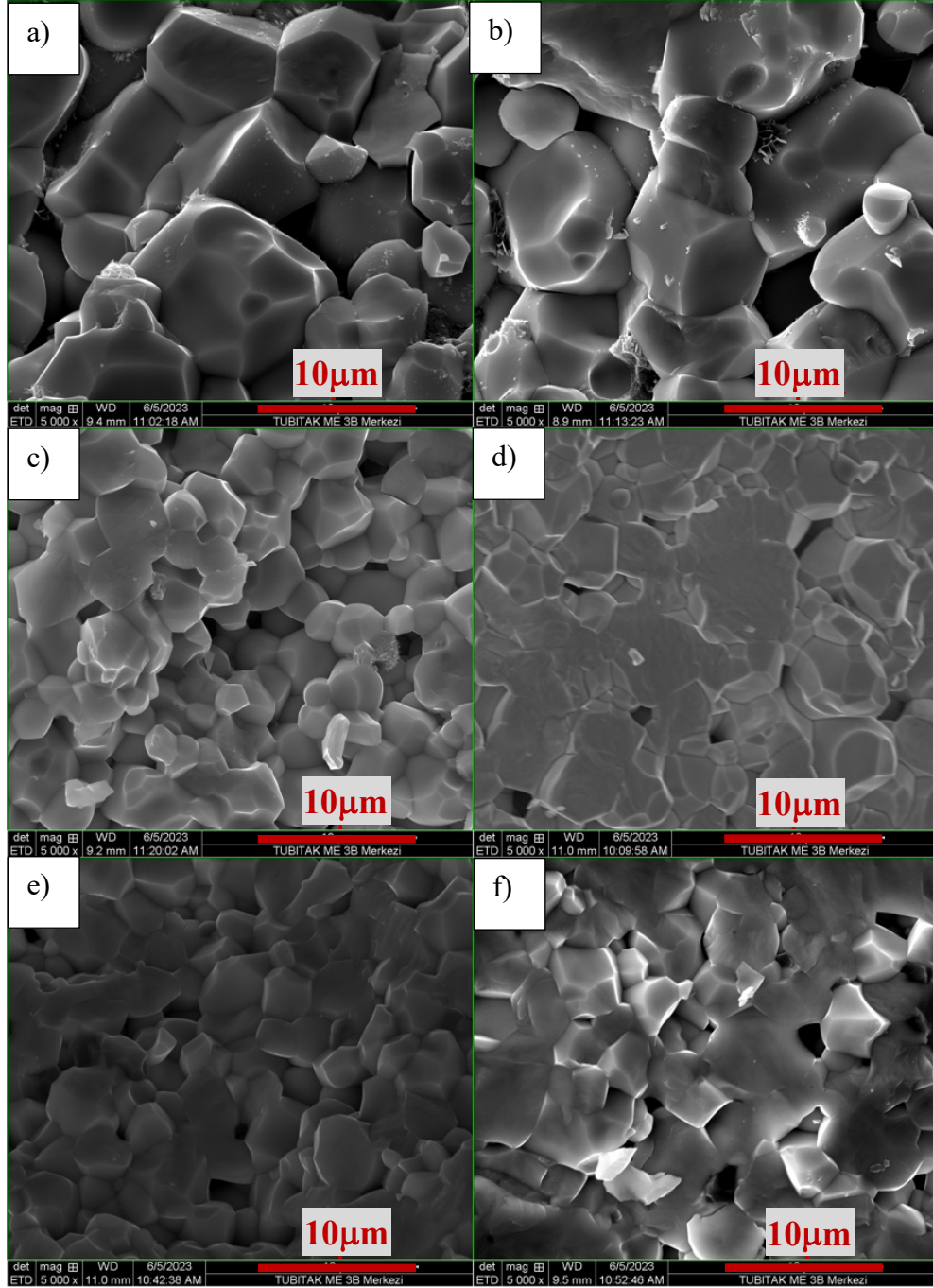
Şekil 5.21: 50µm skalada 65PMNPT-(y) Fe₂O₃ katkılı y= a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM yüzey görüntüleri.



Şekil 5.22: 10µm skalada 65PMNPT- (y)Fe₂O₃ katkılı y= a) %0, b) ağ. %0,2, c) ağ. %0,4, d) ağ. %0,6, e) ağ. %0,8, f) ağ. %1 SEM yüzey görüntüleri.



Şekil 5.23: 50µm skalada 65PMNPT-(y) Fe₂O₃ katkılı y= a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM kesit görüntüleri.



Şekil 5.24: 10µm skalada 65PMNPT-(y) Fe₂O₃ katkılı y=a) %0, b) ağı. %0,2, c) ağı. %0,4, d) ağı. %0,6, e) ağı. %0,8, f) ağı. %1 SEM kesit görüntüleri.

Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de gösterilen SEM yüzey görüntüleri ve Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’te gösterilen SEM kesit görüntüleri birlikte incelendiğinde ağı. %0,6 Fe₂O₃ ilavesine kadar tane boyutu değişimleri hakkında net bir değişimin gözlemlenmediği, %0,6 oranında Fe₂O₃ katkısı ile birlikte tane boyutlarında küçülmelerin gerçekleştiği, tane boyutlarında gözlenen küçülmenin ağı. %1 oranında Fe₂O₃ katkısına kadar devam ettiği söylenebilir. Şekil 4.21d)’de ağı. %0,6 Fe₂O₃ içeren yapının boşluk yapısının az

olduğu aynı durumda Şekil 5.21 f)'de ağ. %1 oranında Fe_2O_3 içeren yapının da boşluk yapısının diğer numunelere göre göreceli olarak daha az olduğu görülmektedir.

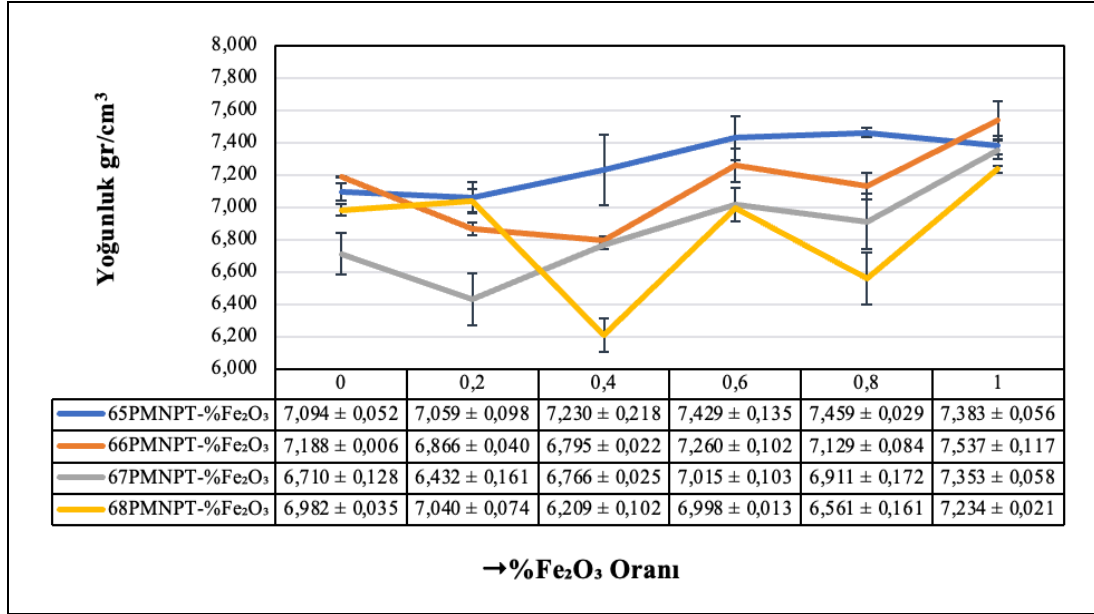
5.3.3. Tane Boyutu Analizleri

Tez çalışması kapsamında farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılanması ile hazırlanan karışımların kalsinasyon aşamasından sonra gerçekleştirilen tane boyutu analizleri lazer kırınım yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarının tane boyutu 5 ile 10 μm değerleri arasında değişim göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}-\text{ağ.}\%(y)\text{Fe}_2\text{O}_3$, tozlarında tane boyutunun matris yapısından ve Fe_2O_3 katkısından bağımsız olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Matris yapısında PMN miktarının artması ve Fe_2O_3 katkısı ile birlikte malzemenin tane boyutunda yaşanan değişimlerin dielektrik özellikleri üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. En yüksek toz tane boyutu değeri Fe_2O_3 katkısız ağ. %65PMN içeren toz grubunda 10,36 μm değeri ile elde edilirken, daha ince toz tane boyutuna sahip karışım ise ağ. %67 PMN varlığına sahip karışımda ağ. %0,2 Fe_2O_3 katkılı toz karışımının kalsinasyon sonrasında yapılan öğütme işlemleri sonucunda 5,164 μm değeri elde edilmiştir.

5.3.4. Yoğunluk Ölçümleri

Farklı kompozisyonlarda üretilen $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}-\text{ağ.}\%(y)\text{Fe}_2\text{O}_3$ numunelerinin sinterleme sonrası yoğunluk hesaplamaları Arşimet metoduna göre yapılmış olup farklı matrislerde yoğunluk davranışına etkisi incelenmiş ve Şekil 5.25'te sonuçları gösterilmektedir. Burada Fe_2O_3 katkısı ile genel bir yaklaşım olarak yoğunluk artışının olduğu ancak Tan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Fe elementinin Mg ile yer değiştirmesini istemesi ve bu doğrultuda yer değişimlerinin kısıtlı kalması dolayısıyla çalışılan oranlarda yapılan katkılar sonucunda yoğunluk artışında bir kesinlikten bahsedilemeyeceği, literatür çalışmalarında PNN-PZT sistemlerine Fe katkısını incelendiğinde Fe^{+3} iyonlarının B konumunda ki yer almasının oktahedral yapıda düşük derecede distorsiyona sebep olduğunu görmüşlerdir. PNN-PZT sistemlerinde molce %1,2 Fe_2O_3 katkısının en yoğun değere ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda Fe iyonlarının PMN-PT yapılarına katkılama çalışmalarında, demirin lokal yer değiştirmelerinin çok zayıf

olduğu görülmüştür [Du et al., 2012], [Tan et al., 2018]. Başka bir literatür çalışmasında bu tezde kullanılan kompozisyonlara en yakın kompozisyon olan 0,70PMN-0,30PT kompozisyonunda yoğunluk değeri $7,86 \text{ g/cm}^3$ olarak bulmuşlardır [Yimnirun, 2009].

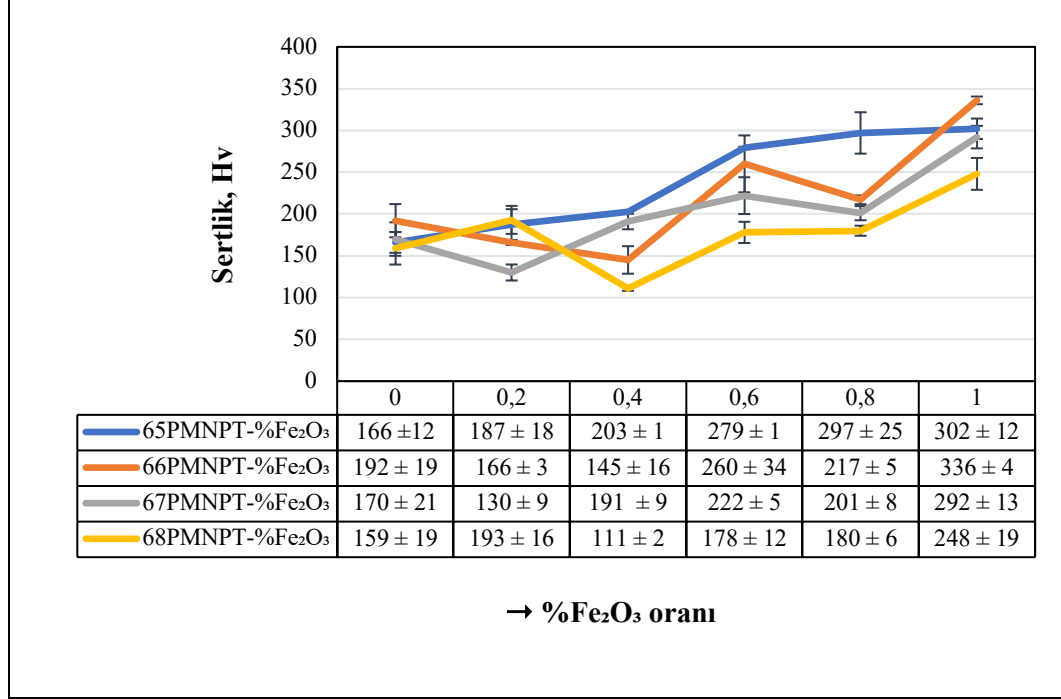


Şekil 5.25: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile yoğunluk arasındaki ilişki.

Yaptığımız çalışmada 66PMNPT matrisinde ağ. %Fe₂O₃ oranı 1 olduğu durumda en yoğun yapının elde edildiği gözlemlenmiştir. Yoğunluk değerlerindeki bu değişimlerin Şekil 5.22’de verilen yüzey morfoloji görüntülerindeki boşluk yapıları ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Fe₂O₃ katkı oranı arttıkça özellikle ağ. %0,6 Fe₂O₃ katkısı miktarında PMN miktarı düşük olan matrislerde (x=33,34, 35) yoğunluk değerleri artış gösterirken PMN miktarı fazla olan matris yapısında (x=32) yoğunluk değeri, Fe₂O₃ ilave edilmediği durumla aynı değerleri göstermektedir. Yapı içerisinde rombohedral yapıya sahip PMN miktarı arttıkça Fe₂O₃ ilavesinin yoğunluk değeri üzerindeki arttırıcı etkisinin azaldığı düşünülmektedir.

5.3.5. Sertlik Analizleri

Şekil 5.26’da artan Fe_2O_3 miktarına göre vickers sertlik değerleri incelenmiştir.

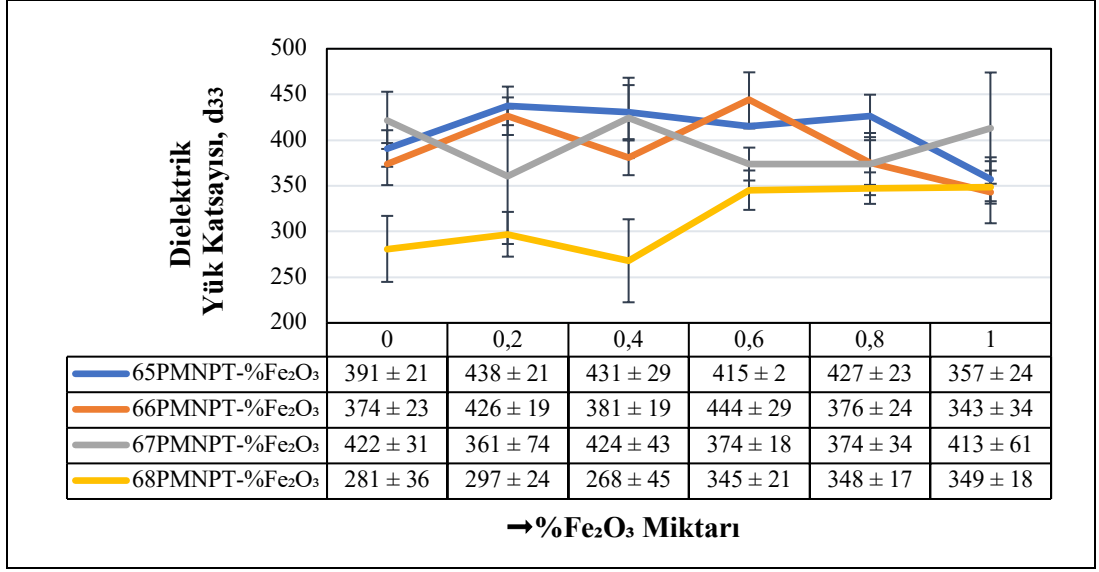


Şekil 5.26: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe_2O_3 katkısı ile sertlik arasındaki ilişki.

Matris bazında genel yaklaşım olarak ağı. %0,6 Fe_2O_3 oranı artışına kadar sertlikte bir artış sonrasında ağı. %0,8 oranında kısmi düşüş ve ağı. %1 oranında tekrar bir artış gözlemlenmektedir. En yüksek sertlik değerinin 66PMNPT-%1 Fe_2O_3 numunesinde olduğu görülmektedir. Sertlik arttıkça mekanik kalite faktöründe düşüşün meydana geleceği bilinmektedir ve bu fenomene göre bu yaklaşım Şekil 5.28’de verilen Fe_2O_3 oranı mekanik kalite faktörü arasındaki ilişkinin gösterildiği grafikte de uyumludur.

5.3.6. Elektriksel Karakterizasyon

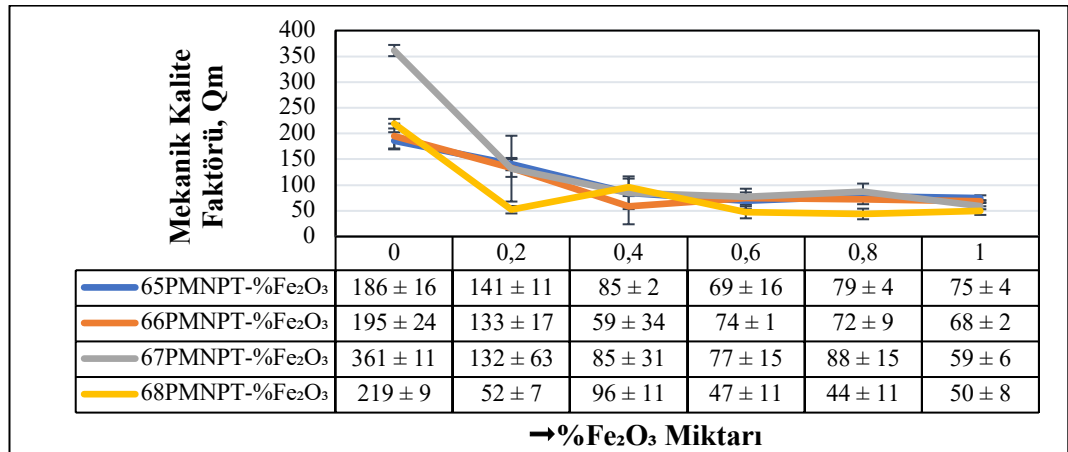
Şekil 5.27’de verilen piezoelektrik yük katsayısı, artan Fe_2O_3 miktarı arasındaki ilişki farklı kompozisyon durumlarında incelenmiştir.



Şekil 5.27: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile piezoelektrik yük katsayısı arasındaki ilişki.

En yüksek dielektrik katsayısı değeri 66PMNPT-%0,6 Fe₂O₃ katkısı ile elde edilmiş olup değeri 444 pC/N'dur. Literatürde bulunan diğer çalışmalarda d₃₃ değeri 67PMNPT matrisinde 581 pC/N ve yapılan başka bir çalışmada 65PMNPT matrisinde 500 pC/N olarak bulunmuştur [Qian et al. 2013], [Chen et al., 2001]. Bu farklılığın sebebinin yapılan bu tez çalışmasında istenilen yoğunluk değerlerine ulaşılamamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

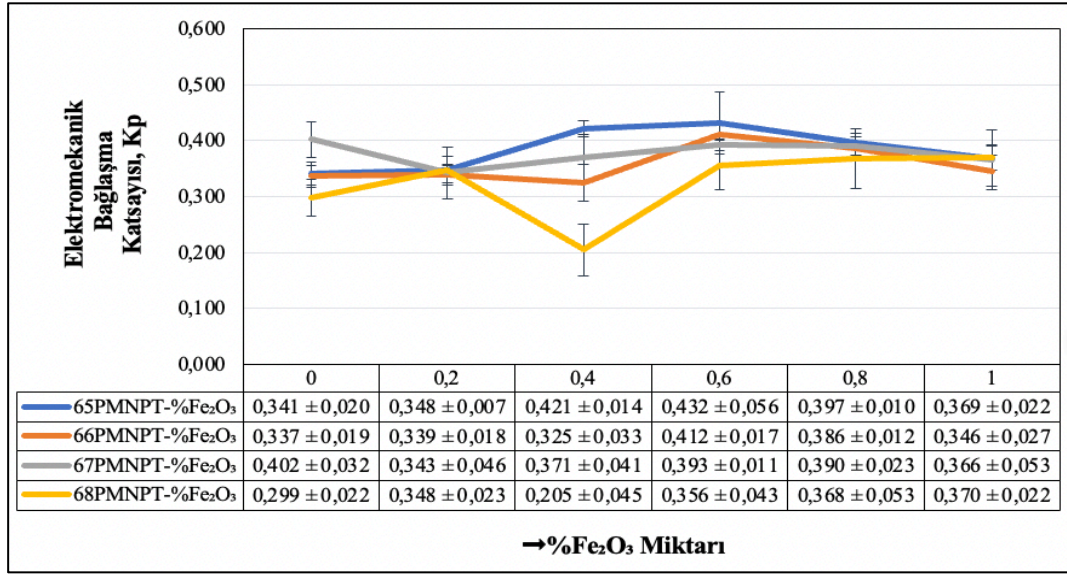
Şekil 5.28'de mekanik kalite faktörü ve Fe₂O₃ oranı artışı ile matrislerin ilişkisi verilmiştir.



Şekil 5.28: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile mekanik kalite faktörü arasındaki ilişki.

Bütün matris yapılarında Fe_2O_3 artışı ile birlikte mekanik kalite faktörü değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Mekanik kalite faktörü değerlerinde gözlenen bu düşüşün, malzemenin sertlik değeri ile olan ilişkisiyle uyumludur. Bu durum sertlik analizleri kısmında bahsedilen yaklaşımla açıklanmıştır.

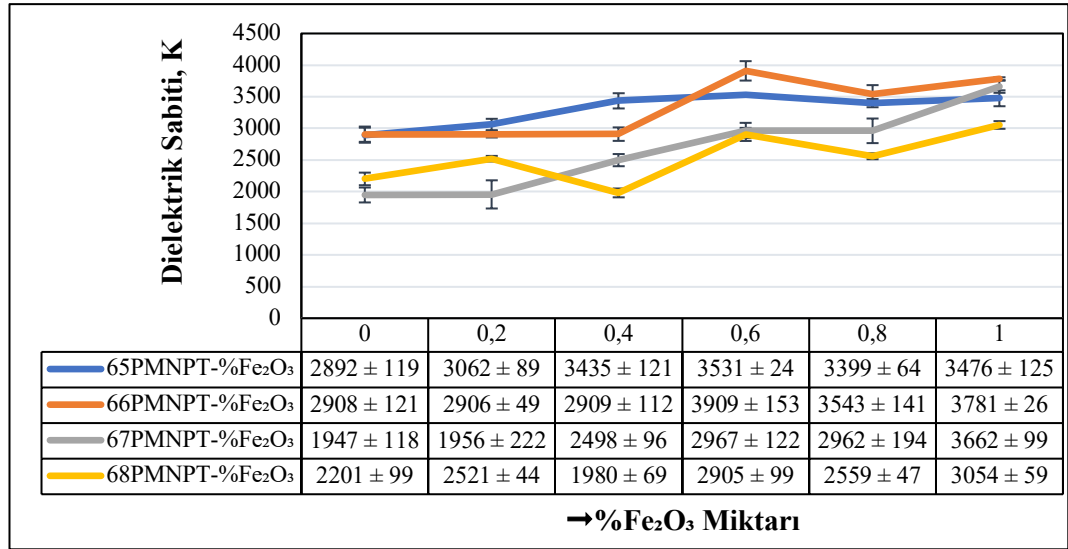
Şekil 5.29'da elektromekanik bağlaşma katsayısı ve Fe_2O_3 miktarı artışı arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 5.29: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe_2O_3 oranı katkısı ile elektromekanik bağlaşma katsayısı arasındaki ilişki

Burada en yüksek değer 65PMNPT matrisinde ağ. %0,6 Fe_2O_3 katkılı seramik numunelerinde görülmüştür. Elektromekanik bağlaşma katsayısı değerinin yüksek olması malzemede enerji kaybının daha az yaşandığı anlamına gelmektedir ve yüksek kp değerine sahip malzemeler transdüser gibi uygulamalarda tercih edilmektedir.

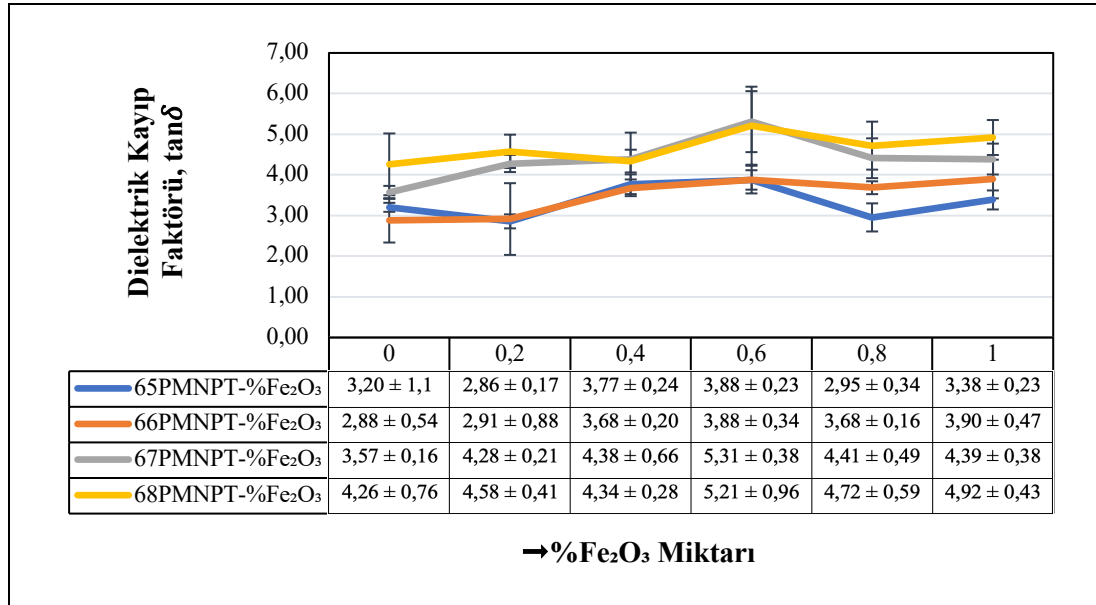
Şekil 5.30'da dielektrik sabiti ve artan Fe_2O_3 miktarına göre farklı matrislerde üretilen numunelerin hesaplanan sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.30: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile dielektrik sabiti arasındaki ilişki.

Enerji depolayabilme kabiliyetini ifade eden dielektrik sabiti değeri kapasitansın bir fonksiyonudur. Sonuçlar incelendiğinde yüksek dielektrik sabiti değeri 3909 olarak 66PMNPT ağ. %0,6 Fe₂O₃ katkılı numunede görülmektedir.

Şekil 5.31’de dört farklı kompozisyon için dielektrik kayıp faktörü ve artan Fe₂O₃ miktarına göre değerler verilmiştir.

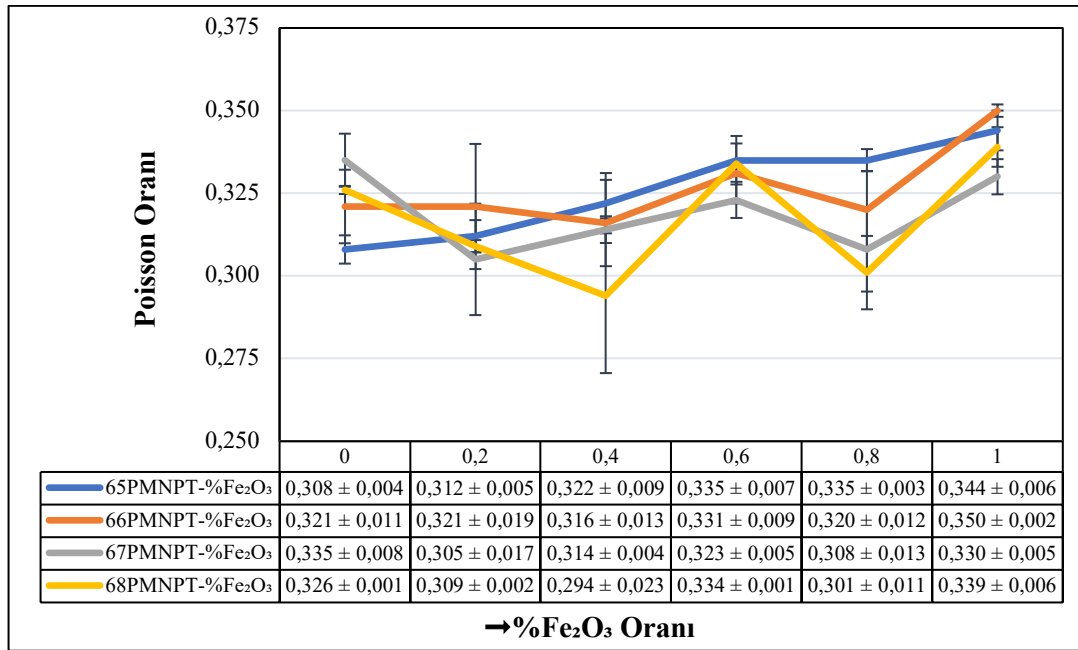


Şekil 5.31: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT, 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile kayıp faktörü arasındaki ilişki.

Dielektrik kayıp faktörü değeri elektronik uygulamalarda düşük olması istenmekte ve enerji kayıplarının minimize edilmesi istenmektedir. Kayıp faktörünün aktüatör, transdüser gibi malzeme grubu için değerlendirildiğinde 66PMNPT-%0,2 Fe₂O₃ değerinde %2,88 olarak kayıp faktörü değerinin olduğu gözlenmiştir.

5.3.7. Poisson Oranı, Elastisite Modülü ve Kesme Modülü Analizleri

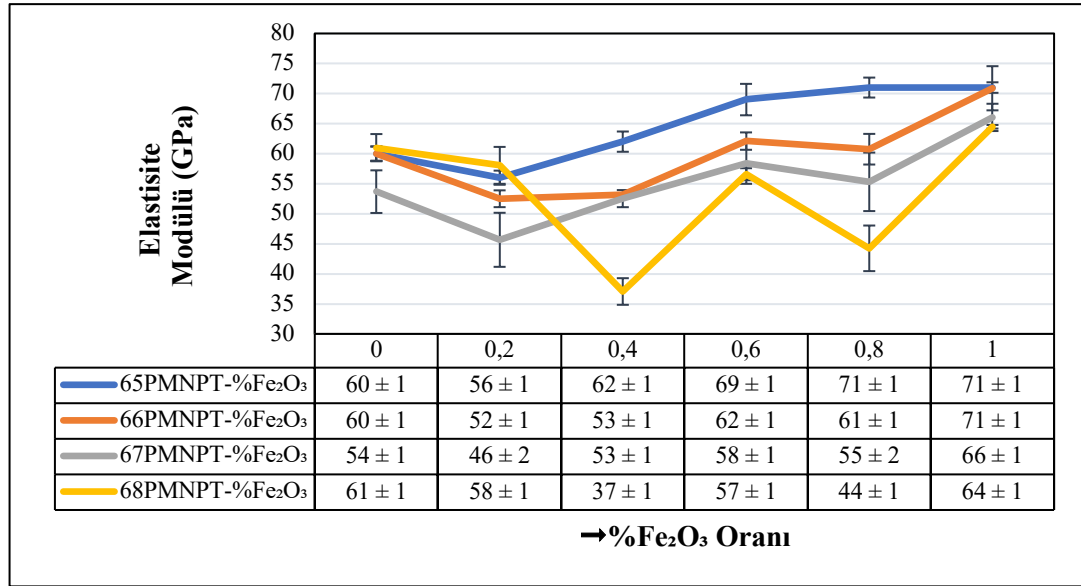
Şekil 5.32’de poisson oranı ve Fe₂O₃ katkısı arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 5.32: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile poisson oranı arasındaki ilişki.

Matris oranına göre demir artışı yoğunluk ve sertlik değerleri ile korelasyon halindedir. Ağırlıkça %0,4 Fe₂O₃ ilavesinin poisson oranını düşürdüğü, ağırlıkça %0,8 ve 1 oranındaki ilavelerin ise poisson oranını sırasıyla arttırdığı, düşürdüğü ve arttırdığı görülmekle birlikte en yüksek poisson değerlerinin tüm matrisler için ağırlıkça %1 Fe₂O₃ katkısı ile elde edildiği belirlenmiştir.

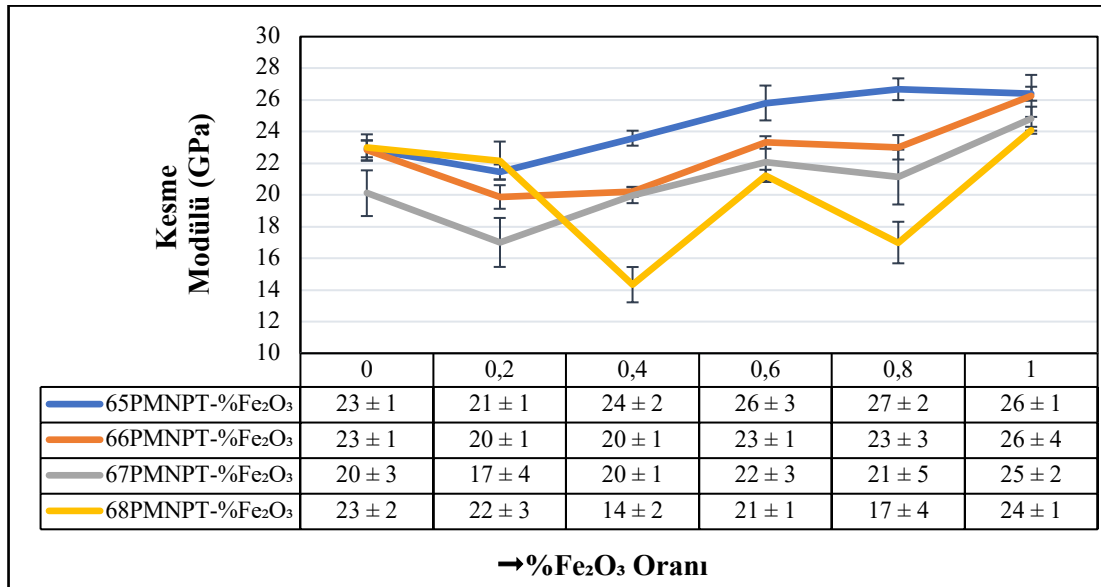
Şekil 5.33’te elastisite modülü ve Fe₂O₃ oranı arasındaki ilişki grafiği verilmiştir.



Şekil 5.33: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ile Elastisite modülü arasındaki ilişki.

Poisson oranı, yoğunluk ve sertlik arasında bahsedilen korelasyon burada da geçerliliğini korumaktadır. Bu yaklaşım çıkan sonuçlarla ilişkilendirilmiş olup, araştırma çalışmalarının yapılması gerekmektedir. En yüksek elastisite modülü değerleri 65PMNPT ve 66PMNPT matrisinde ağırlıkça ağ. %1 oranında Fe₂O₃ katkılı numunelerde elde edilmiştir.

Şekil 5.34'te kesme modülü ve Fe₂O₃ oranı arasındaki ilişki grafiği verilmiştir.



Şekil 5.34: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerinde Fe₂O₃ katkısı ve Kesme modülü arasındaki ilişki.

65PMNPT ve 66PMNPT kompozisyonlarına ağ. %1 oranında Fe₂O₃ katkısı sonucunda elde edilen en yüksek kesme modülü değeri 26 GPa değerindedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, Tablo 5.4'te 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerine ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 oranında Fe₂O₃ katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerde piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve deneysel yoğunluk değeri verilmiştir. Tablo 5.5'te ise 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerine ağ. %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 Fe₂O₃ katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerin poisson oranı, kesme modülü ve elastisite modülü değeri verilmiştir.

Tablo 5.4: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT belirlenen oranlarda Fe₂O₃ katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerin piezoelektrik yük katsayısı, mekanik kalite faktörü, dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik kayıp faktörü, sertlik ve deneysel yoğunluk değerleri.

Ağırlıkça % Fe ₂ O ₃ Oranı	Matris Yapısı	Piezoelektrik Yük Katsayısı, d ₃₃	Mekanik Kalite Faktörü, Q _m	Dielektrik Sabit, K	Elektro- mekanik Bağlaşma Katsayısı,kp	Dielektrik kayıp faktörü, tanδ	Sertlik, Hv	Yoğunluk, gr/cm ³
0	65PMNPT	391 ± 21	186 ± 16	2892 ± 119	0,341 ± 0,020	3,20 ± 1,1	166 ± 12	7,094 ± 0,052
	66PMNPT	374 ± 23	195 ± 24	2908 ± 121	0,337 ± 0,019	2,88 ± 0,54	192 ± 19	7,188 ± 0,006
	67PMNPT	422 ± 31	361 ± 11	1947 ± 118	0,402 ± 0,032	3,57 ± 0,16	170 ± 21	6,710 ± 0,128
	68PMNPT	281 ± 36	219 ± 9	2201 ± 99	0,299 ± 0,022	4,26 ± 0,76	159 ± 19	6,982 ± 0,035
0,2	65PMNPT	438 ± 21	141 ± 11	3062 ± 89	0,348 ± 0,007	2,86 ± 0,17	187 ± 18	7,059 ± 0,098
	66PMNPT	426 ± 19	133 ± 17	2906 ± 49	0,339 ± 0,018	2,91 ± 0,88	166 ± 3	6,867 ± 0,040
	67PMNPT	361 ± 74	132 ± 63	1956 ± 222	0,343 ± 0,046	4,28 ± 0,21	130 ± 9	6,432 ± 0,161
	68PMNPT	297 ± 24	52 ± 7	2521 ± 44	0,348 ± 0,023	4,58 ± 0,41	193 ± 16	7,040 ± 0,074
0,4	65PMNPT	431 ± 29	85 ± 2	3435 ± 121	0,421 ± 0,014	3,77 ± 0,24	203 ± 1	7,230 ± 0,218
	66PMNPT	381 ± 19	59 ± 34	2909 ± 112	0,325 ± 0,033	3,68 ± 0,20	145 ± 16	6,796 ± 0,022
	67PMNPT	424 ± 43	85 ± 31	2498 ± 96	0,371 ± 0,041	4,38 ± 0,66	191 ± 9	6,766 ± 0,025
	68PMNPT	268 ± 45	96 ± 11	1980 ± 69	0,205 ± 0,045	4,34 ± 0,28	111 ± 2	6,209 ± 0,102
0,6	65PMNPT	415 ± 2	69 ± 16	3531 ± 24	0,432 ± 0,056	3,88 ± 0,23	279 ± 1	7,429 ± 0,135
	66PMNPT	444 ± 29	74 ± 1	3909 ± 153	0,412 ± 0,017	3,88 ± 0,34	260 ± 34	7,261 ± 0,102
	67PMNPT	374 ± 18	77 ± 15	2967 ± 122	0,393 ± 0,011	5,31 ± 0,38	222 ± 5	7,015 ± 0,103
	68PMNPT	345 ± 21	47 ± 11	2905 ± 103	0,356 ± 0,043	5,21 ± 0,96	178 ± 12	6,998 ± 0,013

Tablo 5.4: Devam.

Ağırlıkça % Fe ₂ O ₃ Oranı	Matris Yapısı	Piezoelektrik Yük Katsayısı, d ₃₃	Mekanik Kalite Faktörü, Q _m	Dielektrik Sabit, K	Elektro- mekanik Bağlaşma Katsayısı, k _p	Dielektrik kayıp faktörü, tanδ	Sertlik, Hv	Yoğunluk, gr/cm ³
0,8	65PMNPT	427 ± 23	79 ± 4	3399 ± 64	0,397 ± 0,010	2,95 ± 0,34	297 ± 25	7,459 ± 0,029
	66PMNPT	376 ± 24	72 ± 9	3543 ± 141	0,386 ± 0,012	3,68 ± 0,16	217 ± 5	7,129 ± 0,084
	67PMNPT	374 ± 34	88 ± 15	2962 ± 194	0,390 ± 0,023	4,41 ± 0,49	201 ± 8	6,911 ± 0,172
	68PMNPT	348 ± 17	44 ± 11	2559 ± 47	0,368 ± 0,053	4,72 ± 0,59	180 ± 6	6,561 ± 0,161
1	65PMNPT	357 ± 24	75 ± 4	3476 ± 125	0,369 ± 0,022	3,38 ± 0,23	303 ± 12	7,383 ± 0,056
	66PMNPT	343 ± 34	68 ± 2	3781 ± 26	0,346 ± 0,027	3,90 ± 0,47	336 ± 4	7,537 ± 0,117
	67PMNPT	413 ± 61	59 ± 6	3662 ± 99	0,366 ± 0,053	4,39 ± 0,38	292 ± 13	7,353 ± 0,058
	68PMNPT	349 ± 18	50 ± 8	3054 ± 59	0,370 ± 0,022	4,92 ± 0,43	248 ± 19	7,234 ± 0,021

Tablo 5.5: 65PMNPT, 66PMNPT, 67PMNPT ve 68PMNPT matrislerine belirlenen oranlarda Fe₂O₃ katkısı ilave edilerek elde edilen numunelerin poisson oranı, kesme modülü ve elastisite modülü değerleri.

Ağırlıkça % Fe ₂ O ₃ Oranı	Matris Yapısı	Poisson Oranı	Kesme Modülü	Elastisite Modülü
0	65PMNPT	0,308 ± 0,004	23 ± 1	60 ± 1
	66PMNPT	0,321 ± 0,011	23 ± 1	60 ± 1
	67PMNPT	0,335 ± 0,008	20 ± 3	54 ± 1
	68PMNPT	0,326 ± 0,001	23 ± 2	61 ± 1
0,2	65PMNPT	0,312 ± 0,005	21 ± 1	56 ± 1
	66PMNPT	0,321 ± 0,019	20 ± 1	52 ± 1
	67PMNPT	0,305 ± 0,017	17 ± 4	46 ± 2
	68PMNPT	0,309 ± 0,002	22 ± 3	58 ± 1
0,4	65PMNPT	0,322 ± 0,009	24 ± 2	62 ± 1
	66PMNPT	0,316 ± 0,013	20 ± 1	53 ± 1
	67PMNPT	0,314 ± 0,004	20 ± 1	53 ± 1
	68PMNPT	0,294 ± 0,023	14 ± 2	37 ± 1
0,6	65PMNPT	0,335 ± 0,007	26 ± 3	69 ± 1
	66PMNPT	0,331 ± 0,009	23 ± 1	62 ± 1
	67PMNPT	0,323 ± 0,005	22 ± 3	58 ± 1
	68PMNPT	0,334 ± 0,001	21 ± 1	57 ± 1
0,8	65PMNPT	0,335 ± 0,003	27 ± 2	71 ± 1
	66PMNPT	0,320 ± 0,012	23 ± 3	61 ± 1
	67PMNPT	0,308 ± 0,013	21 ± 5	55 ± 2
	68PMNPT	0,301 ± 0,011	17 ± 4	44 ± 1
1	65PMNPT	0,344 ± 0,006	26 ± 1	71 ± 1
	66PMNPT	0,350 ± 0,002	26 ± 4	71 ± 1
	67PMNPT	0,330 ± 0,005	25 ± 2	66 ± 1
	68PMNPT	0,339 ± 0,006	24 ± 1	64 ± 1

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında relaksör ferroelektrik olan (1-x)PMN-(x)PT seramiklerinin farklı üretim metotlarına göre üretimi ve sonrasında normal yöntem ve fazladan ağ. %5 MgO eklenerek üretilen farklı matrislerdeki seramiklerin elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

PMN-PT numuneleri, normal tek sinterleme, ‘normal ve fazladan eklenen ağ. %5MgO’, kolumbit öncü sinterleme ve kolumbit öncü sinterleme ve fazladan eklenen ağ. %5 MgO ilavesi kullanılarak 65PMN-35PT ve 68PMN-32PT kompozisyonlarında dört farklı üretim yöntemi ile üretilmiştir. ‘Normal ve fazladan eklenen ağ. %5MgO’ ilavesi ile üretilen numunelerde mekanik kalite faktörü değerlerinin daha yüksek olması, dielektrik kayıp faktörü değerlerinin daha düşük olması ve kolumbit yöntemine göre maliyet etkin bir proses olması nedeniyle seçilmiştir.

Seçilen üretim yöntemi metodu ile farklı matrislerde Fe katkısının incelenmesi amacı ile (1-x)PMN-(x)PT+ağ.%(y)Fe₂O₃ x=0,32-0,35, y= 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 olacak şekilde numune üretimleri ve üretilen numunelerin yoğunluk, sertlik, poisson oranı, kesme modülü, elastisite modülü ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Fe₂O₃’in sistematik olarak çalışılması ve terragonelliği artırıcı özellik gösterdiğinin belirlenmesinin literatüre katkı sunacağı değerlendirilmektedir. Matris yapısından bağımsız olarak ağırlıkça %0,6 Fe₂O₃ içeren yapılarda özelliklerin optimum değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.

6.2. Öneriler

Tez çalışması kapsamında farklı üretim metotları iki farklı matris yapısı üzerinde çalışılmış olup, üretim tekniğinin matrise bağımlılığı ortaya çıkarılmıştır. Matris yapısı ve üretim tekniği arasındaki ilişkinin sistematik deney planı ve kapsamlı karakterizasyon çalışmaları ile detaylı olarak irdelenmesinin literatüre önemli katkılar sunacağı değerlendirilmektedir.

Çalışılan toz kompozisyonlarının tek kristal üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılabileceği değerlendirilmektedir. Özellikle düşük yatırım ve üretim maliyetine sahip katı hal kristal büyütmesi (SSTG) tekniğiyle tek kristal üretimine

yönelik çalışmalarda kullanılması hızlı ve etkin sonuçlar alınması yönünden avantaj sağlayacaktır. Özellikle ağ. %0,6 Fe_2O_3 katkılı 66PMNPT kompozisyonunun yüksek piezoelektrik yük katsayısı ve dielektrik katsayısı değerleri nedeniyle tercih edilebilmesi önerilmektedir. Fe_2O_3 katkısının nihai özellik üzerindeki etkisinin daha net anlaşılabilmesi için, TEM incelemeleri ile domain hareketliliğinin ortaya çıkarılmasını hedefleyen çalışmalar gerçekleştirilebilir.

Ayrıca; her geçen gün daha yaygın olarak tercih edilen serigrafi tekniğiyle esnek kalın film yapıların üretiminde, serigraf tekniğine uygun macun kompozisyonunun geliştirilmesinde ağ. %0,6 Fe_2O_3 katkılı 66PMNPT kompozisyonunun tercih edilebileceği değerlendirilmektedir. Bu kapsamda ön denemeler yapılmış olup, başarılı sonuçların elde edilebileceği görülmüştür. Kalın film çalışmalarında piezoelektrik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını arttırmak amacıyla kompozisyona frit ilave edilmesi önemlidir. Maliyet etkin kalın film üretim teknikleriyle geliştirilen yapıların, enerji hasatlama ve nabız sensörü başta olmak üzere farklı kullanım potansiyellerinin detaylı olarak irdelendiği kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Abdelhadi, S. O., Dosoretz, C. G., Rytwo, G., Gerchman, Y., & Azaizah, H. (2017). "Production of Biochar from Olive Mill Solid Waste for Heavy Metal Removal". *Bioresource Technology*, 244, 759-767.

Akerib, D. S., Araújo, H. M., Bai, X., Bailey, A. J., Balajthy, J., Bedikian, S., & Lux Collaboration. (2014). "First Results from the LUX Dark Matter Experiment" at the Sanford Underground Research Facility. *Physical review letters*, 112(9), 091303.

Babooram, K., Ye, Z.G., (2004), "Polyethylene Glycol-Based New Solution Route to Relaxor Ferroelectric $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ ", *Chemistry of Materials*, 16 (25), 5365-71.

Barsoum, M. (2019), "Fundamentals of Ceramics". CRC press.

Barsoum, M.W., (2003), "Fundamentals of Ceramics", 1st edition, IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia.

Basu, R., et al. "Electroceramic Devices For Communication Systems." *Advances in Ceramics*, vol. 2, no. 2, 1983, pp. 134-153.

Bharadwaj, S. R., Varma, S., & Wani, B. N. (2012). "Electroceramics for Fuel Cells, Batteries and Sensors". *Functional Materials*, 639-674.

Bhoi, B., and Purohit, P. (2022). "A Brief Review on the Status of Binary and Ternary Relaxor-PT Materials". *Materials Today: proceedings*, 62, 5298-5301.

Bing, Y. H., & Ye, Z. G. (2002, June). "Growth and Characterization of Relaxor Ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ Single Crystals". In *Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002.* (pp. 447-450). IEEE.

Carter, C. B., Norton, M. G. (2007). "Ceramic Materials: Science and Engineering" (Vol. 716, p. 712). New York: springer.

Chen, Y. H., Uchino, K., and Viehland, D. (2001). "Substituent Effects in $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics." *Journal of electroceramics*, 6, 13-19.

Damjanovic, D. (2006). "Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials." *Science of hysteresis*, 337-465

Damjanovic, D., (1998), "Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics." *Reports on Progress in Physics*, 61(9), pp. 1267-1324.

Deng, X., et al. "Electroceramic Membranes for Self-Cleaning Applications." *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 4, 2017, pp. 1651-1659.

Fan, H., & Ke, S. (2009). ‘‘Relaxor Behavior and Electrical Properties of High Dielectric Constant Materials’’. Science in China Series E: Technological Sciences, 52(8), 2180-2185.

Fengbing, S., Qiang, L., Haisheng, Z., Chunhong, L., Shixi, Z., and Dezhong, S. (2004). ‘‘Phase Formation and Transitions in the Lead Magnesium Niobate–Lead Titanate System.’’ Materials chemistry and physics’’, 83(1), 135-139.

G. Xu, D. Viehland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane, Phys. Rev. B 68 (212) (2003)

Haertling, G.H., 1999, ‘‘Ferroelectric Ceramics: History and Technology’’, Journal of the American Ceramic Society, 82 (4), 797-818.

Han, Y., et al. "Electroceramic Materials for Integrated Circuit Applications." Journal of Materials Chemistry C, vol. 2, no. 47, 2014, pp. 9936-9953.

Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H., (1971), ‘‘Piezoelectric Ceramics’’, Academic Press, New York.

Johnson, C. D., et al. "Advances in Sensor Technologies for Electroceramics." Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 23, no. 4, 2002, pp. 255-262.

Jong M., Chen W., Geerlings H., Asta M., Persson K. A., (2015), ‘‘A Database To Enable Discovery and Design of Piezoelectric Materials’’, Scientific Data, 2, 150053.

Jordan, T. L. and Ounaies, Z., (2001), ‘‘Piezoelectric Ceramics Characterization NASA’’ (No. 2001-28). CR-2001-211225 ICASE report to NASA Langley Research Center. Report.

Kalem, V., Shih, W. Y., and Shih, W. H. (2018). ‘‘Dielectric and Piezoelectric Properties of PMN-PT Ceramics Doped with Strontium’’. Ceramics International, 44(3), 2835-2842.

Kao C. K., (2004), ‘‘Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes’’, 1st Edition, Elsevier Academic Press., 213-279.

Karaki, T., Adachi, M., Hosono, Y., & Yamashita, Y. (2002). ‘‘Distribution of Piezoelectric Properties In Pb [(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}]O₃ Single Crystal.’’ Japanese journal of applied physics, 41(4A), L402.

Kelly, J., Leonard, M., Tantigate, C., & Safari, A. (1997). ‘‘Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-x) Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃–xPbTiO₃ Ceramics’’. Journal of the American Ceramic Society, 80(4), 957-964.

Kimura, M., Ando, A., Maurya, D., and Priya, S. (2017). ‘‘Lead Zirconate Titanate-Based Piezoceramics’’. In Advanced piezoelectric materials (pp. 95-126). Woodhead Publishing.

King, H. W., Ferguson, S. H., Waechter, D. F., and Prasad, S. E. (2002). ‘‘An X-Ray Diffraction Study of PMN-PT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary’’. *Proc. ICONS*, 11-13.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). ‘‘Introduction to Ceramics’’, (Vol. 17). John Wiley & Sons.

Ko, J. S., Shin, Y. H., & Choi, S. W. (1994). ‘‘Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Strontium-Modified Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Ceramics’’. *Ferroelectrics*, 158(1), 259-263.

Krautkrämer, J., Krautkrämer, H., Krautkrämer, J., & Krautkrämer, H. (1990), ‘‘Ultrasonic Testing by Determination of Material Properties’’. *Ultrasonic Testing of Materials*, 528-550.

Kumar, P., Sharma, S., Thakur, O. P., Prakash, C., and Goel, T. C. (2004). ‘‘Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of PMN-PT (68: 32) System’’. *Ceramics International*, 30(4), 585-589.

Lei C., (2008), "Studies of Novel Lead-Free Piezoelectric and Relaxor Ferroelectric Materials", Simon Fraser University.

Li, F., Lin, D., Chen, Z., Cheng, Z., Wang, J., Li, C., and Zhang, S. (2018). ‘‘Ultrahigh Piezoelectricity in Ferroelectric Ceramics by Design’’. *Nature materials*, 17(4), 349-354.

Li, J., et al. "Advances in Electrochemical Energy Storage and Conversion—A Special Issue Dedicated to Professor Xi'an Chen." *Advanced Materials*, vol. 29, no. 47, 2017, p. 1702509.

Liu, X., et al. "Electroceramic Sensors: Recent Progress and Future Challenges." *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 1, 2012, pp. 1-26.

Mishaël, Y. G., Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M., Annabi-Bergaya, F., & Van Damme, H. (1999). ‘‘Interactions of Monovalent Organic Cations with Pillared Clays’’. *Journal of colloid and interface science*, 209(1), 123-128.

Moore, P., ‘‘Nondestructive Testing Handbook’’, Volume 7, American Society for Nondestructive Testing, 2007, pp. 319-321.

Moulson, A.J., Herbert, J.M., (2003), ‘‘Electroceramics: Materials, Properties, Applications’’, John Wiley and Sons Inc., New York.

Newnham, R.E., (2005), ‘‘Properties Of Materials Anisotropy, Symmetry and Structure’’, Oxford Science Publications, Oxford University Press.

Park, C. H., et al. "Electroceramic Materials for Supercapacitors: Present and Future." *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 44, 2016, pp. 17008-17034.

Rajesh, S., et al. "Electroceramic Antennas for Wireless Communication: A Review." *Materials Today Communications*, vol. 17, 2018, pp. 333-343.

Rajput, S., Ke, X., Hu, X., Fang, M., Hu, D., Ye, F., and Ren, X. (2020). ‘‘Critical Triple Point as the Origin of Giant Piezoelectricity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System’’. *Journal of Applied Physics*, 128(10).

Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.M., Granzow T., (2009), ‘‘Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics’’, *Journal of American Ceramic Society*, 92, (6), 1153-1177.

Rytwo, G., et al. "Electro-Ceramic Materials for Electro-Optical Devices." *Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 6, no. 9, 2012, pp. 990-998.

Shek, F. W. T., Benyon, R. C., Walker, F. M., McCrudden, P. R., Pender, S. L. F., Williams, E. J., & Iredale, J. P., (2002). ‘‘Expression Of Transforming Growth Factor-B1 By Pancreatic Stellate Cells and its Implications For Matrix Secretion and Turnover in Chronic Pancreatitis’’. *The American journal of pathology*, 160(5), 1787-1798.

Shimanuki, S., Saito, S., & Yamashita, Y. (1998). ‘‘Single Crystal of the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System Grown by the Vertical Bridgman Method and its Characterization’’. *Japanese journal of applied physics*, 37(6R), 3382.

Smith, A. B., et al. "Electroceramics in Functional Applications." *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 10, 2005, pp. 2269-2291.

Smith, W.F., (1996) ‘‘Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’’, 1. Baskı, Literatür yayınları, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoğlu.

Smolenskii, G. A. (1961). ‘‘New Ferroelectrics of Complex Composition’’. *IV. Soviet Physics-Solid State*, 2, 2651-2654.

Swartz, S. L., & Shrout, T. R. (1982). ‘‘Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate’’. *Materials Research Bulletin*, 17(10), 1245-1250.

Tannous, C. (2017). ‘‘Symmetry and Piezoelectricity: Evaluation of α -quartz Coefficients’’. *European Journal of Physics*, 38(6), 065502.

Trolier-McKinstry S., (2008), ‘‘Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials’’
Uchino K., (2000). ‘‘Ferroelectric Devices’’, Marcel Dekker, Inc.

Valasek, J. (1921). ‘‘Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt’’. *Physical review*, 17(4), 475.

Wang, F., Wang, H., Yang, Q., Zhang, Z., and Yan, K. (2021). ‘‘Fine-Grained Relaxor Ferroelectric PMN-PT Ceramics Prepared Using Hot-Press Sintering Method’’. *Ceramics International*, 47(11), 15005-15009.

Wang, Y., et al. "Electroceramic Sensors for Environmental Monitoring." *Sensors*, vol. 18, no. 9, 2018, p. 2943.

Ye, Z. G., Noheda, B., Dong, M., Cox, D., and Shirane, G. (2001). ‘Monoclinic Phase in the Relaxor-Based Piezoelectric/Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ system’. *Physical review B*, 64(18), 184114.

Zhang, C., et al. "Silicon Carbide Power Electronics: Emerging Technology for the Next Generation Electric Grid." *Advanced Materials*, vol. 31, no. 47, 2019, p. 1807313.

Zhang, S., & Li, F. (2012). ‘High Performance Ferroelectric Relaxor- PbTiO_3 Single Crystals: Status and Perspective’. *Journal of Applied Physics*, 111(3).

ÖZGEÇMİŞ

Abdullah Buğra BOĞAZKESENİ, Lise Öğrenimini 2012 yılında İzmir’de tamamladı. 2013 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başladığı Lisans eğitimini 2019 yılında tamamladı. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans eğitimine başladı.