

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $[\text{PbTiO}_3]$
PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ HASATI UYGULAMALARI

AYŞE BERKSOY YAVUZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP
[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]- [PbTiO₃] PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ HASATI
UYGULAMALARI

AYŞE BERKSOY YAVUZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE

2018

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

**FABRICATION, CHARACTERIZATION
AND ENERGY HARVESTING
APPLICATION OF CRYSTALLOGRAFIC
TEXTURED $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $[\text{PbTiO}_3]$
CERAMICS**

AYŞE BERKSOY YAVUZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE

2018



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/11/2018 tarih ve 2018/55 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/12/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe BERKSOY YAVUZ' un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr Ebru MENŞUR ALKOY

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Burç MISIRLIOĞLU

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Çınar ÖNCEL

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ali AKMAN

ONAY

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

ÖZET

Enerji hasatı (EH) uygulamaları uzun yıllardır çalışılmasına rağmen akıllı sistemler için nasıl tasarlanacağı yeni bir teknolojidir. Son yıllarda, aktif bir araştırma alanı olan enerji hasatı aygıtları özellikle giyilebilir ürünlerde, askeri ya da sivil mobil ve telsiz elektronik cihazlarda, kablosuz algılayıcı ağları gibi birçok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. Kablosuz algılayıcı ve mikro-elektro-mekanik sistemlerdeki (MEMS) son gelişmeler, enerji hasatı uygulamalarının geleneksel bataryalara alternatif olabileceğini göstermektedir. Piezoelektrik malzemeler mekaniksel etkiyi elektrik sinyale dönüştürdüğü için enerji hasatı aygıtlarına entegre edildiğinde kablosuz algılayıcı sistemlere (RF-ID) güç sağlaması bakımından önemlidir. Enerji hasatı tasarımlarında yapılan çalışmalar sonucu EH uygulamaları için alternatif olarak literatürde kalın film olarak da adlandırılan ince plakalar, ince filmler ve kütsel formdaki malzemeler arasındaki boşluğu doldurmaları bakımından önemlidir. Bu noktada tek kristaller de tercih edilmektedir. Fakat yüksek üretim maliyetleri ve homojenizasyon sorunu sebepleri ile uygulamaya konulmaları zordur. Son dönemlerde, tanelerin tercihli olarak belirli doğrultularda yönlendirilmesi ile kristalografik doku (texture) kazandırılarak üretilen seramikler pahalı bir alt yapı gerektirmeden tek kristaller ve ticari kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - PZT) ile yarışabilecek üstün özellikler sergilemeleri bakımından dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, elektriksel özellikleri geliştirilen kurşun temelli bir katı eriyik olan $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) katı eriğinin dokulu ve plaka şeklinde (200-1000 mikron aralığında) üretilmesi ile elde edilen seramikler kullanılarak, farklı enerji hasatı tasarımları yapılmıştır. EH cihaz uygulamalarının dokulu malzemeden yapılacak olması bu doktora çalışmasını özgün yanıdır. Diğer özgün yanı ise dokulu seramiklerin standart özelliklerinin ortaya konmasıdır. Bu doktora tezinden iki SCI makale yayınlanmış ve çalışma çerçevesinde bir TÜBİTAK 1002 projesi tamamlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dokulu seramikler, PMN-PT, Enerji hasatı, Şablon parçacıklar, Elektriksel ve elektromekaniksel özellikler.

SUMMARY

Although energy harvesting (EH) applications have been studied for many years, the question of designing them for smart systems is a rather new technology. In recent years, energy harvesting devices have become a popular field of research especially in wireless sensor networks, wearable products, military or civilian mobile and wireless electronic devices (with high power input at low frequencies). Recent developments in wireless sensors and micro-electro-mechanical systems (MEMS) indicate that energy harvesters can become an alternative to traditional batteries. Since piezoelectric materials convert mechanical energy into electrical signals, they gain importance for powering the wireless sensor systems (RF-ID) when they are integrated into energy harvesters. In recent years, ceramics fabricated with a crystallographic texture by preferentially orienting the grains in certain orientations, have attracted attention due to their superior properties that can compete with single crystals and commercial lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -PZT) without requiring an expensive infrastructure . In addition, using templated grain growth and tape casting methods, textured ceramics with millimeter thickness can be successfully produced.

In this thesis; $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,325\text{PbTiO}_3$ (referred to as PMN-PT) piezoceramics, which was a lead-based solid solution with improved electrical properties, will be fabricated in thin plate form, and then energy harvesting designs was be realized. Designing and fabricating an EH device based on a textured piezoceramic is the original aspect of this thesis. Additionally, the thesis did not only contribute to the literature in terms of an application of thin textured ceramics, it was also contribute to the economy through development of potential devices. It was yet another objective of the project to present the standard electrical properties of the textured materials. Two SCI papers were published in this thesis and a TÜBİTAK 1002 project was completed.

Keywords: Textured ceramics, PMN-PT, Energy harvesting, Template particles, Electrical and electromechanical properties.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince akademik bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen, akademik hayatını ve hayata bakış açısını örnek aldığım saygı değer danışmanın Prof. Dr. Ebru Menşur Alkoy’a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, akademik olarak desteklerinden dolayı ve doktora başladığım ile dönemlerde tez danışmanım olan değerli hocam Prof. Dr. Sedat Alkoy’a teşekkür ederim. Sayın tez izleme komite üyelerim Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz’a ve Doç. Dr. Burç Mısırlıoğlu’na tez çalışmasına değerli önerileri için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasına gerekli finansal desteği “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” çerçevesinde 117M086 nolu proje ile sağlayan TÜBİTAK’a ve TÜBA-GEBİP’e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca fikir alışverişinde bulunduğumuz değerli arkadaşlarım Dr. M. Yunus Kaya, Dr. Ali Sabri Berkem’e teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca yüksek lisanstan bugüne dek yardımlarını esirgemeyip, tecrübelerini paylaşan değerli arkadaşlarım Dr. Sinan Dursun, Dr. Erdem Akça, Dr. Mehmet Konyar’a ve çalışma ortamımızı neşeli kılan değerli arkadaşlarım M. Ünsal Ünver, Kadir Koçak, Hüseyin Alptekin Sarı, Murat Murutoğlu’na ve piezoaygıtlar araştırma grubu üyelerine en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, X-ışını analizlerinde Sayın Adem Şen’e ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizlerinde Sayın Ahmet Nazım’a, XPS analizleri için Doç. Dr. Osman Öztürk’e ve Arş. Gör. Ayşe Sönmez’e, Geçirimli Elektron Mikroskobu analizleri için ise Anadolu Teknik Üniversitesi öğretim üyeleri Dr. Umut Savacı’ya ve Prof. Dr. Servet Turan’a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve bana güç veren sevgili anne ve babam Fatma-Mehmet Avni Berksoy’a desteklerini her zaman hissettiğim kardeşlerim Nesrin Öder ve Aylin Saruhan’a teşekkür ederim. Ayrıca bu tezi yazarken bana destek veren, hayatımı kolaylaştıran ve beni kendi çocuklarından ayırmayan sevgili annem ve babam Nuran-Muhittin Yavuz’a en içten teşekkürler.

Son olarak bu zorlu ve stresli yolda desteğini her zaman hissettiğim, varlığıyla da hayatıma güzellikler katan hayat arkadaşım Erman Yavuz’a teşekkür ederim. Bu tezi yazmamda bana en büyük gücü veren sen kıymetlim, can oğlum Kerem sana en içten teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki doğdun, iyi ki varsın.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xxiv
1.GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Potansiyel Enerji Kaynakları	5
2.1.1. Titreşim Esaslı Kaynaklar	9
2.2. Titreşim Enerji Dönüşümü için Genel Model	11
2.3. Temel Dönüşüm Mekanizmalar	14
2.3.1. Elektromanyetik Dönüştürücüler	16
2.3.2. Elektrostatik Dönüştürücüler	17
2.3.3. Piezoelektrik Dönüştürücüler	18
2.4. Piezoelektrik Özellikler	18
2.4.1 Ferroelektrik Özellikler	21
2.4.1.1. Perovskit Yapı	23
2.4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Faz Geçişleri ve Curie (T _c) Sıcaklığı	24
2.5. Piezoelektrik Enerji Hasatı	25
2.5.1. Piezoelektrik Enerji Hasatına Etki Eden Parametreler	26
2.5.2. Piezoelektrik Parametreler ve Enerji Hasatı Tasarımları	29
içi Mükemmelliyet Kat Sayıları (FOM)	
2.5.3. Enerji Hasatı Tasarımlarında Piezoelektrik Malzeme	31
Seçimi	
2.5.3.1. Piezoseramiklere Katkılamanın Etkisi	33
2.5.3.2. Relaksör Özellik ve PMN-PT Katı Eriyik Sistemi	36

2.5.4.Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Parçacıkların Karakteristik Özellikleri	39
2.5.4.1. Şablonlu Tane Büyümesinin Kinetiği	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
3.1. PMN-PT Tozların Sentezlenmesi, Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu	42
3.2. Plakasal Şablon Parçacıkların Üretimi	45
3.2.1. BaTiO ₃ (BT) Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi	45
3.3. Pres ve Şerit Döküm Yöntemi ile PMN- PT Seramiklerin Üretimi ve Yapısal Karakterizasyonları	47
3.4. Pres ve Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekaniksel Karakterizasyonları	51
3.4.1. Piezoelektrik ve Elektromekaniksel Parametrelerin Hesaplanması	52
3.5. ATILA (SEA) Analiz Yöntemi ile Unimorf Cihazların Modellenmesi	58
3.6. Dokusuz, Dokulu PMN-PT Unimorf Cihazların Üretimi ve Karakterizasyonları	58
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	60
4.1. Isıl İşlem Sonrası Faz ve Mikroyapı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60
4.1.1. MgNb ₂ O ₆ (Columbite) Tozunun X-Işını Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi	60
4.1.2. PMN-PT Tozlarının X-Işını İncelemeleri	61
4.1.3. Pres ile Hazırlanan Katkılı ve Mn Katkılı PMN-PT Seramiklerin Yapısal Karakterizasyonları	62
4.2. Pres ile Hazırlanan PMN-PT Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekaniksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi	68
4.3. Şablon Parçacıkların Faz ve Mikroyapı Analizi	82
4.3.1. BaTiO ₃ (BT) Şablon Parçacıkların Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	82

4.4. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Yapısal Özellikleri	86
4.5. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekanisel Özelliklerinin Değerlendirilmesi	98
4.5.1. PMN-PT Seramiklerin Empedans Spektroskopisi ve İletkenlik Analizleri	111
4.6. PMN-PT Seramikler ile Unimorf Cihazların Tasarlanması, Modellenmesi ve Portatif Üretimi ve Karakterizasyonları	119
5. GENEL SONUÇLAR	136
6. ÖNERİLER	140
 KAYNAKLAR	 142
ÖZGEÇMİŞ	151
EKLER	152

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$^{\circ}$	: Derece
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin derece
%	: Yüzde
2θ	: X-ışını kırınımı yatay eksen
Ω	: Ohm
η	: Enerji hasatının verimi
dk	: Dakika
s	: Saniye
ρ_f	: Sıvının yoğunluğu
ρ	: Yoğunluk
$\emptyset$	: Numune Çapı
$\emptyset$	: Tek bir döngü üzerindeki manyetik akı
A	: Yüzey alanı
A	: İvme
a,b,c	: Kafes Parametreleri
dL	: İndükleyici bobin boyunca uzunluk vektöründeki değişim
B	: Manyetik alan
χ_{die}	: Dielektrik duygunluk
v_{ij}	: Poisson oranı
k	: Yay sabiti
l	: Numune boyu
t	: Numune kalınlığı
w	: Numune genişliği
r	: Numune yarıçapı
% S	: Yüzde gerinim
D_i	: Dielektrik yerdeğiştirme
Z	: Empedans
Z_m	: Rezonans Frekansındaki Empedans Değeri

$z(t)$	: Yay sapmasını
Y_o	: Dış uyarım genliği
dB	: Desibel
F	: Farad
d_{ij}	: Piezoelektrik yük katsayısı
g_{ij}	: Piezoelektrik voltaj kat sayısı
k_{eff}	: Efektif elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_{ij}	: Elektromekanik bağlaşma katsayısı tensör notasyonu
k_p	: Düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_t	: Kalınlık elektromekanik bağlaşma katsayısı
S_{ijkl}	: Elastik uyum tensör notasyonu
C_{ijkl}	: Elastik sıkılık tensör notasyonu
f_a	: Anti-rezonans frekansı
f_r	: Rezonans frekansı
Q_m	: Mekanik kalite faktörü
T_c	: Curie sıcaklığı
C	: Kapasitans
ϵ_0	: Vakumun geçirgenliği
ϵ^*	: Kompleks dielektrik sabit
ϵ'	: Dielektrik sabitin gerçek kısmı
ϵ''	: Dielektrik sabitin sanal kısmı
ϵ_r	: Dielektrik geçirgenlik
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp
X	: Mekanik gerilme
x	: Mekanik gerinim
ω_n	: Sistemin yay kütlesi
E	: Elektrik alan
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan
E_c^+	: Pozitif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan
E_c^-	: Negatif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan
E_{int}	: İçsel dipolar elektrik alan
pC/N	: Piko Coulomb/Newton
P	: Polarizasyon

P_d	: Enerji sönümlleme dahilinde yayılan enerji
P_r	: Kalıntı polarizasyon
P_s	: Kendinden polarizasyon
R_A	: A konumundaki atom çapı
R_B	: B konumundaki atom çapı
R_O	: Oksijenin atom çapı
N	: Newton
N	: İletken bobinin sarım sayısı
v	: Mıknatısın hız vektörü
μPa	: Mikro paskal
Pa	: Paskal
MPa	: Mega paskal
Hz	: Hertz
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
GHz	: Gigahertz
$\text{\AA}$	: Angström
pm	: Pikometre
nm	: Nanometre
μm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
m	: Metre
m	: Sismik kütle
pm	: Pikometre
mV	: Milivolt
V	: Volt
W	: Watt
$Watt-s$	: Watt-saat
kV	: Kilovolt
$ATILA$	: Dönüştürücülerin laplas denklemler integrasyonu analizi
AC	: Alternatif Akım
ABO_3	: Perovskit yapı temsili gösterimi

Bkz	: Bakınız
DTA-TG	: Diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz
DC	: Doğru akım
DFG	: Difüz faz geçisi
EDX	: Enerji ayırıcı X-ray analizi
EH	: Enerji Hasatı
EM	: Elektromanyetik
EMK	: Elektromotor Kuvvet
ES	: Elektrostatik
FOM	: Mükemmelliyet kat sayısı
GSM	: Global systems for communication
F_{yay}	: Yay kuvveti
IEEE	: Elektrik ve elektronik mühendisleri enstitüsü
IoT	: Internet of Thing
JPDS	: Difraksiyon data kartı
LCR	: İndüktans-kapasitans-rezistans
MEK	: Metil etil keton
MEMS	: Mikro-Elektro-Mekanik Sistem
MFS	: Morfotropik faz sınırı
NSD	: Nano boyut domain
PBP	: Benzil Bütyl Fatalat
PE	: Piezoelektrik
PIN	: Kurşun İndiyum Niyobat
PEG	: Polietilen Glikol
PMN	: Kurşun Magnezyum Niyobat
PVB	: Plivinilbütrol
PT	: Kurşun Titanat
RF ID	: Kablosuz Algılayıcı Sistemleri
RF	: Radyo Frekansı
PZT	: Kurşun Zirkonat Titanat
Rpm	: Dakikada Dönüş Hızı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

STEM-	:	Yüksek açılı halka şeklindeki karanlık alan tarama geçirimli
HAADF		elektron mikroskobu
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
TEM-BF	:	Aydınlık alan geçirimli elektron mikroskobu
YSZ	:	Ytria stabilize zirkonya
WSNs	:	Kablosuz Sensör Ağları
XRD	:	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Enerji Hasatının (EH) genel çalışma prensibi.	5
2.2: Potansiyel enerji hasatı kaynaklarının sınıflandırılması.	6
2.3: Titreşimler, güneş ve çeşitli pillerden elde edilen gücün kıyaslanması.	8
2.4: Geleneksel enerji hasatının temel bileşenleri.	10
2.5: Titreşim esaslı enerji hasatının şematik diyagramı.	11
2.6: Lineer titreşim esaslı enerji hasatının temsili gösterimi	12
2.7: 2003-2013 yılları arasında Web of Science'ta yayınlanan piezoelektrik, elektromanyetik ve elektrostatik dönüşümleri kullanan EH tasarımları ile ilgili yayınların sayısı.	14
2.8: Mekanik enerjiden elektrik enerjisine dönüşümünün enerji yoğunluğuna göre kıyaslanması.	15
2.9: Basit elektromanyetik EH'nin şematik gösterimi	16
2.10: Temel elektrostatik jeneratörler (çoğaltılmış çizim): a) dikey hareket, b) kayma, c) hareketsiz, d) eğilme-bükülme ve e) tek elektrot modları.	18
2.11: a) Düz, b) ters piezoelektrik etkilerin temsili gösterimi.	19
2.12: Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı	20
2.13: Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkileri.	21
2.14: Tetragonal perovskit ferroelektrikte, a) 180° ve b) 90° ferroelektrik domainlerin ve domain duvarı bölgelerinin gösterimi.	22
2.15: a) Ferroelektrik P-E histesis döngüsü, b) S-E eğrisi.	23
2.16: Perovskit yapıda a) kübik, b) tetragonal ve c) ortorombik yapı.	24
2.17: Perovskite yapıdaki paraelektrik fazdan ferroelektrik faza dönüşümünün iki eksenli çizimi.	25
2.18: Piezoelektrik enerji hasatının temel yapısı a) bimorf, b) unimorf.	26
2.19: Piezoelektrik malzemeler için a) “33” ve b) “31” modların şematik gösterimi.	27

2.20:	Mesnetli unimorf ve bimorf yapıların a) d_{33} , b) d_{31} modunda kutuplama doğrultusu ve elektrot tasarımları.	28
2.21:	Mesnetli unimorf veya bimorf cihazların, a) ince plaka şekli, b) ucuna ağırlık eklenmesi, c) fazla sayıda unimorf sıralanması ve d) metalik altlık kalınlığı gibi parametrelerin rezonans frekansına etkisi.	33
2.22:	Kutuplu piezoelektrik seramiklerde elektromekanik sabitlerin yön indisleri.	33
2.23:	PZT’de a) alıcı, b) verici katkı için kristal kusurları.	35
2.24:	PZT’de alıcı ve verici katkı için, a) PE histeresis, b) kelebek gerinim eğrisi.	36
2.25:	$A(B_{II/2}B_{III/2})O_3$ perovskit tipi kristal modeli: a) küçük hareketli boşluklu düzenli, b) büyük hareketli boşluklu düzensiz yapı [$O=B_I$ (düşük valanslı katyon) ve $\bullet B_{II}$ (yüksek valanslı katyon)].	37
2.26:	PMN-PT ikili sistemine ait faz diyagramı, K: Kübik, R: Rombohedral, T: Tetragonal ve M: Monoklinik.	38
2.27:	a) Rastgele yönelenmiş, b) fiber, c) plakasal şablon kullanarak dokulu seramiklerin ve d) tek kristallerin mikroyapılarının şematik çizimi.	39
2.28:	ŞTB yöntemi ile doku oluşum mekanizmasının temsili gösterimi, a) matris tozu ile sarılan BT şablonları, b) şablon ile matris arayüzeyinde sıvı fazın oluşumu, c) ince taneli matrisi tüketerek dokulu PMN-PT tanelerinin homoepitaksiyel büyümesi, d) Dokulu PMN-PT tanelerinin yavaş büyümesi, e) yüksek oranda $[001]_c$ doku oluşumu.	41
3.1:	a) PMN-PT tozların, b) PMN-PT seramiklerin genel üretim şeması.	45
3.2:	$BaTiO_3$ (BT) sentezinde kullanılan öncü a) $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT), b) $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBiT) şablon parçacıklarının üretim aşamaları.	46
3.3:	a) Anizometrik $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıkların üretim aşamaları, b) öncü BiT, BaBT ve BT şablon parçacıklarının yapısı.	47
3.4:	Dokulu PMN-PT seramiklerin üretilmesine ait akış diyagramı.	49

3.5:	Şerit döküm bıçağında şablon parçacıkların hizalanması ve sinterleme aşaması sonrası şablon parçacıkların diğer taneleri yönlendirmesi.	49
3.6:	a) θ -2 θ taraması (XRD), b) ω taraması (rocking curve).	51
3.7:	Empedans-frekans döngüsünün frekansın fonksiyonu olarak gösterimi.	52
3.8:	Plakasal piezoseramikler kullanılarak tasarlanan unimorf cihaz yapıları.	59
4.1:	1150°C'de 4 saat süre ile kalsine edilen MgNb ₂ O ₆ tozuna ait X-ışınları kırınım deseni	61
4.2:	PMN-PT tozlarının a) 750°C, b) 800°C, c) 850°C sıcaklık değerlerinde 2 saat süre kalsine işlemi sonrası X-ışını kırınım desenleri, b)750°C'de 2 saat kalsine edilen tozların kırma sonrası tane boyutu.	62
4.3:	1150°C'de 2 saat süre ile a) oksijen atmosferinde ve b) atmosfer koşullarında sinterlenen a) katkısız, b) 0,2 mol, c) 0,4 mol, d) 0,6 mol, e) 0,7, f) 0,8 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklere ait X-ışını kırınım desenleri.	63
4.4:	PMN-PT seramiklerin farklı mol oranında Mn katkısına ve sinterleme atmosferlerine bağlı olarak yoğunlukların değişimi.	64
4.5:	1150°C'de 2 saat süre ile atmosferik koşullarda sinterlenen a) katkısız, c) %0,2, e) %0,4 mol Mn, oksijen atmosferinde sinterlenen b) katkısız, d) % 0,2, f) %0,4 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri	66
4.6:	1150°C'de 2 saat süre ile atmosferik koşullarda sinterlenen a) %0,6, c) %0,7, e) %0,8 mol Mn katkılı, oksijen atmosferinde sinterlenen b) %0,6 d) %0,7, f) %0,8 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.	67
4.7:	a) Katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı, 1150°C'de 2 saat süre ile oksijen ve normal atmosferik koşullarda sinterlenen PMN-PT seramiklerin histerisis eğrileri.	71

4.8:	a) Oksijen atmosferinde sinterlenen katkısız, atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı seramiklerin bipolar % gerinim eğrileri.	73
4.9:	Oksijen atmosferinde sinterlenen katkısız, atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin unipolar gerinim eğrileri.	75
4.10:	Histerisiz hesabında kullanılan değerlerin gösterimi.	75
4.11:	Normal atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlenen a) %0,2 mol, b) % 0,4 mol ve c) % 0,7 mol Mn katkılı kutuplu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri ve her iki faz geçişinin detaylı gösterimi.	77
4.12:	Normal atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlenen (a) %0,2, b) %0,4 ve c) %0,7 mol MnO ₂ katkılı kutuplu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıpları.	78
4.13:	Katkısız ve Mn katkılı oksijen atmosferinde sinterlenen PMN-PT seramiklerin 10 kHz frekans değerindeki sıcaklığa bağlı a) dielektrik sabiti, b) dielektrik kayıpları.	79
4.14:	Pres ile hazırlanan a) atmosferik koşullarda, b) oksijen ortamında sinterlenen PMN-PT seramiklerin değişen Mn mol oranına göre g ₃₃ ve d ₃₃ .g ₃₃ değerleri.	81
4.15:	Oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) % 0,2 mol, b)% 0,4 mol ve c)% 0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak bağlaşma katsayılarının değişimi.	82
4.16:	BiT Şablon parçacıklarının ETS ve TMC yöntemleri ile final <001> BT şablonlarına dönüşüm işlemi sonrası temsili kristal yapıları.	83
4.17:	Yıkama sonrası BiT şablon parçacıklarının a) X-ışını kırımın deseni, b) mikroyapısına ilişkin SEM görüntüsü.	84
4.18:	Tabakalı yapıya sahip BaBiT şablon parçacıklarının a) X-ışını kırımın deseni, b) mikroyapısına ait SEM görüntüsü.	85

4.19:	950°C’de 3 saat süre koşullarında ısıtıl işlem uygulanan BT şablon parçacıkların nitrik asit/su ile yıkama sonrası a) X-ışını kırınım deseni, b) SEM analizi.	86
4.20:	BT şablon parçacıkların nitrik asit/su ile yıkama sonrası EDX analizi	86
4.21:	PMN-PT dökümünden sinterleme öncesi alınan DTA-TG analizi.	88
4.22:	Farklı oranlarda BT şablon içeren dokulu PMN-PT seramiklerin a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat süre ile sinterlenen, d) 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 ve %3 BT şablon içeren dokulu tek şeritlerin sinterleme sonrası X-ışını kırınım desenleri.	88
4.23:	PMN-PT seramiklerin a) taneleri rastgele yönelmiş 1150°C’de 2 saat, hacimce %1 BT içeren b) 2 saat, c) 6 saat, d) 10 saat süre ile sinterlenme koşullarına bağlı olarak SEM görüntüleri.	90
4.24:	1150 °C sıcaklığında 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 BT şablon içeren dokulu PMN-PT seramiklerin ısıtıl dağlama sonrası a) kesit, b) kesit ve c) yüzeyine ait SEM görüntüleri.	91
4.25:	1150°C’de 2 saat süre ile oksijen ortamında sinterlenen %0,7 mol Mn katkılı dokusuz ve hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin a) XRD grafikleri, b) PeakFit programında düzenlenen rocking curve analizi, c) rocking curve analizi (siyah çizgi March-Dollase denkleminde fit edilmiş durumu ifade etmektedir).	93
4.26:	1150°C sıcaklığında 2 saat süre ile sinterlenen a) taneleri rastgele yönelen, hacimce %1 BT şablon içeren %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiklerin b) doğrudan kesit, c) ısıtıl dağlama sonrası mikroyapı görüntüleri.	94
4.27:	Hacimce % 1 içeren BT içeren % 0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiğin genel görünümünü gösteren SEM-BSE görüntüsü.	95
4.28:	FIB lamelinin TEM-BF görüntüsü ve ilgili EDX spektrumları ve inceleme sonuçları.	96
4.29:	TEM-BF görüntüsü.	96
4.30:	BT şablon parçacıklarının, a) STEM-HAADF ve b) STEM-BF görüntüsü.	97
4.31:	a) BT şablonunda EDX çizgi tarama analizi ile ilgili resim ve b) bu bölgenin STEM-BF görüntüsü.	97

4.32:	Daha yüksek büyötmeli a) PMN-PT, b) BT şablonlarının TEM-BF göröntöleri.	98
4.33:	şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde a) 2 saat, b) 6 saat ve c)10 saat süre ile sinterlenen taneleri rastgele yönlenmiş, hacimce %1 ve %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin bipolar gerinim eğrileri.	99
4.34:	şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde 2, 6 ve 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerinin hacimce % BT oranına göre değışen kalıntı polarizasyon (P_r) ve piezoelektrik yük kat sayıları (d_{33}).	101
4.35:	şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde a) 2 saat, b) 10 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 ve %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin unipolar gerinim eğrileri.	101
4.36:	a)-b) Dokusuz, hacimce c)-d) %1 BT ve e)-f) %3 BT kullanılarak doku özelliğı kazandırılan PMN-PT seramiklerin sıcaklığı bağı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçömleri.	104
4.37:	Hacimce % 1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin kutuplama öncesi sıcaklığı bağı dielektrik sabiti davranış.	105
4.38:	1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) taneleri rastgele yönlenmiş, b) hacimce %1BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin sıcaklığı bağı bağlaşma kat sayıları.	106
4.39:	şerit döküm yöntemi ile üretilen %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu PMN-PT seramiklerin şekil 4.35 a) P-E ve b) çift kutuplu ve c) unipolar S-E eğrilerinin karşılaştırılması	107
4.40:	şerit döküm ile hazırlanan %0,7 mol Mn katkılı, a) dokusuz, c) dokulu PMN-PT örneklerin sıcaklığı bağı dielektrik sabitleri ve b) dokusuz, d) dokulu dielektrik kayıpları.	108
4.41:	Bileşen değerlerine bağı olarak seri-paralel RC devresi ve karşılık gelen frekans tepkisi.	112
4.42:	a)-b) Taneleri rastgele yönlenmiş ve c)-d) hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin Reel empedans (Z') ve sanal (Z'') değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığı bağı değışimleri.	113

4.43:	a)-b) Taneleri rastgele yönlenmiş % 0,7 Mn katkılı ve c)-d) % 0,7 Mn katkılı hacimce %1 dokulu % 0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin Reel empedans (Z') ve sanal (Z'') değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri	115
4.44:	Şerit döküm yöntemi ile üretilen a) katkısız, %1 BT içeren dokulu, c) %0,7Mn katkılı, d) %0,7 Mn katkılı %1BT ile dokulu seramiklerin normalize frekansın (f/f_{mak}), normalize sanal empedansının (Z''/Z''_{mak}) fonksiyonu.	117
4.45:	a) Katkısız, c) %0,7 mol Mn katkılı, hacimce % 1BT içeren dokulu b) katkısız, d) %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin farklı sıcaklıklardaki Cole-Cole eğrileri.	118
4.46:	35mm metal esnek gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf, a) yüksek frekanstaki deney ve modelleme ile belirlenen, b) deneysel düşük frekanstaki empedans spektrumları.	121
4.47:	PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 50 Hz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	121
4.48:	PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 106kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	122
4.49:	PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 221kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	122
4.50:	382 kHz frekans değerinde modelleme ile belirlenen hareket modları.	122
4.51:	87mm metal esnek gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf, a) yüksek frekanstaki deneysel ve modelleme ile belirlenen, b) deneysel düşük frekanstaki empedans spektrumları.	123
4.52:	PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 100 Hz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	124
4.53:	PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 75,3 kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	124
4.54:	87mm metal esnek gövde üzerine 20x4x1 mm boyutlarında PMN-PT yapıştırılması ile üretilen unimorfun yüksek frekanstaki deney ve modelleme ile belirlenen empedans spektrumları.	125

4.55:	PMN-PT ile tasarlanan unimorf cihazın 109kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.	125
4.56:	87 mm metal gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf cihazda seramiğin yapıştırılmasında iki farklı yapıştırıcı etkisinin deneysel olarak belirlenen empedans-frekans spektrumlarının kıyaslanması.	126
4.57:	Piezoelektrik seramik kullanılarak tasarlanan unimorf cihazların karakterizasyonunda kullanılan titreşim esaslı test sistemi ve cihazların bağlantılarını gösteren diyagram.	126
4.58:	a) Piezoelektrik esaslı enerji hasatı uygulamaları için tasarlanan unimorf yapıların test sistemi, b) cihazların titreştirici üzerinde mesnetlenmiş görüntüsü	127
4.59:	a) PZT-5H-87-1 kodlu unimorf tasarımın yüksüz ve 0,1 gr yüklü, b) PZT-5H-80-1 tasarımının 0,1 gr yüklü ve yüksüz, c) PZT-5H-80-1 tasarımının 10 ohm direnç bağlanarak 0,1 gr yüklü ve yüksüz ölçüm sonuçları.	130
4.60:	P-R-0,7Mn-87-1 isimli unimorf tasarımın a) yüksüz ve 0,1 gr yüklü, b) 10 ohm direnç bağlanarak yüksüz ve 0,1 gr yüklü, c) 50kohm direnç bağlanarak yüksüz ve 0,1 gr yüklü ölçüm sonuçları.	131
4.61:	P-D-0,7Mn-87-1 isimli unimorf tasarımlarının yüksüz, 0,1 gr yüklü a) dirençsiz, b) 10 ohm direnç ve c) 50 kohm direnç bağlanması ile alınan ölçümlerin kıyaslamalı gösterimi.	132
4.62:	P-D-0,7Mn-87-1, P-D-0,7Mn-87-0,7 ve P-D-0,7Mn-87-0,4 isimli unimorf tasarımlarının çıkış voltajlarının a) yüksüz, b) 0,1 gr yüklü kıyaslamalı gösterimi.	133
4.63:	P-D-0,7Mn-87-0,4 isimli unimorf tasarımlarının yüksüz, 0,1 gr yüklü a) dirençsiz, b) 10 ohm direnç ve c) 50 kohm direnç bağlanması ile çıkış voltajlarının kıyaslamalı gösterimi.	134

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Enerji kaynakları ve güç toplayıcı kaynaklarının kıyaslanması.	7
2.2: Hasat gücüne göre farklı enerji kaynakları.	9
2.3: Çeşitli kaynaklar için ivme (ms^{-2}) büyüklüğü ve temel titreşim modunun frekansı.	10
2.4: Titreşim esaslı dönüşüm mekanizmalarının özellikleri ve kıyaslanması	15
2.5: Ticari PZT seramiklerin tipik dielektrik ve piezoelektrik özellikleri.	31
2.6: Çeşitli relaksör esaslı PMN-PT, PIN-PMN-PT ve PMN-PZT tek kristallerinin özelliklerinin kıyaslanması.	32
2.7: Dokulu olarak üretilerek özellikleri geliştirilen piezoseramikler.	33
2.8: PZT’de yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri.	34
3.1: Toz sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri.	42
3.2: Standart elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan belirli geometrilerdeki piezoseramikler.	53
4.1: Farklı atmosfer koşullarında sinterlenen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin 30kV/cm elektrik alandaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.	72
4.2: Tek eksenli preste hazırlanan ve farklı atmosfer koşullarında sinterlenen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.	80
4.3: 1150°C’de 2 saat ve 10 saat süresince oksijen atmosferinde sinterlenen BT şablon içermeyen ve hacimce %1 ve % 3BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin kutuplama sonrası % maksimum unipolar ve d_{33}^* yüksek alan yük katsayısı ve % histerisiz değerleri.	102

4.4	Şerit döküm yöntemi ile üretilen 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen taneleri rastgele yönlenmiş ve hacimce %1, %3 BT içeren PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri	106
4.5	Şerit döküm yöntemi ile üretilen 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.	109
4.6	Dokusuz, %0,7 mol Mn katkılı ve Dokulu PMN-PT seramiklerin IEEE standartlarına göre hazırlanan elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.	110
4.7	Şerit döküm yöntemi ile üretilen katkısız ve %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin R_b , ve f_0 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri	119
4.8	Genellikle unimorf ve bimorf tasarımlarında metal esnek gövde olarak kullanılan esnek gövdelerin fiziksel özellikleri.	128
4.9	Unimorf cihaz uygulamalarında kullanılan isimlendirme parametreleri.	128
4.10	PZT-5H kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.	130
4.11	%0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş PMN-PT kullanılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.	131
4.12	0,7Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.	132
4.13	Farklı kalınlığa sahip %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.	134
4.14	Dokulu %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.	135

1. GİRİŞ

Mekaniksel titreşim, ısı kaynakları, sürtünme kaynakları, güneş ışığı gibi etkiler mikro enerji hasatı teknolojilerinde mW veya μ W seviyelerinde güç üretmektedir. Kütlesel formdaki seramik kullanılarak tasarlanan enerji hasatının (EH) elektronik cihazlara özellikle aygıtlardaki boyutsal küçülme sebebi ile entegre edilmesi zordur. Bu nedenle EH tasarımında boyutların azaltılarak yüksek performans elde edilmesi ancak üstün özellikler sergileyen ince piezoelektrik filmlerin/seramiklerin üretilmesi ile olabilir. Ancak, ince filmler hem bir altlık üzerine üretilmesi gibi kullanımı kısıtlayan önemli bir üretim parametresinden hem de bu formda düşük piezoelektrik özellikler sergilemekte olmalarından dolayı ortaya çıkan düşük güç çıkışına (nW) sahiptir ve uygulamalar için yüksek titreşim seviyelerinde kullanılmak zorundadır. Tasarımlarda yapılan çalışmalar sonucu EH uygulamaları için alternatif olarak literatürde kalın film olarak da adlandırılan ince plakalar, ince filmler ve kütlesel formdaki malzemeler arasındaki boşluğu doldurmaları bakımından önemlidir. Bu noktada tek kristaller de tercih edilmektedir. Fakat yüksek üretim maliyetleri ve homojenizasyon sorunu sebepleri ile uygulamaya konulmaları zordur. Enerji hasatı için cihaz uygulamalarında bir diğer önemli nokta ise seramiklerden elde edilecek performans göstergesi olan “mükemmeliyet katsayısı (FOM)” dır. Tasarlanan piezoelektriklerin daha yüksek mükemmeliyet katsayısı için yüksek piezoelektrik yük katsayısına (uygulamaya göre d_{33} veya d_{31}) ve yüksek voltaj katsayısına (g) sahip olması gerekmektedir. Son dönemlerde, tanelerin tercihi olarak belirli doğrultularda yönlendirilmesi ile kristalografik doku (texture) kazandırılma yöntemi düşük maliyet ile öne çıkmaktadır.

1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında pahalı bir alt yapı gerektirmeden dokulu olarak özellikleri geliştirilebilen $0,675(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) seramik sisteminin, plakalar halinde üretilmesi ve bu plakalardan, enerji hasatı cihaz tasarımlarının yapılması, cihaz performanslarının ticari kurşun zirkonat titanat (PZT) ile üretilen aygıtlar ile kıyaslanması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, ergiyik tuz sentezi (ETS) ve şerit döküm (ŞD) yöntemleri birlikte kullanılarak dokulu kütlesel seramiklerin plakalar halinde yüksek mükemmeliyet kat sayısına (figure of merite-

FOM) sahip olacak şekilde özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Ayrıca günümüzde hızla gelişen teknoloji ile elektronik aygıtların boyut olarak küçülmesi, kütleli yerine ince plaka şeklindeki seramiklerin kullanılması ile boyutsal olarak daha da avantaj sağlayacağı öngörülmüştür.

Bu bilgilerin ışığında, tez çalışmasının ayrıntılı temel amaçları maddeler halinde şunlardır;

- 0,675PMN-0,325PT (PMN-PT) kompozisyonundan tek eksenli pres ile IEEE standartlarında hazırlanan örneklerin standart elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri belirlenmesi ve yapılan sistematik Mn katkısı ile özelliklerinin geliştirilmesi,
- Kristalografik yönlenmede kullanılacak uygun şablon parçacıklarının belirlenmesi; ergiyik tuz yöntemi (ETS), topokimyasal reaksiyon (TMC) ile BaTiO₃ şablon parçacıkların sentezlenmesi ve şablon parçacıkların morfolojilerinin yapısal olarak karakterize edilmesi,
- Dokulu olarak üretilmeye uygun olarak belirlenen PMN-PT kompozisyonun şablonlu tane büyütme (ŞTB) ve şerit döküm (ŞD) yöntemleri kullanılarak katkısız kristalografik dokulu, Mn katkılı ve dokusuz (random) örneklerin hazırlanması ve standart özelliklerinin belirlenmesi,
- Dokulu olarak üretilen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT plakaların serbest (free standing) haldeki özelliklerinin belirlenmesi,
- Üretilen unimorf cihazların ATILA programı kullanılarak sonlu elemanlar analiz yöntemi (SEA) ile modellenmesi ve deneysel olarak belirlenen empedans spektrumlarının kıyaslanarak, rezonans frekanslarına denk gelen hareket modlarının ortaya konulması
- Geliştirilen unimorf dokulu PMN-PT cihazlarının performanslarının hem dokusuz hem de dokulu ticari PZT ile üretilen cihazlar ile kıyaslanmasıdır.

Bu tez çalışması sonucunda;

- PMN-PT dokusuz, dokulu ve Mn katkılı plakaların yoğun halde üretilmesi, elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri ortaya konmuştur.

- Elde edilen PMN-PT seramiklerin IEEE standartlarında üretilmesi ile elektromekaniksel matrisler tüm seramikler için belirlenmiş olup, bu veri girişi ile sonlu elemanlar analiz (SEA) yönteminde tasarım için kullanılabilecek matris literatüre kazandırılmıştır.
- Şablonlu tane büyümesi (ŞTB) ve şerit döküm (ŞD) yöntemleri ile kristalografik dokulu plakaların enerji hasatı tasarımlarının ilk gerçek uygulamasının yapılması sağlanarak performans değerlerinin dokusuz plakalar ile kıyaslanması yapılmıştır.
- Dokulu unimorf cihazların, ticari PZT seramikler kullanılarak üretilen cihazlar ile kıyaslanarak performans değerlendirmeleri yapılmıştır.

Piezoelektrik malzemelerin cihaz uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan bileşik Kurşun Zirkonat Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT)'dir. Bu malzeme tek kristal formunda ya da dokulu olarak üretilmemektedir. Literatürde piezoelektrik özellikleri geliştirmek için kullanılan birkaç alternatiften biri malzemelere doku kazandırılmasıdır. Tanelerin belirli doğrultularda tercihli olarak yönlendirilmesi ile seramiklere kristalografik doku kazandırıldığında, rastgele yönelime sahip PZT esaslı bileşiklere oranla daha da üstün özellikler elde edilebildiği bilinmektedir. Bu tez çalışmasında yalnızca seramiklerin üretilmesi ile kalınmayıp enerji hasatı tasarımlarında performansı arttırmak için kullanılan piezoelektrik malzemenin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için bilimsel bir yol izlenmiştir.

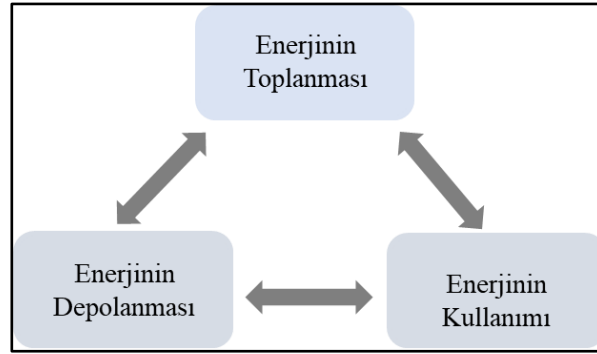
Dokulu piezoelektrik seramik üretimi üzerine yıllardan beri çalışılmasına rağmen kristalografik dokuya sahip piezoseramikler henüz uygulamada yeteri kadar yer bulamamıştır. Bunun en büyük nedeni ise dokulu seramik üretiminde halen yaygın olarak kullanılan yöntemlerle ancak sınırlı boyutlarda (genellikle ince plakasal ve fiber gibi) ve geometrilere seramik üretilabiliyor olmasıdır. Oysa enerji hasatı uygulamaları zaten kütsel form yerine daha ince yani birkaç mm boyutunda seramik gerektirdiği için üretilen birkaç yüz mikron kalınlıkta plakalar bu uygulamaya uygun olacaktır. Dolayısıyla dokulu seramiklerin yakın gelecekte uygulamaya sokulması ancak söz konusu boyut ve geometrilere uygun aygıt uygulamalarının belirlenmesi ve aygıt tasarımlarının geliştirilmesi ile olağan olacaktır. Tez çalışması bu anlamda önemli bir teknolojik malzemenin uygulamaya girmesindeki önemli bir açığı kapatmaya yönelik olmuştur. Çalışmanın özgün değeri bu bilgiler ışığında maddelenirse:

- Çalışma sonunda dokulu PMN-PT ilk defa sadece üretim ve karakterizasyon boyutunda kalmayıp literatürde ilk defa denebilecek şekilde enerji hasatı konusunda kullanılmıştır.
- Kütlesel boyutlara göre milimetre boyutları cihazlarda boyutsal küçülmeyi ifade ederken, bu çalışmanın bir diğer özgün yanı 200-1000 mikron arasında kalınlığa sahip ince, kalın plakaların kullanılmış olması ve cihaz performansına kalınlığın etkisinin belirlenmiş olmasıdır.
- PMN-PT'ye yapılan Mn katkısı ile dokulu malzemenin elektriksel ve eletromekaniksel özelliklerinin geliştirilmesinin yanısıra Mn katkısının ayrıntılı bilimsel incelemesi yapıp, özellikleri ortaya konmuştur. Yine sadece üretim aşamasında bırakılmayıp bu özelliklerin etkisi uygulamada ortaya detaylı olarak açıklanmıştır.
- PZT ile yaygın bir uygulaması olan unimorf enerji hasatı aygıtlarının, dokulu malzeme ile üretilen versiyonu yapılarak, potansiyel ticari ürün kıyaslamaları ortaya hem bilimsel hem de performans ilişkisi olarak ortaya konmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Potansiyel Enerji Kaynakları

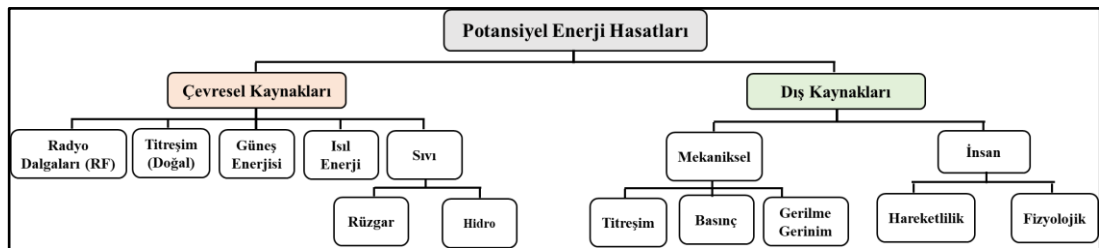
Fosil yakıtlarının sınırlı olması ve Fukushima gibi krizler sonucu ortaya çıkan nükleer güç dengesizlikleri ile yenilenebilir enerji olarak adlandırılan doğal kaynakların, gelecekteki enerji kaynakları olarak ortaya çıkmaktığı görülmektedir. Bu nedenle günümüzde, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır [Lim et al., 2013], [Kim et al., 2011]. Enerji dönüşümü için tasarlanan yel değirmenleri, su değirmenleri, jeotermal ve güneş enerjisi kaynaklı enerji hasat teknolojisi günümüzde hala aktif olarak kullanılmaktadır. Enerji hasatı (EH) terimi, en basit haliyle çevrede kullanılmayan atıl olan enerjiyi, elektrik enerjisine dönüştürerek anında kullanma veya daha sonra kullanmak üzere depolama işlemi olarak tanımlanabilir [Siang et al., 2018]. Enerji hasatının genel çalışma mekanizması, Şekil 2.1’de gösterildiği gibidir [Andriopoulo et al., 2012], [Khalid et al., 2015].



Şekil 2.1: Enerji Hasatının (EH) genel çalışma prensibi.

Araçların süspansiyon sistemleri, yüksek binalar ve okyanus dalgaları gibi yenilenebilir enerji olarak adlandırılan kaynaklar, kW ve MW seviyelerinde güç üretebilir ve bu kaynaklar makro enerji hasatı olarak tanımlanır [Lim et al., 2013], [Siang et al., 2018]. Buna karşılık, mikro enerji hasat teknolojisi düşük güç gerektiren elektronik cihazlarda, mikro elektro-mekanik sistemler (MEMS), kablosuz sensör ağları (WSNs) ve Internet of thing (IoT) de karşımıza çıkmaktadır. Dünya genelinde cep telefonları, iPodlar, tabletler ve iPad’lerin kullanımının artması şaşırtıcı derecede

büyük enerji kullanımının alanın artması şeklinde sonuçlanmıştır. ‘Uluslararası Enerji Ajansı’na göre 1990’dan bu yana evlerdeki enerji ihtiyacı % 3-4 oranında artarken, sadece Amerika Birleşik Devletleri’nde yılda akıllı telefon kullanımı için gerekli enerji 1269 000 milyon wat-s’tir [Riaz et al., 2017], [Kim et al., 2011], [Siang et al., 2018]. Bu belirtilen sistemlerin çalışması için gerekli enerji kaynakları günümüzde hala piller veya kablolu bağlantılardan sağlanmaktadır [Siang et al., 2018]. Kablosuz teknolojiye son gelişmeler doğrultusunda, küçük cihazlara bile yerleştirilebilir algılayıcılar ve düşük güç elektronikleri üzerinde çalışılmaktadır. Pillerin güç kaynağı olarak kullanılmasında en temel engeller, sınırlı enerji yoğunluğu, kısıtlı ömür döngüsü, periyodik olarak değiştirilme ihtiyacı, işçilik maliyeti, kullanılsa bile mevcut sızıntı akım ve imha edilme riskleri olarak karşımıza çıkarken, kablolu bağlantıların güç kaynağı olarak kullanılmasında ise temel sınırlamalar ise; tel malzemelerin maliyeti, elektriksel direnç ve dinamik cihazlar için bağlantı zorluklarıdır [Kim et al., 2011], [Siang et al., 2018]. Bu nedenle, birçok durumda batarya ve kablolu güç kaynakları üzerinde tamamlayıcı çözüm olarak karşımıza çıkan EH çevredeki enerjiyi dönüştürmek için uygundur. Ayrıca, daha basit kurulum ve düşük bakım maliyetleri ile güvenilir ve sürekli bir enerji kaynağı sunar. Ortamdan gelen enerji rastgeledir; Şekil 2.2’de çevresel ve dış kaynaklardan potansiyel EH seçeneklerinin sınırlandırılması gösterilmektedir [Siang et al., 2018]. Çevresel kaynaklar, hiçbir maliyete gerek olmadan ortamdan kolayca sağlanabilir [Kim et al., 2011], [Siang et al., 2018].



Şekil 2.2: Potansiyel enerji hasatı kaynaklarının sınıflandırılması.

Tablo 2.1’de kablosuz algılayıcı düğümleri (node-devre) için hem sabit hem de piller ve güç toplayıcı kaynakları gibi potansiyel enerji kaynaklarına ilişkin kapsamlı araştırmanın sonucuna yer verilmiştir. Tablonun üst kısmı sabit bir güç üretimi seviyesine sahip kaynakları içerirken listelerken, alt kısmı ise sabit miktarda enerji

depolaması muhtemel olan kaynakları içermektedir. Tablo 2.1'deki verilerden görüldüğü gibi piller kısa süreli çalışmalar için makul bir çözüm sunarken, uzun ömür gerektiren uygulamalar için farklı çözümlerin gereklidir. Güneş pilleri (solar cell) ise doğrudan güneş ışığında mükemmel güç yoğunluğu sunarken, ışık olmayan ortamlarda veya ofis aydınlatmasında oldukça yetersiz kalmaktadır [Roundy et al., 2003].

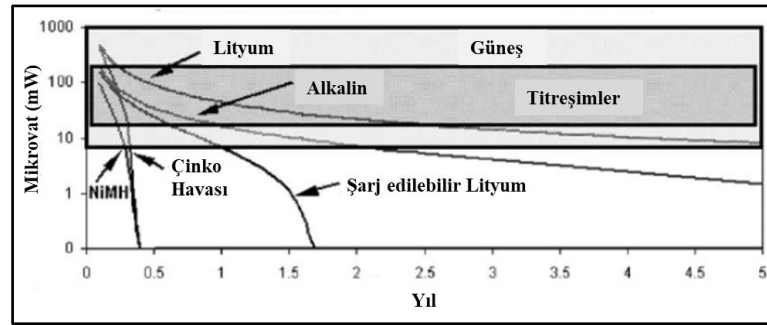
Tablo 2.1: Enerji kaynakları ve güç toplayıcı kaynaklarının kıyaslanması.

	1 yıl kullanım ömrü için Güç Yoğunluğu ($\mu W/cm^3$)	10 yıl kullanım ömrü için Güç Yoğunluğu ($\mu W/cm^3$)
Güneş (açık hava)	15 000-Doğrudan Güneş, 150-Bulutlu Gün	15 000-Doğrudan Güneş, 150-Bulutlu Gün
Güneş (içerisi)	6-Ofis ortamı	6-Ofis ortamı
Titreşimler (piezoelectric dönüşüm)	250	250
Titreşimler (elektrostatik dönüşüm)	50	50
Akustik ses	75 dB' de 0,003, 100 dB' de 0.96	75 dB' de 0,003, 100 dB' de 0.96
Sıcaklık gradyanı	10 °C gradyanda 15	10 °C gradyanda 15
Ayakkabı parçaları	330	330
Piller (şarj edilmeyen lityum)	45	3.5
Piller (şarj edilebilir lityum)	7	0
Hidrokarbon yakıt (mikro ısı motoru)	333	33
Yakıt hücreleri (metanol)	280	28

Yakıt hücreleri ise, bataryaların üzerine geliştirilen potansiyel olarak yüksek enerji deposu olarak tanımlanır. Yakıt hücrelerinin küçültülmesi, çalışmaları günümüzde hala devam etmekte ve umut vadeden sonuçlara ulaşılmaya başlanmıştır. Minyatür yakıt hücreleri, bataryaların gücünü bir düğüm (node) noktasından birkaç düğüm noktasına kadar uzatabilir. Ancak, yakıt hücrelerinin günümüzde hala sabitlenmiş bir enerji kaynağının olması nedeni ile sınırlı bir ömürleri olup, yeniden doldurulması gerekmektedir. Mikro ısı motorlarında ise, kullanılan hidrokarbon yakıtların enerji yoğunluğu yüksek olmasına rağmen, bu cihazların çıkış voltajı, pratikte kullanılan düşük güç kablolu algılayıcı düğümleri (node) için kullanılanlara oranla çok daha (1-10W) yüksektir. Ayrıca, bir kere çalışmaya başladıklarında kolayca kapanmazlar. Bu cihazların kullanımı esnasında daha düşük güç gerektiren işlemler için, daha büyük bir enerji depolama haznesi gerektirmekte ve bu avantajlı durumu ortandan kaldırmaktadır. Şekil 2.3'te titreşim enerjisinin, güneş enerjisi ve pillerin

güce dönüşümünün kıyaslanması detaylı olarak gösterilmektedir. Eğer ağın (node) çalışacağı noktada yeterli ışık varsa, güneş pilleri etkin bir çözüm olarak karşımıza çıkar. Bununla birlikte, öngörülen ömür birkaç yıldan fazlaysa ve yeterli ışık enerjisi mevcut değilse, titreşimin enerjiye dönüşümü daha avantajlı bir seçenektir [Roundy et al., 2003].

Mikro enerji hasatı teknolojisi mekanik titreşime, mekanik gerilme ve gerinime, ısı ve sürtünme kaynaklarına, güneş enerjisi veya oda ışığı, insan vücudu, kimyasal ve biyolojik kaynaklar mW veya μ W seviyelerinde güç üretir [Kim et al., 2011]. Ayrıca titreşim enerjisi, günlük hayatta birçok ortamda karşımıza çıkmaktadır. Dış ortam ile fiziksel olarak bağlantılı olması nedeniyle zorlu koşullarda, diğer enerji türlerine göre daha yüksek güç yoğunluğuna ve uzun çalışabilme kapasitesine sahiptir [Roundy et al., 2003], [Park et al., 2013]. Tablo 2.2’den de görüldüğü gibi verilen bazı titreşim kaynakları, mikro enerji üretimi için büyük bir potansiyele sahiptir [Roundy et al., 2003], [Sil et al., 2017].



Şekil 2.3: Titreşimler, güneş ve çeşitli pillerden elde edilen gücün kıyaslanması.

Tablo 2.2: Hasat gücüne göre farklı enerji kaynakları.

Enerji Kaynağı	Karakteristiği	Hasat Edilen Güç	Uygulamaları
Isıl	İnsan	$60\mu\text{W}/\text{cm}^2$	Mesafeli kablosuz algılayıcılar & Eyleyiciler
	Endüstriyel	$\sim 1-10\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
Mekaniksel	İnsan	$\sim 60\mu\text{W}/\text{cm}^3$	Elde kullanılabilir elektronik cihazlar veya mesafeli kablosuz eyleyiciler
	Makineler	$\sim 800\mu\text{W}/\text{cm}^3$	
Ses	Makineler	$\sim 10\mu\text{W}/\text{cm}^3$	Küçük elde kullanılabilir elektronik cihazlar
Rüzgar	Çevresel	$\sim 10\mu\text{W}/\text{cm}^3$	Mesafeli kablosuz algılayıcılar
Işık	Açık Hava	$100\text{mW}/\text{cm}^2$	Elde kullanılabilir elektronik cihazlar
	Bina içi	$100\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
Radyo Frekansı	GSM 900	0.001	Mesafeli kablosuz algılayıcılar
	WiFi	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$	

2.1.1. Titreşim Esaslı Kaynaklar

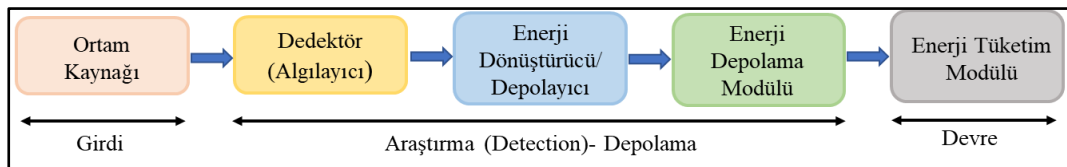
Son yıllarda titreşime esaslı enerji hasatı uygulamaları dikkat çekmektedir. Titreşim-elektrik dönüşümü, ilk kez 1996 yılında Williams ve Yates tarafından önerilmiştir [İbrahim et al., 2012]. Çevrede farklı genlik ve frekanslarda titreşim üreten birbirinden farklı birçok titreşim kaynağı bulunmaktadır [Toprak and Tigli, 2014]. Titreşim kaynaklı esaslı enerji hasatı kaynakları kesintili ve sürekli olarak iki temel kategoride sınıflandırılabilir. Sürekli kaynaklar, ev sahibi yapıda makine titreşimi gibi belirli frekansta veya frekans bandında titreştiği modelleri temsil eder. Kesintili kaynaklar ise, bunların aksine bir dizi girdi frekansına dayanmaz, bunun yerine ev sahibi yapının deformasyonuna bağlıdır. Sürekli ve kesintili kaynak arasındaki temel fark çalışma prensibidir. Rezonans olgusu, sürekli kaynağı kullanarak maksimum güç üretmenin anahtarıdır, kesintili kaynak, enerjiyi hasat etmek için yalnızca bending modunu kullanır. Kesintili titreşim genellikle canlı ve çevresel kaynaklardan gelir. Çevresel kaynaklar için rüzgar ve su akışı en yaygın olanlarıdır. Sürekli titreşim rezonans olayını kullanarak çalışır. Rezonans frekansında, ana yapıdaki güçlendirilmiş sapma nedeniyle maksimum çıkış gücü kaydedilebilir [Riaz et al., 2017]. Tablo 2.3’de günlük hayatta yaygın olarak karşımıza çıkan titreşim kaynaklarına yer verilmiştir. Titreşim enerjisi, titreşimin bir araya getirildiği bir eylemsiz destek kütle kullanılarak

hasat edilir ve daha sonra kütlenin mekanik hareketinin sönümlenmesi ile genişletilir [Roundy et al., 2003], [Toprak and Tigli, 2014].

Tablo 2.3: Çeşitli kaynaklar için ivme (ms^{-2}) büyüklüğü ve temel titreşim modunun frekansı.

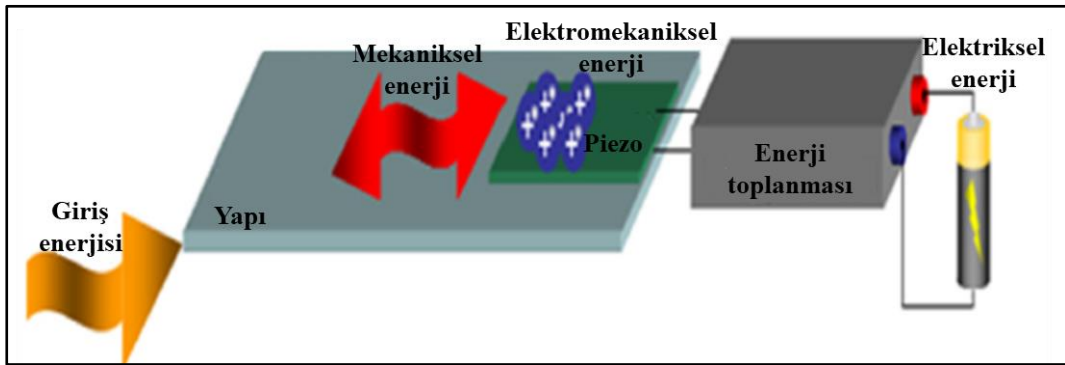
Titreşim Kaynağı	İvme- A (ms^{-2})	Frekans _{tepe} (Hz)
Araba Motoru	12	200
Üç Eksenli Takım Tezgahı	10	70
Blendar Gövdesi	6,4	121
Kıyafet Kurutma Makinesi	3,5	121
Topuklarını yere vurmak	3	1
Araç Gösterge Paneli	3	13
Kapı Kapandıktan sonra kasadan çıkan ses	3	125
Küçük mikrodalga fırını	2,5	121
Ofisteki HVAC delikleri	0,2-1,5	60
Yoğun bir yolun yanındaki camlar	0,7	100
Dizüstü bilgisayardaki CD	0,6	75
Kalabalık bir ofisin ikinci katı	0,2	100

Geleneksel enerji hasatı sistemlerinin temel bileşenleri Şekil 2.4'te basitçe gösterildiği gibidir. Bu sistemin girdisi, uygun algılayıcılar tarafından çevresel kaynaktan depolanan enerjidir. Bu enerji, farklı cihazlara verilebileceği yerden elektriğe dönüştürülür ve depolanır. Tercihen geliştirilen devreler ile daha yüksek enerji çıkışı elde etmekte mümkündür. Depolama modülü, ortam kaynağı olmadığı durumda da enerjinin sürekli olarak kullanılabilir olmasına olanak sağlar [Sojan and Kulkarni, 2016].



Şekil 2.4: Geleneksel enerji hasatının temel bileşenleri.

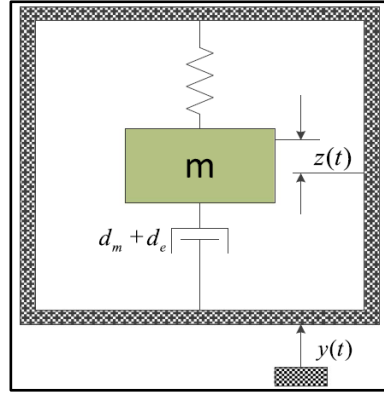
Temel piezoelektrik enerji hasatına ait daha detaylı gösterime Şekil 2.5'te yer verilmiştir. Uygulanan dış kuvvetin veya ivmenin mekanik enerjisi, ana yapı içerisinde mekanik enerjiye dönüştürülür. Sonrasında ise, bu enerji piezoelektrik malzeme tarafından elektrik enerjisine dönüştürülür. Son olarak, bu enerji elektriksel olarak bir yük ve/veya depolama aşamasına aktarılır. Yüke aktarılan güç, giriş enerjisinin kullanılabilirliğinin yanı sıra dönüştürücünün ve dönüştürme devresinin genel verimliliği ile ilintili olup, sınırlıdır [Ibrahim and Ali, 2012]. Giriş enerjisinden elektrik çıkışına güç aktarımını en üst düzeye çıkarmak için genel tasarım parametreleri: Elektromekanik malzeme özellikleri, titreşim kaynağı ve elektromekaniksel yapı arasında frekansın eşleşmesi, DC-DC dönüştürücü kullanarak maksimum güç noktası izleme ve yük empedansının eşleşmesidir [Ibrahim and Ali, 2012].



Şekil 2.5: Titreşim esaslı enerji hasatının şematik diyagramı.

2.2. Titreşim-Enerji Dönüşümü İçin Genel Model

Kinetik enerji hasadında mekanik titreşimleri elektrik enerjisine dönüştürmek için bir dönüşüm mekanizması gereklidir. Titreşim kaynakları, Tablo 2.3'te gösterildiği gibi binalar, köprüler, binalar, endüstriyel ekipmanlar, demir yolları, otomobiller gibi çeşitli ortamlardan olabilir. Tipik olarak bir titreşim esaslı enerji toplama sistemi Williams ve Yates tarafından geliştirilen lineer eylemsiz temelli basit bir yay-kütle ile modellenenir ve Şekil 2.6'daki gibi sismik kütle (m) ve sertliği k ile gösterilen bir yay ile ifade edilir [Roundy et al., 2003], [Wei and Jing, 2017].



Şekil 2.6: Lineer titreşim esaslı enerji hasatının temsili gösterimi

Temel model, mekanik titreşim enerjisinin elektrik enerji dönüşümü için kullanılır ve sadece enerji hasatında sönümlleme (damping) ve sertliğin (stiffness) lineer olduğu durumlarda geçerlidir. Mekanik sönümlleme hız ile orantılıyken, sertlik ise yerdeğiştirme ile orantılıdır. Sönümlleme katsayısı d_T ile temsil edilirken, mekanik sönümlleme kat sayısı d_m ve elektriksel indüklenmiş sönüm kat sayısı d_e ile ifade edilir. Tanımlanan sistem ile bu sistemde bulunan titreşim ile ilgili olarak Eşitlik 2.1 ile ifade edilir. Y_o dış uyarımın genliğidir.

$$y(t) = Y_o \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Sistemin diferansiyel denklemi, Eşitlik 2.2 ile tanımlayabiliriz: $z(t)$ ve $y(t)$ sırasıyla yay sapmasını ve giriş yer değıştirmesini temsil eder.

$$m\ddot{z}(t) + (d_m + d_e)\dot{z}(t) + kz(t) = -m\ddot{y}(t) \quad (2.2)$$

Kütle deplasmanın eylemsiz çerçevesi için karalı durumdaki çözümü Eşitlik 2.3 ile verilir.

$$z(t) = \frac{\omega^2}{\sqrt{\left(\frac{k}{m} - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{(d_m + d_e)\omega}{m}\right)^2}} Y_o \sin(\omega t - \phi) \quad (2.3)$$

Faz açısı (ϕ) ise, Eşitlik 2.4'deki gibi gösterilir.

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{d_T \omega}{k - \omega^2 m} \right) \quad (2.4)$$

Sistemin yay kütlelerinin (ω_n) doğal frekansı, ω uyarılma frekansına eşit olduğunda maksimum enerji elde edilebilir ve ω_n frekansı (Eşitlik 2.5) aşağıda gösterildiği gibidir.

$$\omega_n = \sqrt{k/m} \quad (2.5)$$

Böylece, enerji sönümleme dahilinde yayılan enerji Eşitlik 2.6 ile ifade edilebilir.

$$P_d = \frac{m \zeta_T Y_o^2 \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right) \omega^3}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right)^2 \right]^2 + \left[2 \zeta_T \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right) \right]^2} \quad (2.6)$$

Burada toplam sönümleme oranı ζ_T 'dır ve $\zeta_T = (\zeta_m + \zeta_e) = d_T/2m\omega_n$ ile ifade edilir. Elektriğe dönüştürülen güç, elektrik kaynaklı sönümleme (ζ_e) ile absorbe edilen güce eşit olup, çıkış gücü ($P_{çıkış}$) Eşitlik 2.7 ile ifade edilir.

$$P_{çıkış} = \frac{m \zeta_e Y_o^2 \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right)^3 \omega^3}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right)^2 \right]^2 + \left[2 \zeta_T \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right) \right]^2} \quad (2.7)$$

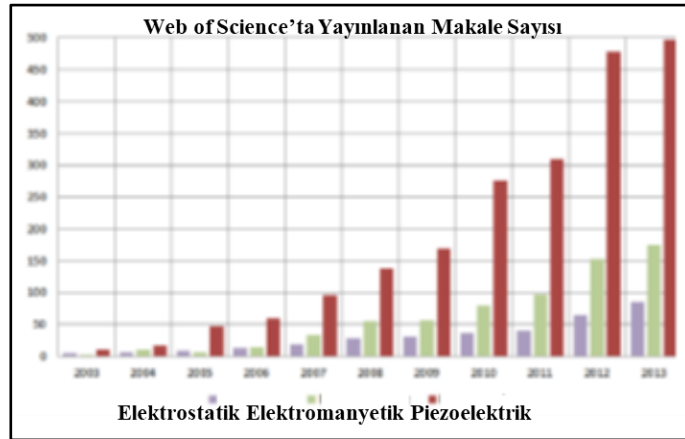
Yukarıda belirtildiği gibi, rezonans frekansı giriş frekansı ile eşleştiğinde maksimum enerji elde edilebilir ve titreşim elektrik sistemi bu rezonans frekansında tasarlanabilir. Bu durumda dönüşen güç Eşitlik 2.8 ve Eşitlik 2.9 ile ifade edilebilir [Wei and Jing, 2017].

$$P_{çıkış} = \frac{m \zeta_e Y_o^2 \omega_n}{4 \zeta_T^2} \quad (2.8)$$

$$P_{\text{çıkış}} = \frac{m\zeta_e Y_o^2 \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^3 \omega^3}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right]^2 + \left[2\zeta_T \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)\right]^2} \quad (2.9)$$

2.3. Temel Dönüşüm Mekanizmaları

EH-MEMS cihazları için genellikle titreşim-elektriksel güç dönüştürücü mekanizmaları temel olarak piezoelektrik, elektromanyetik ve elektrostatik olmak üzere üç kategoride incelenebilir [Iannacci, 2017]. 2003-2013 yılları arasında Web of Science'ta yayınlanmış olan elektrostatik, elektromanyetik ve piezoelektrik dönüşüm kullanılarak tasarlanan EH çalışmalarının sayıları grafiksel olarak 2.7'de gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi özellikle 2003-2013 yıllarına bakıldığında piezoelektrik enerji hasatına ilgi yaklaşık 50 kat artmıştır [Toprak and Tigli, 2014].



Şekil 2.7: 2003-2013 yılları arasında Web of Science'ta yayınlanan piezoelektrik, elektromanyetik ve elektrostatik dönüşümlerini kullanan EH tasarımları ile ilgili yayınların sayısı.

Genel olarak enerji hasatının verimi (η),

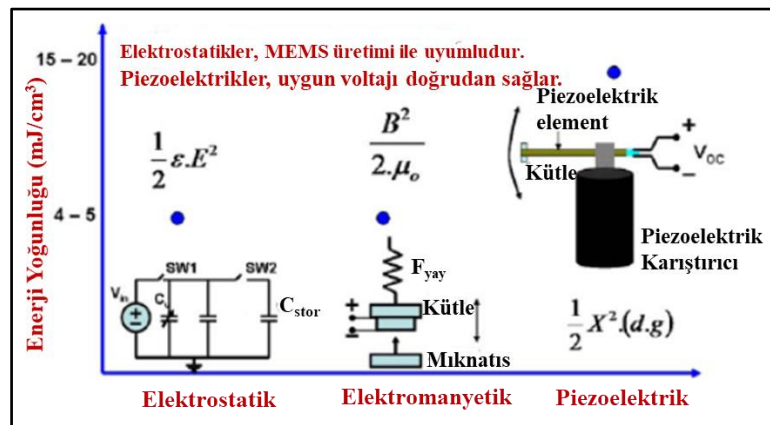
$$\eta = P_{\text{çıkış}}/P_{\text{giriş}} \quad \text{veya} \quad \eta = U_{\text{çıkış}}/U_{\text{giriş}} \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10 ile ifade edilir ve bu denklemde $P_{\text{çıkış}}$ elektrik yüküne dağılan güçtür [Siang et al., 2018]. Piezoelektrik dönüştürücülerin enerji dönüşümünde daha fazla tercih edilmesinin temel nedeni (Bknz Şekil 2.8) diğer dönüştürücülere oranla daha

fazla enerji yoğunluğuna (u_{ij}) sahip olmasıdır. Ayrıca PEH, cihazları basit donanıma sahip olmaları sayesinde daha düşük maliyet gerektirmeleri bakımından avantajlıdır [Al-Ashtari et al., 2013], [Dhakar et al., 2013], [Beeby et al., 2006], [Li et al., 2013], [Priya 2007]. Enerji yoğunluğu;

$$u_{ij} = 1/2 (d_{ij}.g_{ij})(F/A^2) \quad (2.11)$$

ile ifade edilmektedir. g_{ij} ; piezoelektrik voltaj katsayısı, d_{ij} piezoelektrik gerinim katsayısı, F uygulanan kuvvet ve A ise yüzey alanıdır [Priya 2007], [Priya 2010]. Bu piezoelektrik parametrelerin açıklamaları 4.2.2 bölümünde detaylı olarak verilmiştir. Tablo 2.4’de her bir dönüşüm mekanizmasının özelliklerine, avantaj ve dezavantajlarının kıyaslanmasına detaylı olarak yer verilmiştir [Roundy et al., 2003], [Sojan and Kulkarni, 2016].



Şekil 2.8: Mekanik enerjiden elektrik enerjisine dönüşümünün enerji yoğunluğuna göre kıyaslanması.

Tablo 2.4: Titreşim esaslı dönüşüm mekanizmalarının özellikleri ve kıyaslanması.

Özellikler	Elektrostatik	Elektromanyetik	Piezoelektrik
Akış sürecinin karmaşıklığı	Düşük	Çok yüksek	Yüksek
Enerji Yoğunluğu	4 mJ/cm^{-3}	$24,8 \text{ mJ/cm}^{-3}$	$35,4 \text{ mJ/cm}^{-3}$
Boyut	Entegre edilebilir	Makro	Makro
Avantajları	Mikrosistemlere entegre etmek daha kolay	Voltaj kaynağına gerek yok	Voltaj kaynağına gerek yok
Dezavantajları	Ayrı bir voltaj kaynağına ihtiyaç var	Çıkış voltajı 0.1-0.2 V	Mikrosistemlere entegre etmesi zor

2.3.1. Elektromanyetik Dönüştürücüler

Elektromanyetik dönüştürücüler (EM), 1831’de Faraday tarafından keşfedilen elektromanyetik prensibi ile çalışır ve bu prensip manyetik alan içerisinde bulunan iletkenin akımı ile ifade edilebilir. Şekil 2.9’da elektromanyetik titreşim EH’nin bir serbestlik derecesinin şematik diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Basit elektromanyetik EH’nin şematik gösterimi.

Elektrik sistemi, basit birinci dereceden bir LR devresinin, yük direnci ile sarılı bobinin empedansından tanımlanır. Bu göreceli bir salınım hareketi bir varyasyona neden olur. Ortamdan kaynaklanan temel uyarılardan iletilen titreşim, çevre mıknatısın bobine göre göreceli dönüşümsel hareket yapar. Bu göreceli salınım hareketi, bobin içerisinde manyetik akı varyasyonuna)neden olur ve Faraday yasası ile belirlenen (2.12), bobinde indüklenen elektromotor kuvvet (ε_{mk}) olabilir [Siang et al., 2018], [Wei and Jing, 2017].

$$\varepsilon_{mk} = -Nd\phi/dt \quad (2.12)$$

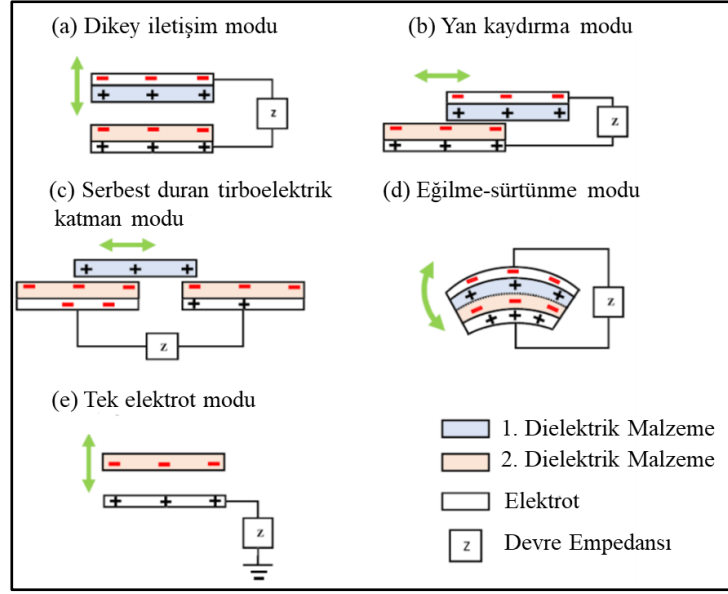
Bu ifadede, N iletken bobin için dönüş sayısı, ϕ ise tek bir döngü üzerindeki manyetik akıdır. EM’nin basit yapısı Şekil 9’da gösterilmiştir. Hareketsel elektromotor kuvveti (ε_{mk}) Eşitlik 2.13 ile gösterilmiş olup, dL indükleyici bobin boyunca uzunluk vektöründeki değişim, B manyetik alan vektörü ve v ise mıknatısın hız vektörüdür. Differansiyel elementel alan dA ise, $\phi = B \cdot dA$ ’dır.

$$\varepsilon_{hareket} = \int dL \cdot (v \times B) \text{ veya } \varepsilon_{mk} = - \int B \cdot (dA/dt) \quad (2.13)$$

Düşük frekanslı dönüşüm, için rezanotor kurulması açısından basittir daha yüksek verimliliğe sahiptir ve yüksek potansiyel farka ihtiyaç duyan EH'lerin aksine harici bir voltaj kaynağı gerektirmez. Elektromanyetik titreşim esaslı enerji hasatı (EM VEH), piezoelektrik (PE) veya elektrostatik (ES) ile kıyaslandığında, nispeten daha düşük voltaj üretmesine rağmen, düşük iç mepedansa bağlı olarak güç ve akım çıkışları çok düşük değildir. Bununla birlikte avantajları, VEH ölçeğinin küçülmesi ile azalır; manyetik bobin üretimi, mikro ve nano boyutlarda oldukça zordur ve EM, dalga girişimine, düşük genel çıkış voltajı ve sürtünme, hava sürtünme kaybı ve manyetik bozulmaya bağlı parazit sönümlemeye karşı hassastır [Siang et al., 2018].

2.3.2. Elektrostatik Dönüştürücüler

Elektrostatik (ES)- aynı zamanda triboelektrik ya da kapasitif- teknikler olarak da bilinen, yüklü bir kapasitörün iki yüzeyi arasındaki hareket ile üreterek, kapasitörün potansiyel farkı ve statik elektriğin iletimi ile sonuçlanır. ES'nin ilkeleri Şekil 2.10'da gösterildiği gibi farklı malzemeden yapılmış iki yüzey üzerindeki ES yükleri temas halinde; titreşim enerjisi yüzeyleri mekanik olarak ayırdıktan sonra triboelektrik yük potansiyeli azalır. Potansiyeldeki düşme, elektrotların her yüzeye bağlı elektrotlar arasında akmasına ve bir devre ile bağlı olmasına neden olur [Siang et al., 2018]. PE EH'den farklı olarak, ES akıllı malzemeler olmadan çalışabilir; ancak Tablo 2.4'te belirtildiği gibi daha düşük enerji yoğunluğu üretir ve EH'nin çalışması için harici bir voltaj kaynağına ihtiyaç vardır [Siang et al., 2018].



Şekil 2.10: Temel elektrostatik jeneratörler (çoğaltılmış çizim): a) dikey hareket, b) kayma, c) hareketsiz, d) eğilme-bükülme ve e) tek elektrot modları.

2.3.3. Piezoelektrik Dönüştürücüler

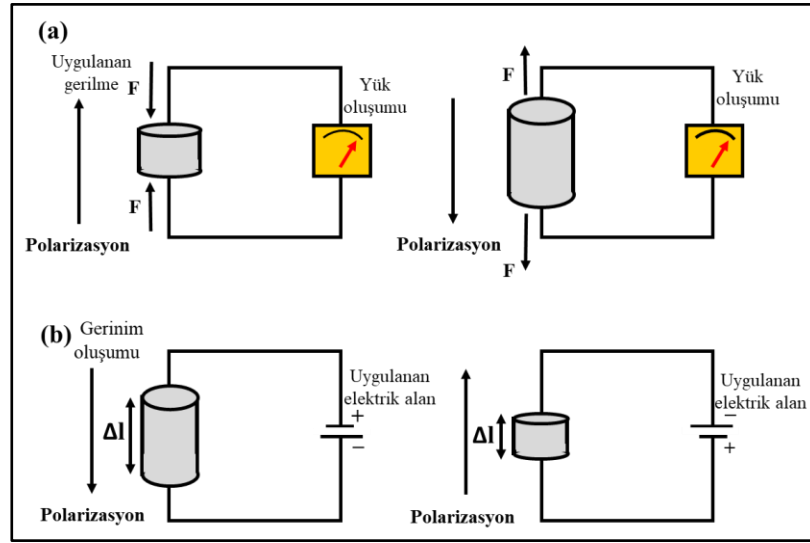
Piezoelektrik dönüşümü kullanan titreşim esaslı EH, piezoelektrik malzemenin uygulama karakteristiğinin kolaylığı ve piezoelektrik jeneratörlerin basit yapısı nedeni ile diğer dönüştürücülere oranla daha çok dikkat çekmektedir [Siang et al, 2018]. Bu bölümde piezoelektrik enerji hasatının çalışma mekanizmasının anlaşılması için öncelikle piezoelektriklik kavramına detaylı olarak değinilecektir.

2.4. Piezoelektrik Özellikler

Piezoelektrik kelimesindeki "piezo" ön eki Yunancada mekanik kuvvet veya basınç anlamına gelen "piezein" kelimesinden türemiştir [Kao, 2004], [Newnham, 2005]. Piezoelektrik etki, belirli kristalin malzemelerin mekanik gerilme ile orantılı olarak elektrik yükü üretebilme kabiliyetidir [Jaffe et al., 1971].

Piezoelektrik malzemeye mekaniksel bir gerilme uygulandığında, uygulanan gerilme ile orantılı olarak elektriksel yük açığa çıkması durumu düz piezoelektrik etki (Şekil 2.11 a) olarak adlandırılır ve bu etki algılayıcı (sensor), enerji hasatı (EH) gibi cihaz uygulamalarında kullanılır. Bu etkiden kaynaklanan doğrusal ilişki Eşitlik 2.14 ile formülize edilebilir. Eşitlikteki D_i elektriksel yer değiştirme, d_{ijk} üçüncü dereceden

bir tensör olan piezoelektrik katsayıdır ve birimi C/N'dir [Newnham, 2005], [Priya et al., 2017]. Buna karşılık, aynı malzemeye elektrik alan uygulandığında, elektrik alan ile orantılı olarak gerinme veya yer değiştirme meydana gelmesi ise ters piezoelektrik etki (Şekil 2.11 b) olarak adlandırılır ve Eşitlik 2.15 ile ifade edilebilir [Priya et al., 2017], [Dineva et al., 2014]. Gerinim (x_{ij}) ikinci derece ve elektrik alan (E_k) ise birinci derece tensördür. Böylece, ters piezoelektrik katsayı da üçüncü derece tensördür [Newnham, 2005].



Şekil 2.11: Piezoelektrik etkinin temsili gösterimi a) düz, b) ters.

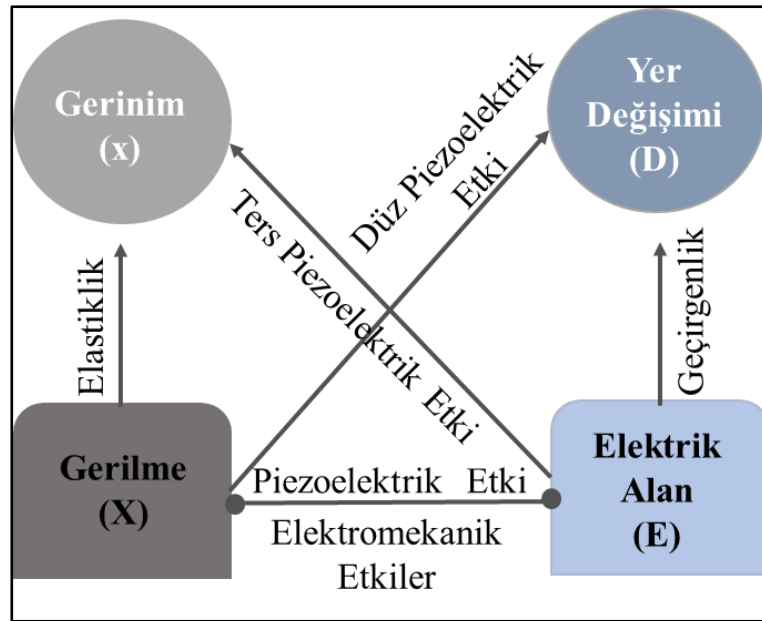
$$D_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (\text{Düz Piezoelektrik Etki}) \quad (2.14)$$

$$\chi_{ij} = d_{kij} E_k = d_{ijk}^t E_k \quad (\text{Ters Piezoelektrik Etki}) \quad (2.15)$$

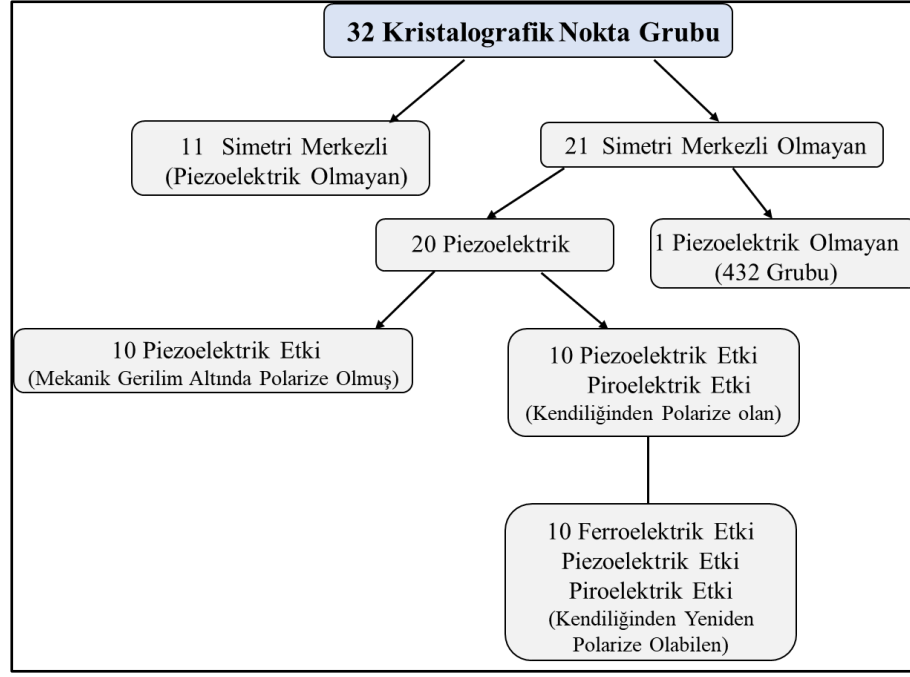
Piezoelektrik kavramını daha iyi anlaşılması için katıların mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin arasındaki ilişki Şekil 2.12'deki gösterilen Heckmann diyagramı ile kolaylıkla tanımlanabilir [Newnham, 2005], [Jong et al., 2015]. Şekilde açıkça görüldüğü gibi elektriksel ve elastik değişkenler arasındaki ilişkiler düz ve ters piezoelektrik etkileri göstermektedir.

Neumann prensibine göre, malzemenin tüm fiziksel özelliklerinin simetri elementleri, malzemenin nokta grubunun tüm simetri elementlerini içermelidir [Damjanovic, 1998]. Bu prensibe göre bazı özellikler bütün malzemelerde bulunurken,

piezoelektrik ve piroelektrik gibi diğer özellikler sadece belirli simetrik malzemelerde bulunabilir. Şekil 2.13'te gösterildiği gibi 32 kristalografik nokta grubundan sadece 21 tanesi merkezi simetrik değildir. Aynı şekilde, 432 nokta grubunda simetri elamanlarının kombinasyonu piezoelektrik özelliği elimine eder. Böylece, geriye kalan 20 nokta grubu potansiyel olarak piezoelektrik özellik sergiler. 20 nokta grubunun 10 tanesi polar, yani malzemede, diğer doğrultuların simetrisi ile ilişkili olmayan vektör yönüne sahiptir. Bu malzemeler, tipik olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kendiliğinden polarizasyona sahip olabilir ve piroelektrik olarak adlandırılırlar. Ferroelektrik malzemeler, piroelektrik malzemelerin bir alt grubudur. Kendiliğinden polarizasyon (P), elektrik alan (E) ile kristalografik olarak tanımlanan doğrultular arasında yeniden yönlendirilebilir. Böylece, tüm ferroelektrik malzemeler, piezoelektrik ve aynı zamanda piroelektriktir [Kao, 2004], [Newnham, 2005], [Troler-McKinstry, 2008].



Şekil 2.12: Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.

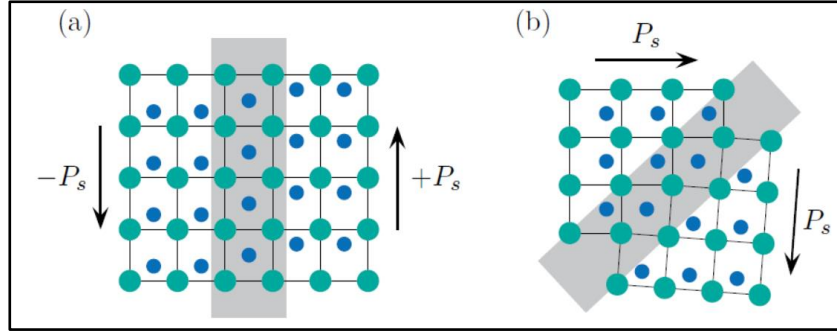


Şekil 2.13: Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkileri.

2.4.1. Ferroelektrik Özellikler

Ferroelektrikler, dışarıdan uygulanan elektrik alan olmadan kendiliğinden polarizasyon vektörünün en azından iki denge yönüne sahip polar malzemelerdir. Kendiliğinden polarizasyon vektörü dışarıdan uygulanan elektrik alan ile bu yönelimler arasında yer değiştirebilir [Damjanovic, 1998], [Tressler et al., 1998]. Kristal, ferroelektrik faz geçiş dönüşüm sıcaklığı boyunca soğutulduğunda, kübik hücrenin üç ac-ekseni boyunca altı yön (pozitif ve enegatif yönelimler dahil) eş değerdir ve kendiliğinden polarizasyon eşit olarak ortaya çıkabilir [Damjanovic, 1998]. Ferroelektrik kristal düzenli kendiliğinden P_s 'li domain bölgelerinden oluşmaktadır. İki komşu domain sınırı, domain duvarı olarak adlandırılır [Izmuskaya et al., 2009].

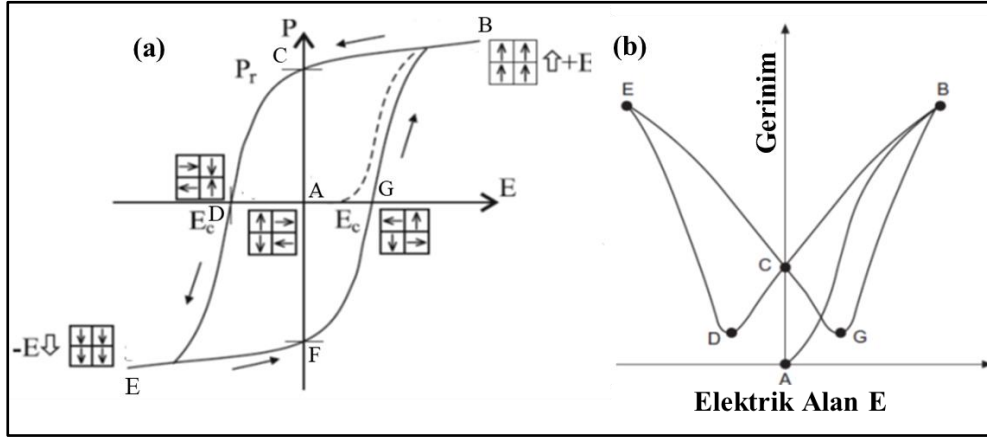
Ferroelektrik malzemelerin en önemli karakteristik özelliği elektrik alan (E) ile geri çevirilebilir polarizasyondur. Zıt yönlü polarizasyona sahip bölgeleri ayıran domain duvarları 180° 'lik ve karşılıklı olarak dikey polarizasyona sahip bölgeler 90° 'lik duvarlar ile ayrılır (Şekil 2.14). Tetragonal kristaledeki c_T ve a_T eksenlerinin farklı olması nedeniyle, 90° 'lik domain duvarının iki iki tarafındaki polarizasyon yönleri arasındaki açı 90° 'den biraz daha küçüktür [Damjanovic, 1998], [Damjanovic, 2006].



Şekil 2.14: Tetragonal perovskit ferroelektrikte, a) 180° ve b) 90° ferroelektrik domainlerin ve domain duvarı bölgelerinin gösterimi.

Ferroelektrik malzemelerde domain duvarının dönmesinin bir sonucu olarak ferroelektrik histeresiz eğrisi (Şekil 2.15) ortaya çıkar [Damjanovic, 1998]. Ferroelektriklerin, dielektrik davranışları da doğrusal değildir; bu nedenle E ile P 'nin değişmesi genellikle domain duvarının hareketi sonucu olarak histeritiktir [Zhang and Li, 2012]. Ferroelektrik domainler sinterleme sonrası seramiklerde rastgele bir şekilde yönlendirilmiştir ve polarizasyon değeri (A noktası) sıfırdır. Polarizasyon A-B aralığında elektrik alanın uygulanmasıyla artar ve içsel kristal kafes gerilimi (strain), 180°'lik domain switchingi ve 180° olmayan domainlerin dönmesi (rotasyonu) nedeniyle polarizasyon artar. Yönelim (oriyantasyon) doygunluğa ulaşana kadar 180° domain swicthingi ve 180° olmayan domain rotasyonu ile (dönme) kendilerini yönlendirir. A'dan B'ye bu işlem piezoelektrik seramik için kutuplamaya karşılık gelir. Elektrik alan B noktasından azalırsa, domain oriyantasyonu rastgele konuma geri döner ve polarizasyon da azalır. Ancak, domainin çeşitli bölümleri, seramik malzeme içerisindeki mekanik stres nedeniyle ilk durumlarına geri dönemeyebilir ve sıfır elektrik alanda (C nokta) belirli bir polarizasyon değeri kalır. Bu kalan polarizasyon, “kalıntı polarizasyon”, P_r olarak adlandırılır. Polarizasyonun sıfıra geri döndürmek için negatif bir alan oluşturulmalı ve gerekli elektrik alan değeri “zorlayıcı elektrik alan”, E_c (D noktası) olarak adlandırılır. Artan negatif elektrik alan ile tekrar D-E aralığında aralığında doygunluğa ulaşana kadar tersine polarizasyon açığa çıkar. Daha sonra, elektrik alan tekrar tesine çevrilirse, polarizasyon E-F-G güzergahı boyunca sıfırlanır [Dineva et al., 2014], [Damjanovic, 1998], [Kimura and Ando, 2017]. Benzer davranış indüklenen elektrik alan ve gerinim (S) arasında da gözlenir ve görünüşü nedeniyle kelebek eğrisi olarak isimlendirilir. Sinterlemeden sonra polar olmayan seramikte gerinim (S) yoktur. Gerinim (S), A-B aralığı boyunca elektrik alan uygulandığında

içsel kristal kafes gerilimi ve domain oriyantasyonu ile ortaya çıkar. B-C boyunca artan azalan elektrik alan ile gerinim azalır ve uygulanan mekaniksel gerilme ile C noktasındaki kalıntı gerinim “kalıntı gerinim (S_r)” olarak adlandırılır. Ayrıca, D noktasının elektrik alan değeri E_c ’ye işaret eder, gerinim minimum değere gelir. C-B aralığı boyunca E’nin arttırılmasıyla daha büyük bir gerinim elde edilir ve 180° olmayan alan rotasyonu nedeniyle daha da kuvvetlidir [Kimura and Ando, 2017].

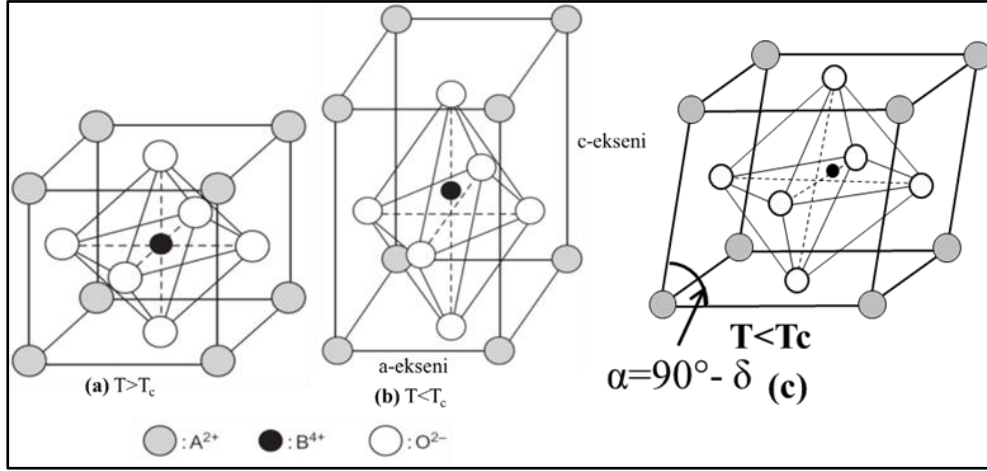


Şekil 2.15: a) Ferroelektrik P-E histesis döngüsü, b) S-E eğrisi.

2.4.1.1. Perovskit Yapı

Ferroelektrik malzemelerin çoğu, perovskit yapının bazı deformasyonlarına sahiptir. Şekil 2.16’da ABO_3 perovskit yapı temsili gösterimine yer verilmiştir. Kübik perovskitlerde, daha büyük katyon (ör; Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} veya Na^+), oksijene göre 12-kat koordinelidir. Daha küçük katyon (ör; Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) oksijen ile oktahedral olarak kordineldir. Oksijen iki yanındaki B komşusu ile altı kordinasyon ve dört daha uzaktaki A komşusu ile şekil değişimi (distortion) meydana gelir [Trolrier-McKinstry, 2008]. Perovskit kristal yapı, kompozisyonundaki R_A , R_B ve R_O kusursuz küre olduğu kabul edilirse, Eşitlik 2.16 kusursuz perovskit yapı için geçerlidir. Perovskit yapıda tolerans faktörü (t) $0,9 < t < 1,1$ aralığında bulunmak kaydıyla perovskit yapı kararlıdır. Ferroelektriklerde t değeri 1’den büyükse genellikle yapı tetragonal olarak bozulurken (Şekil 2.16b)), tolerans faktörü 1’den küçük ise rombohedral (Şekil 2.16c)) bozunmalar gözlenir [Kimura and Ando, 2017], [Rödel et al., 2009], [Damjanovic, 2006].

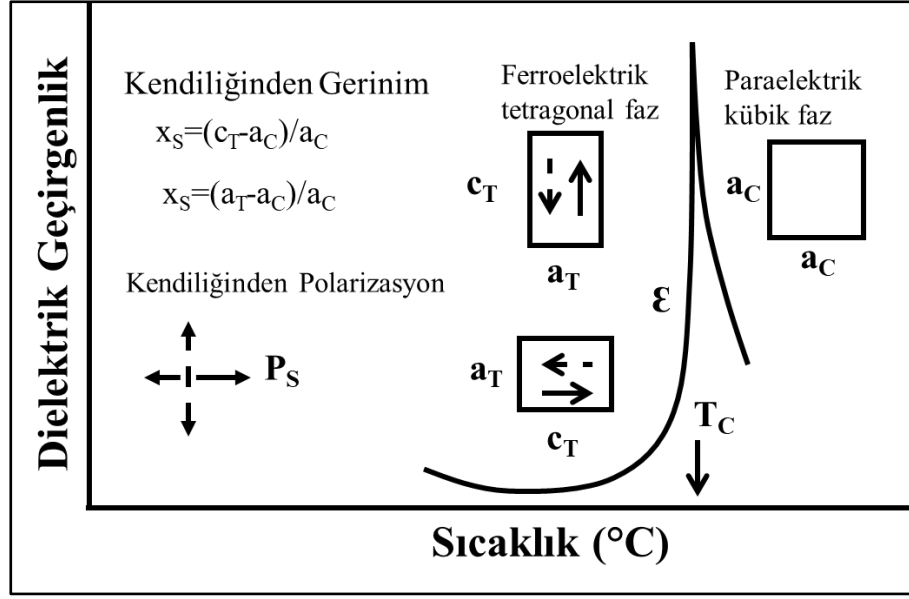
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad (2.16)$$



Şekil 2.16: Perovskit yapıda a) kübik, b) tetragonal ve c) ortorombik bozunma.

2.4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Faz Geçişleri ve Curie (T_c) Sıcaklığı

Faz geçişleri, birçok ferroelektrik malzemenin en önemli karakteristiğidir. En belirgin faz geçişi ferroelektrik-paraelektrik faz dönüşümüdür ve Curie sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılır. Ferroelektrik fazın kafes simetrisi paraelektrik fazından daha düşüktür. Termodinamik özellikler (dielektrik ve piezoelektrik de dahil olmak üzere) anormallikler gösterir ve sıcaklık polimorfik faz geçişlerinin yakınında olduğunda bir tepe değerlerine ulaşır [Zhang and Li, 2012]. Bir paraelektrik kübik yapıdan bir ferroelektrik tetragonal faza dönüşen ferroelektrik malzemede meydana gelebilecek değişiklikler Şekil 2.17’da gösterilmiştir [Damjanovic, 2006].

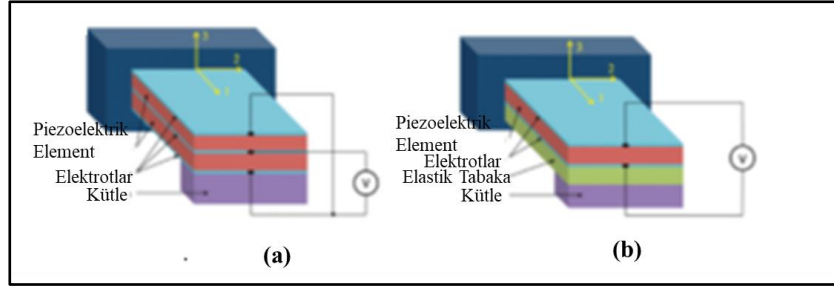


Şekil 2.17: Perovskite yapıdaki paraelektrik fazdan ferroelektrik faza dönüşümünün iki eksenli çizimi.

2.5. Piezoelektrik Enerji Hasatı

Piezoelektrik malzemeler, mekanik yüklerle ve/veya titreşime maruz kaldıklarında üretilen voltaj ve yük, malzemenin elektriksel, mekaniksel ve piezoelektrik özelliklerine, kullanılan cihazın yapısına ve mekaniksel yüklemeye bağlıdır. Piezoelektrik yapıların cihaz uygulama örnekleri unimorf, bimorf, çok katmanlı istifler, shell, moonie ve cymbaldır [Kim et al., 2011], [Roundy et al., 2003], [Adhikari et al., 2009], [Yoon et al., 2005].

EH uygulamalarında çift ve tek taraflı (bimorf/unimorf) tasarımları temel alan yapılar basit geometrik yapıları ve üretim kolaylıkları bakımından çok tercih edilmektedir. Unimorf tasarımının yapısında iki elektrot arasında piezoelektrik malzeme elektriksel olarak aktif olmayan metalik destek üzerine tek yönden yapıştırılmıştır (Şekil 2.18a)). Bimorf yapısında ise bu defa metalik destekleyici bir levhanın hem ön ve hem de arka yüzeylerine bağlı iki piezoelektrik malzeme vardır (Şekil 2.18(b)). Bu EH aygıt yapıları temel olup genel olarak güçlü gerininin elektrik enerjisine dönüşümü için güç kaynaklarında kullanılır. Enerji hasatı için bu yapılar örneğin titreşimli bir ana yapı/cihaz üzerine yerleştirilir, piezoelektrik tabaka veya tabakalarda indüklenen gerinim sonucu elektrotun bir ucundan diğer ucuna alternatif çıkış voltajı meydana gelir [Priya et al., 2017], [Saadon and Sidek, 2011].



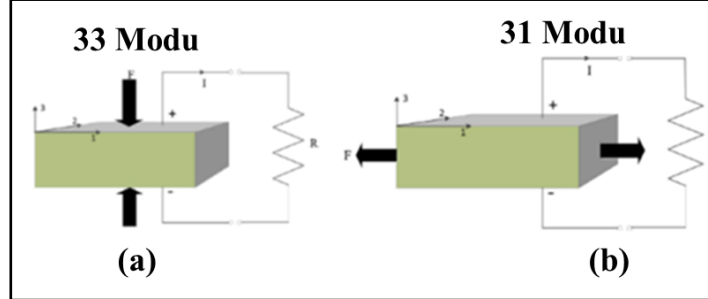
Şekil 2.18: Piezoelektrik enerji hasatının temel yapısı a) bimorf, b) unimorf.

2.5.1. Piezoelektrik Enerji Hasatına Etki Eden Parametreler

EH 'nin performansını, kutuplama ve gerilme yönü (Şekil 2.19, bağlaşma modları), plakaların paralel veya seri bağlanması, seçilen piezoelektrik malzeme özellikleri, elektrot deseni, malzemeye ön gerilme uygulanması ve bunun pizeoelektrik malzemenin rezonans frekansı ile uyumlu olması, tasarımda kullanılan destekleyici platformun türü gibi faktörler etkilemektedir [Roundy et al, 2003], [Al-Ashtari et al., 2013], [Dhakar et al., 2013], [Priya 2007], [Saadon and Sidek, 2011], [Mathers et al., 2009].

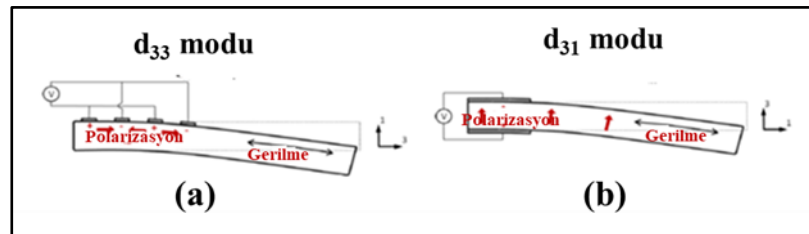
Piezoelektrik dönüştürücüler için sıklıkla kullanılan iki bağlaşma modu Şekil 2.19'da gösterilmektedir [Wei and Jing, 2017]. “3” modunda kullanılan piezoelektrik dönüştürücüde uygulanan gerilme ile aynı doğrultuda voltaj açığa çıkmaktadır. “33” modunda, kutuplama yönü boyunca gerilme (çekme) veya basma kuvveti uygulandığında yükler elektrot yüzeyinde toplanır. “31” modunda ise, mekanik gerilme 1 yönünde uygulanırken voltaj 3 yönünde açığa çıkmaktadır [Roundy et al., 2003], [Priya, 2007]. “31” modunda, malzeme kutuplama yönüne dik olarak gerildiğinde, yükler elektrot yüzeyinde toplanır. Normalde, “33” modu için mekanik/elektrik bağlaşma faktörü “31” modundan daha yüksektir. Ancak, Ramsay ve Clark tarafından iki mod arasındaki karşılaştırma ve analizlere dayanarak, “31” mod dönüşümünde çok düşük basınç ve sınırlı cihaz boyutları için enerji dönüşümünde daha avantajlı olduğu keşfedilmiştir. “33” modu daha büyük hacimli piezoelektrik malzemeler için uygun olabilir [Siang et al., 2018]. “33” modunda piezoelektrik dönüşüm için, daha yüksek çıkış enerjisi elde edilmesi piezoelektrik malzemenin katmanının daha kalın olması ile artırılabilir. “31” mod gerilmesi ise, piezoelektrik elemanın bir alt yüzeye (altlık) bağlanarak gerilmesi ile kolayca elde edilebilir [Siang et al., 2018]. Ancak bazı çalışmalarda piezoelektrik filmin “31” mod özelliklerinin,

“31” modu ile son derece ilişkili olduğu görüldüğü için “33” modu araştırılmıştır. Ayrıca, titreşimden daha etkili enerji dönüşüm işlemi için piezoelektrik malzemeye salınımlı gerilme uygulanması gerekmektedir [Roundy et al., 2003], [Priya, 2007].



Şekil 2.19: Piezoelektrik malzemeler için a) “33” ve b) “31” modlarının şematik gösterimi.

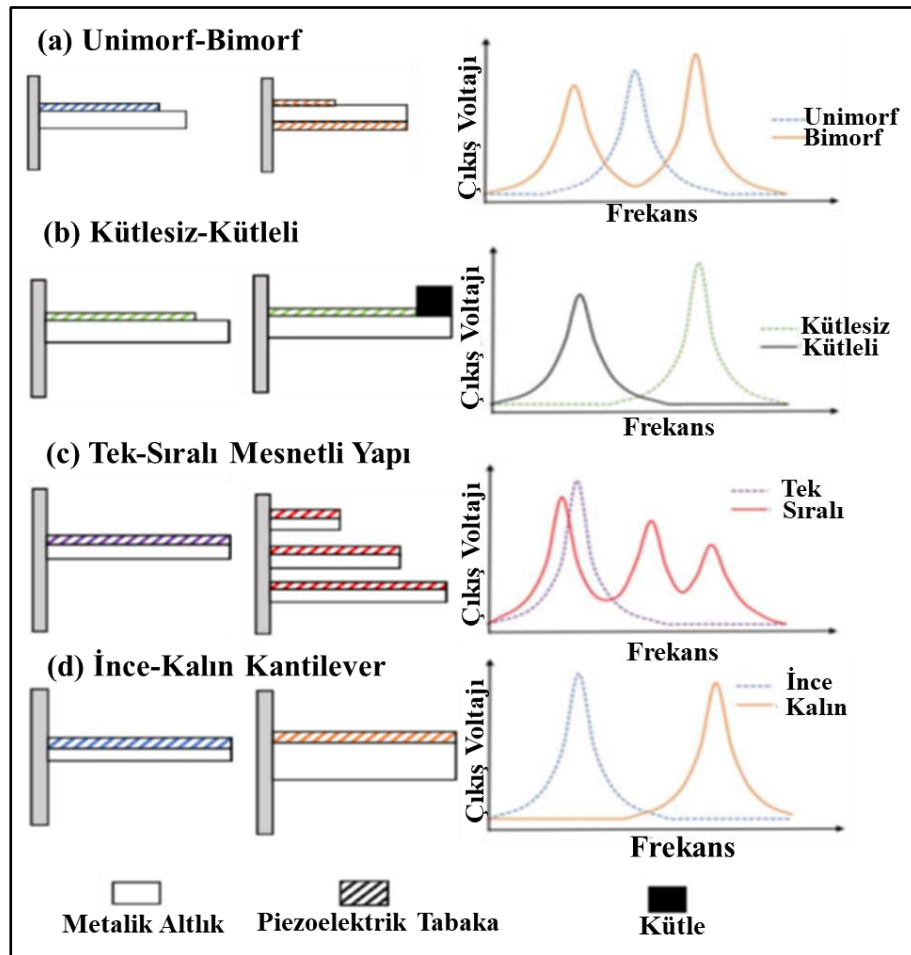
Şekil 2.20’de “ d_{33} ” ve “ d_{31} ” modunu kullanan mesnetli unimorf ve bimorf cihaz uygulamalarında, kullanılan plakasal ve entegre edilmiş (integrated) elektrot modelleri ve ilgili kutuplama doğrultuları gösterilmektedir. Parmak (interdigitated) elektrot yapısında piezoelektrik malzemenin elektrotlar kullanılarak kutuplanması gerektiğini belirtmek gerekir ve bu nedenle bu yapı ferroelektrik olmayan piezoelektrik malzemeler için geçerli değildir [Toprak and Tigli, 2014].



Şekil 2.20: a) d_{33} , b) d_{31} modunda mesnetli unimorf veya bimorf yapılarının kutuplama doğrultusu ve elektrot tasarımları.

Titreşim esaslı enerji hasatı tasarımlarının çoğu dikdörtgen, üçgen veya silindirik gibi farklı geometrilere sahip mesnetli yapılara dayanır. Şekil 2.21’de malzeme seçimi, metal esnek gövde kalınlığı ve EH tasarımında kullanılan mesnetli yapı, sayısının rezonans frekansına etkisi gösterilmiştir. Titreşim uyarımı altında, mesnetlenmiş unimorf ve bimorf cihaz uygulamaları giderek artan bir büyüklükte salınacaktır. Sabitlenmiş PE, EH tasarımlarında genellikle 2.21’de gösterildiği gibi bir PE malzeme tabakası (unimorf) veya esnek gövdenin her iki tarafında iki katman PE malzeme

(bimorf) ile tutturulur. Esnek metalik gövdenin genişliği, kalınlık azalması ve kütlenin artması ile rezonans frekansı düşerken, araştırmalarda daha kalın metalik gövde kalınlığı ve ucuna eklenen kütle eklenmemesi ile daha yüksek rezonans frekansına işaret edilmektedir (Şekil 2.21 b, d). Şekil 2.21’de yer verilen şekilde daha düşük rezonans frekansı istenmesi durumunda yapılacak tasarımlar hakkında fikir vermektedir. Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen durum mesnetli unimorf veya bimorf yapılarının, sadece rezonans ve uyarılma frekansları eşit olduğu durumda etkilidir; rastgele ortam titreşimleri nedeniyle bu kontrol edilemez. Bu duruma bir çözüm olatak, her birinin farklı bir rezonans frekansına sahip olduğu ve EH bant genişliğinin Şekil 2.21d)’ de gösterildiği gibi daha geniş aralıkta değişen uzunluklara veya farklı kütlelere sahip olduğu çoklu unimorf veya bunların bir dizi halinde kullanılması alternatif olabilir [Siang et al., 2018].

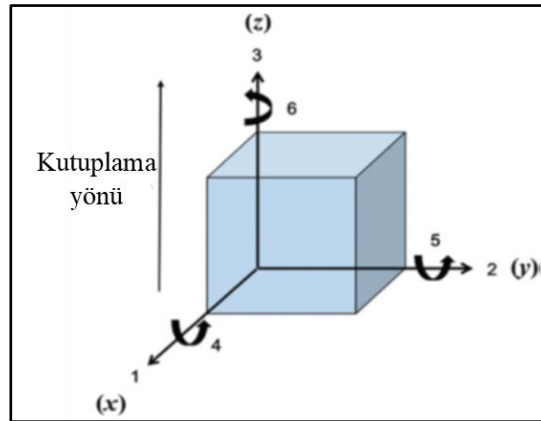


Şekil 2.21: Mesnetli unimorf veya bimorf cihazların, a) ince plaka şekli, b) ucuna ağırlık eklenmesi, c) fazla sayıda unimorf sıralanması ve d) metalik altlık kalınlığı gibi parametrelerin rezonans frekansına etkisi.

2.5.2. Piezoelektrik Parametreler ve Enerji Hasatı Tasarımları için Mükemmeliyet Kat Sayıları (FOM)

Enerji hasatı (EH) uygulamalarında kullanılan piezoseramiklerin seçiminde önemli olan mükemmeliyet (FOM-figure of Merit) kat sayılarının tanımlanmasında belirli piezoelektrik parametreler kullanılmaktadır. Öncelikle bu parametreler tanımlandıktan sonra EH tasarımı için gerekli olan FOM kat sayılarına değinilecektir.

Piezoelektrik seramikler doğaları gereği anizotropiktir ve elektromekaniksel özellikleri belirli kristalografik yön boyunca maksimum düzeyde performans gösterir. Bu özellikler genel olarak elektriksel ve elektromekaniksel parametrelerin yönünü belirten iki alt indis kullanılarak tanımlanır. Şekil 2.22’de gösterildiği gibi temel özellikler x, y ve z eksenleri boyunca sırasıyla 1, 2 ve 3 notasyonları ile tanımlanır. Kayma sabitleri yönleri 4, 5 ve 6 ile temsil edilir. Elektromekanik sabit üzerindeki üst indis ise, ölçümlerin yapıldığı sabit durumu temsil etmek için kullanılmaktadır [Priya et. al., 2017].



Şekil 2.22: Kutuplu piezoelektrik seramiklerde elektromekanik sabitlerin yön indisleri.

EH tasarımlarında kullanacak en önemli parametre dönüşüm oranıdır. Rezonans frekansında çalışmayan EH’de dönüşüm piezoelektrik gerinim katsayısı (d_{ij}) ve piezoelektrik voltaj katsayısı (g_{ij}) arasındaki lineer ilişki ile gösterilmektedir. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}), bir piezoelektrik malzemeye uygulanan mekanik gerilmeye sonucunda meydana gelen polarizasyon veya uygulanan elektrik alana karşılık gelen gerinimdir. İlk alt indis elektrik alan sıfırken malzemede meydana gelen kutuplanma doğrultusunu veya uygulanan alan kuvvetinin doğrultusunu gösterir.

İkinci alt indis ise, uygulanan gerilme veya uyarılmış gerinimin doğrultusunu gösterir. Piezoelektrik voltaj katsayısı (g_{ij}), piezoelektrik malzemeye uygulanan birim mekanik gerilme karşı meydana gelen elektrik alan ya da uygulanan birim elektriksel yer değişimine karşı oluşan mekanik gerinim olarak tanımlanır. İlk alt indis malzemede oluşan elektrik alanın doğrultusunu ya da uygulanan elektrik yer değişiminin yönünü gösterirken, ikinci alt indis ise uygulanan gerilimin veya oluşan gerinimin doğrultusunu gösterir.

EH tasarımları için mükemmelliyet kat sayısı olarak tanımlanan piezoelektrik yük kat sayısı (d_{ij}) x piezoelektrik voltaj kat sayısı (g_{ij}) katsayılarının artması için d_{ij} sabitinde meydana gelen artış aynı zamanda dielektrik sabitinde (ϵ_{ij}^T) de bir artışa neden olur. Dielektrik sabiti (ϵ_{ij}^T) ise malzemenin geçirgenliğinin vakumun geçirgenliğine oranı olarak tanımlanan birimsiz bir ifadededir. Üst indis olan T , gerilmelerin sabit olduğu serbest haldeki durumu tanımlar. ϵ_{ij}^T 'nin artması sonucunda yüksek d_{ij} , değerine karşılık daha düşük g_{ij} değerine yol açar. Bu nedenle yapılacak katkılama miktarı oldukça önemlidir. g_{ij} değerinin iyileştirilmesi için aşağıdaki Eşitlik 2.17'da görüldüğü gibi ϵ_{ij}^T değeri daha düşük olmalıdır [Priya, 2010], [Marin et al., 2012], [Web 1, 2018], [Web 2, 2018].

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_0 \epsilon_{ij}^T} \quad (2.17)$$

Daha yüksek güç üretimi için malzemenin $d_{ij} \times g_{ij}$ değeri yüksek olmalıdır. Rezonans koşullarında çalışmayan enerji hasatı uygulamaları için mükemmeliyet kat sayısı (FOM) Eşitlik 2.18 ile ifade edilmektedir. $\tan \delta$ dielektrik kayıp açısının tanjantı olup, devreye paralel bağlanan veya empedans köprüsü kullanılarak iletkenliğin uygunluğa oranından hesaplanır [Priya, 2010], [Marin et al., 2012], [Web 1, 2018].

$$FOM = d_{31} \times g_{31} / \tan \delta \quad (2.18)$$

Rezonans koşullarında çalışan enerji hasatı uygulamaları için yüksek yanıl bağlaşma katsayısı (k_{31}) ve düşük elastik esneklik katsayısı (s_{11}^E) değeri ile daha yüksek çıkış voltajına ulaşılmıştır. Mekanik bağlaşma kat sayısı (k_{ij}), piezoelektrik

malzemedeki elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürülebilme ölçüsü olarak ifade edilebilir. Elastik esneklik kat sayısı, ise piezoelektrik malzemeye uygulanan gerilme ile oluşan gerinim olarak tanımlanır. Rezonans koşullarında çalışacak EH tasarımları için malzeme seçiminde Eşitlik 2.19'e göre mekanik kalite faktörü (Q_m) elektromekaniksel bağlaşma katsayısı (k) ve elastik esneklik katsayısı (s_{11}^E) kritik parametrelerdir [Priya, 2010], [Marin et al., 2012], [Web 1, 2018].

$$FOM_{res} = k_{31}^2 \cdot Q_m / s_{11}^E \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'daki Q_m , piezoelektrik rezonatörü temsil eden seri eş değer devrede reaktansın dirence oranı olarak tanımlanır ve ayrıca rezonansın keskinliği ile ilişkilidir [Web 1, 2018].

2.5.3. Enerji Hasatı Tasarımları İçin Piezoelektrik Malzeme Seçimi

Enerji hasatı uygulamalarında genel olarak tercih edilen belirtilen elektriksel olarak yumuşak, yarı sert ve sert karakter olarak sergileyen ticari $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)'nin elektriksel özellikleri Tablo 2.5'de gösterilmektedir [Uchino, 2017a].

Tablo 2.5: Ticari PZT seramiklerin tipik dielektrik ve piezoelektrik özellikleri.

Parametreler	Yumuşak PZT-5H	Yarı Sert PZT-4	Sert PZT-8
d_{33} (pC/N)	593	285	225
g_{33} (10^{-3} Vm/N)	19,7	24,9	25,4
k_p	0,65	0,58	0,51
k_{33}	0,75	0,70	0,64
ϵ_{33}	3400	1300	1000
Q_m	65	500	1000
T_c (°C)	193	325	300

EH cihaz uygulamalarında önemli bir parametre olan piezoelektrik yük kat sayısının, aynı kompozisyonun tek kristal formunda üretilmesi geliştirilebildiği bilinmektedir. Ancak, cihaz uygulamalarında genel olarak kullanılan PZT'nin tek kristal formunda büyütülmesi, ZrO_2 'nin daha yüksek sıcaklıkta ergimesi nedeniyle

zordur [Jaffe et al., 1971], [Messing et al., 2004]. Tek kristaller belirli doğrultularda anizotropik (yöne bağlı) özellikler sergilemektedir. Anizotropi ise, belirli doğrultularda elastik, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri belirgin olarak etkilemektedir [Newnham, 2005]. Bu nedenle, cihaz uygulamalarında üstün performans sergileyebilecek tek kristal sistemlerinin geliştirilmesi için çaba sarfedilmektedir. Son dönemlerde <001> doğrultusunda kutuplu $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT) ve PIN-PMN-PT gibi tek kristaller, yüksek piezoelektrik yük katsayısı ($d_{33}>1500$ pC/N) ve elektromekaniksel bağlaşma katsayıları ($k_{33} \sim 90\%$) gibi yüksek özellikleri dikkat çekmektedir. Tablo 2.6’da bu tek kristallerin elektriksel özellikleri belirtilmiştir. Bu olağanüstü özellikler yeni nesil yüksek performans sergileyen eyleyici, sensör ve enerji hasatı tasarımlarının geliştirilmesini olanak sağlamaktadır [Zhang and Li, 2012].

Tablo 2.6: Çeşitli relaksör esaslı PMN-PT, PIN-PMN-PT ve PMN-PZT tek kristallerinin özelliklerinin kıyaslanması.

Tek Kristaller	T_c (°C)	T_{RT} (°C)	E_c (kV/cm)	ϵ_r	d_{33} (pC/N)	k_{33}	Q_m
İlk Nesil Kristaller							
PMN-0.29PT	135	96	2,3	5400	1540	0,91	150
PMN-0.33PT	155	65	2,8	8200	2800	0,95	100
İkinci Nesil Kristaller							
PIN-PMN-PT	191	125	5,0	4400	1510	0,92	180
PIN-PMN-PT (MFS)	197	96	5,5	7240	2740	0,95	120
PMN-PZT	210	113	5,0	5000	1750	0,92	150
PMN-PZT	216	144	4,6	4850	1530	0,93	100
Üçüncü Nesil Kristaller							
Mn:PIN-PMN-PT	193	119	6,0	3700	1120	0,90	810
Mn:PMN-PZT	203	141	6,3	3410	1140	0,92	1050

Seramiklerin elektromekaniksel özellikleri yapılan katkılar ile değişmektedir. Genel olarak Mn gibi alıcı katkıların etkisi: düşük d , ϵ_r , $\tan\delta$, daha düşük elastik katsayı s , k ve daha düşük elektromekanik kayıp $1/Q_m$ gibi etkilere neden olmaktadır. Yapılan yumuşak etki meydana getiren yüksek d , ϵ_r , $\tan\delta$, daha yüksek elastik katsayı s , k ve daha yüksek elektromekanik kayıp $1/Q_m$ meydana gelir [Priya, 2010], [Marin et al., 2012]. Bazı durumlarda enerji hasatı uygulamalarında tek kristal kullanılması s değerinin yüksek olması nedeniyle sınırlayıcı olabilir. Bu durum dokulu relaksör-PT/PZT seramiklerde sert ve yumuşak karakterin aynı anda yapıda bulunması ile

aşılabilir [Marin et al., 2012]. Ayrıca daha önce de değinildiği gibi, tek kristallerin cihaz uygulamaları yüksek üretim maliyeti, bileşimsel olarak homojen özellik sergilememesi, büyük boyutlarda üretilmesinin zor olması ve uzun süre de büyütülmesi gibi sorunlar nedeniyle sınırlıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, pizoseramiklerin şablonlu tane büyümesi ve şerit döküm yöntemleri bir arada kullanılarak özellikleri tek kristaller ile yarışabilecek, düşük üretim maliyeti gerektiren ve büyük boyutlarda üretime elverişli olan dokulu olarak üretilmesi bir alternatif olarak karşımıza çıkar [Messing et al., 2004]. Tablo 2.7’de dokulu olarak üretilerek özellikleri geliştirilen kurşun esaslı piezoseramiklerin kullanılan şablon parçacıklarını ve doku oluşumu ile elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimlerin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir [Sabolsky et al., 2003], [Brosnan, 2007], [Richter et al., 2008], [Poterale et al., 2011], [Chang et al., 2015]. Tabloda yer verilen d_{33}^* değerleri düşük elektrik alan altındaki gerinim değerlerinden hesaplanmıştır.

Tablo 2.7: Dokulu olarak üretilerek özellikleri geliştirilen piezoseramikler.

Kompozisyon	Şablon Türü	Doku Oranı (f)	T_C (°C)	$d_{33}(pC/N)$	k_{31}	Q_m	$\tan \delta$ (%)
PMN-32PT	%5 BaTiO ₃	0,97	147	877*	-	-	-
PMN-0.325PT	% 5 BaTiO ₃	0,90	165	1150*	0,484	-	1,3
PMN-25PT	%7 NBT-0,6PT	0,92	129	852*	0,54	94	1
PMN-28PT	% 5 SrTiO ₃	0,81	103	940	0,45	74	0,4
PMN-PZT-%2Mn	%7 NBT-0,6PT	0,49	130	517*	0,44	714	0,5
0.28PIN-0.40PMN-0.32PT	%5 BaTiO ₃	0,93	203	824	-	-	1,6

2.5.3.1. Piezoseramiklere Katkılamanın Etkileri

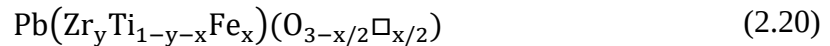
Piezoelektrik malzemelerde genellikle küçük miktarlarda katkı (dopant) dielektrik ve elektromekanik performansı büyük ölçüde etkilemektedir. Verici katkı, piezoelektrik yük kat sayısı ve elektromekanik bağlaşma faktörlerine yol açan domain duvar hareketini kolaylaştırma eğilimi gösterir ve bu etki yumuşak piezoelektrik özelliği olarak adlandırılır. Diğer yandan, alıcı katkı domain duvarını sabitleme (pinning) ve hareketlerine engel olma eğilimi gösterir ve bu etki artan Q_m ile sert piezoelektrik etki olarak adlandırılır [Uchino, 2017b]. Genel olarak ticari uygulamalarda tercih edilen P(bZr,Ti)O₃ (PZT) seramiklere atomik olarak %0.05-%5 katkı ile dielektrik ve

elektromekaniksel performansı düzenlenmektedir [Carter and Norton, 2007]. Tablo 2.8’de PZT seramiklerde yaygın olarak kullanılan katkı malzemelerine yer verilmiştir [Tressler et al., 1998].

Tablo 2.8: PZT’de yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri.

Katkıların Konumları	Katkılar
Pb-konumu vericiler:	La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} , Th^{4+}
(Ti-Zr)-konumu vericiler:	Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+}
Pb-konumu alıcılar:	K^{+} , Na^{+} , Rb^{+}
(Ti-Zr)-konumu alıcılar:	Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}
isovalent yer değiştirme:	Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , (Pb^{2+} için), Sn^{4+} (Ti^{4+} ve Zr^{4+} için)
eş değerlikli iyonlar:	Cr, U

Şekil 2.23’te alıcı ve verici katkı ile PZT’de oluşan kusurlar gösterilmektedir. Beyaz renkteki daire oksijen iyonlarını, gri daire ise A-konumunda yer alan kurşun (Pb) iyonlarını, siyah renk ile gösterilen daire ise B konumu iyonlarını, beyaz desenli olan daire ise +3 ve +5 değerlikli katkıları, kareler ise oluşan oksijen ve kurşun boşluklarını ifade etmektedir. Şekil 2.23’te ve Eşitlik 2.20’de gösterildiği gibi Fe^{3+} gibi alıcı katkıların, PZT kafesindeki oksijen boşlukları ($\square$) aşağıdaki gibi tanımlanır:

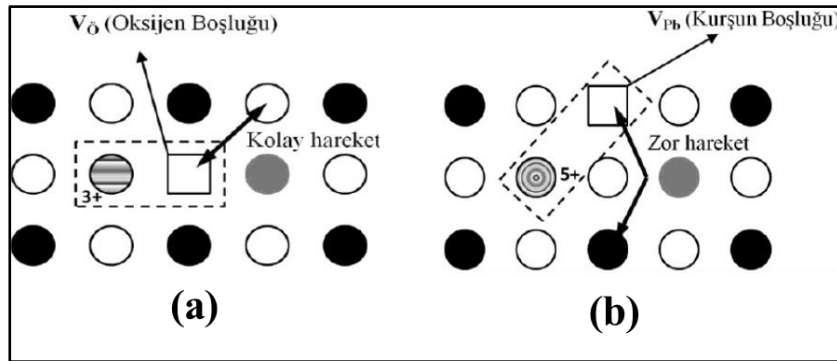


Yukarıdaki ifadede x ve y yerine geçme oranı olarak tanımlanır. Alıcı katkı, kusur ile bağlantılı dipollerin kolaylıkla yeniden yönlenmesini sağlar. Bu dipoller, perovskit yapılı PZT’nin B konumundaki Zr^{4+} iyonu ile Fe^{3+} iyonunun yer değiştirmesi ile sistemde bozulan değerlilik ve konum dengesini yeniden sağlamak için oksijen boşluklarının ortaya çıkması ile ortaya çıkar. Bu boşluklar yüksek sıcaklıklarda sinterleme esnasında ortaya çıkar ve bununla birlikte oksijen iyonları hala Curie sıcaklığının altında hareket edebilir. Oksijen boşluğu, komşusu olan oksijen iyonu ile arasındaki mesafe $\sim 2,8\text{\AA}$ olduğundan, çok az enerji ile komşu oksijen iyonu konumuna hareket edebilir (Şekil 2.23a). Oksijen boşluklarının domain duvarında birikmesi sonucu oluşan mıhlama (pinning) etkisi domain duvar hareketini engeller. Domainlerin yeniden yönlenmesi kısıtlandığı için düşük dielektrik kayıp, düşük

esneklik ve yüksek elektriksel yorulma gösteren histerisiz eğrisi sergiler. Tüm bunlar ile elektriksel olarak sert PZT (PZT4, PZT8) stabilize edilir [Uchino., 2017c], [Tressler et al., 1998]. Verici iyonları durumunda, ör; Nb^{5+} kristaldeki nötralite gereksinimi için Pb boşluğu Eşitlik 2.21 ile tanımlanır.

$$(Pb_{1-x/2}□_{x/2})(Zr_yTi_{1-y-x}Nb_x)O_3 \quad (2.21)$$

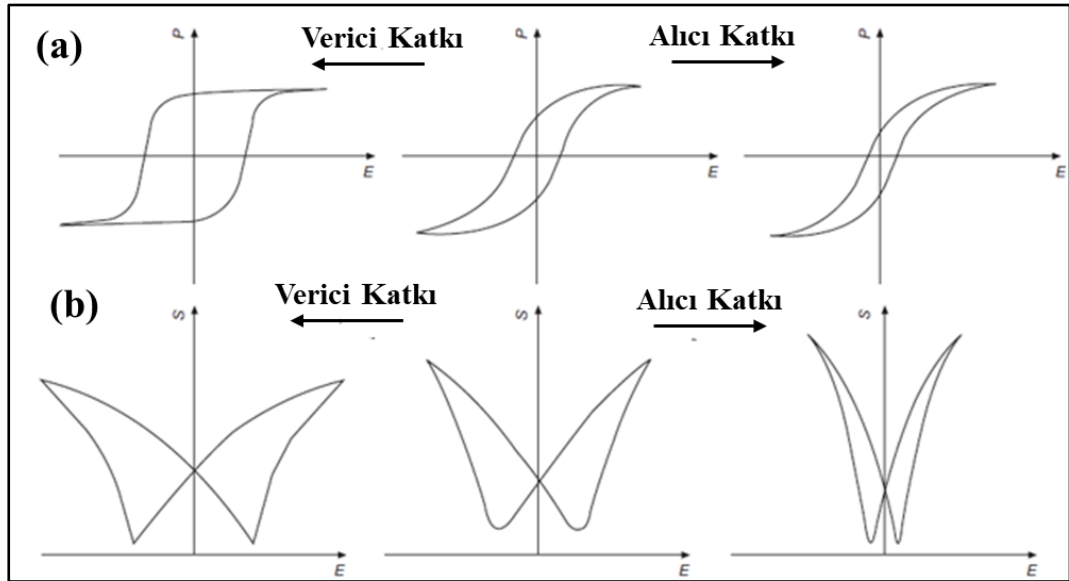
Verici katkı ile atomlar, oda sıcaklığında kolaylıkla hareket edemez. Çünkü, kurşun boşluğunun en yakın A konumundaki kurşun iyonunun konumuna gidebilmesi için hem çevresindeki oksijen iyonlarını aşması gerekirken, hem de kat etmesi gereken mesafe daha fazladır (Şekil 2.23b)). Verici katkı PZT seramiklerde domainlerin yeniden oriyantasyonunu sağlarken, yüksek kalıntı polarizasyon, yüksek dielektrik kayıp, yüksek elastik esneklik katsayıları ve karesel yakın histerisiz döngüsüne olanak sağlar. Böylelikle, verici katkılı piezoseramikler, alan duvar hareketini, diğer bir ifade ile, yumuşak PZT'yi (PZT 5A, PZT 5H) yüksek piezoelektrik katsayısını sergilemeyi kolaylaştırırken, aynı zamanda cihaz uygulamalarında altında kolayca depoling olur [Uchino., 2017], [Tressler et al., 1998].



Şekil 2.23: PZT'de a) alıcı, b) verici katkı için kristal kusurları.

İsovalent yer değiştirme Curie sıcaklığını azaltma ve böylece oda sıcaklığında dielektrik geçirgenliği arttırma eğilimi gösterir. Multivalent iyonlar ise Ti^{4+} ve Zr^{4+} konumuna yerleşerek yaşlanma etkilerini azaltır. Tablo 2.8'de yaygın olarak kullanılan katkı maddelerinin listesi verilmiştir düşünülmektedir [Tressler et al., 1998].

Yapılan katkılar ile PE histerisiz eğrisi ve gerinim katkısız PZT ile kıyaslandığında dikdörtgen şeklinde bir görünüm gösterir ve kelebek eğrisi Şekil 24b)'da görüldüğü gibi yatay olarak uzar. Dielektrik geçirgenlik ve piezoelektrik sabiti d tipik olarak daha küçük hale gelir, çünkü PE histeris ve kelebek eğrisindeki sıfır elektrik alanındaki teğet eğimleri küçülür, diğer taraftan gerinimin bükülme noktaları ve histeris basıklaşır. Domainin dönüşünün kısıtlanması nedeniyle mekanik kayıp azalırken, mekanik kalite faktörü artar. Değişen bu özellikler ile alıcı PZT tipik olarak güçlü bir içsel bias alana (E_{bias}) sahiptir. Diğer yönden alıcı katkılı PZT ile kıyaslandığında E_c ve P_r polarizasyon değerleri daha küçük olur. PE histeris daha ince bir görünüme ulaşırken, kelebek eğrisi Şekil 2.24b)'te görüldüğü gibi daha yüksek değerlere ulaşır. Piezoelektrik özellikler üzerindeki bu etkiler verici katkı ile, 180° 'lik domainlerin dönmesini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır [Kimura and Ando, 2017]. Yapılan katkılar piezoseramiklerde genellikle PZT ile benzer etkiler göstermektedir.



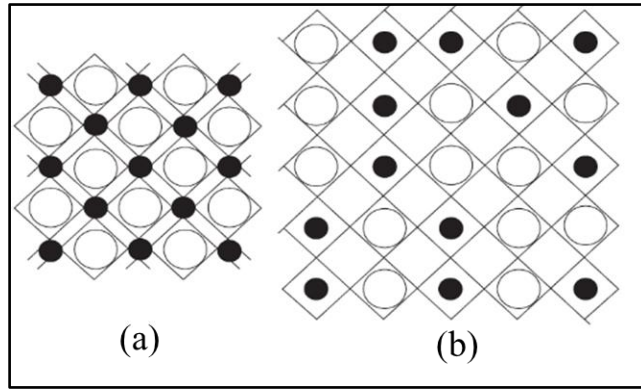
Şekil 2.24: PZT’de alıcı ve verici katkı için, a) PE histeris, b) kelebek gerinim eğrisi.

2.5.3.2. Relaksör Özellik ve PMN-PT Katı Eriyik Sistemi

Relaksör ferroelektrikler ve relaksörler, kurşun esaslı kompleks perovskit yapıya sahiptir. Genel kimyasal formülleri $Pb(B'B''O_3)$ ile sembolize edilir ve bu ifadede B'

Mg^{2+} , Zn^{2+} veya Sn^{3+} gibi düşük valanslı katyonlar, B'' ise Nb^{5+} ve Ta^{5+} gibi yüksek valanslı katyonlardır [Kelly et al., 1997].

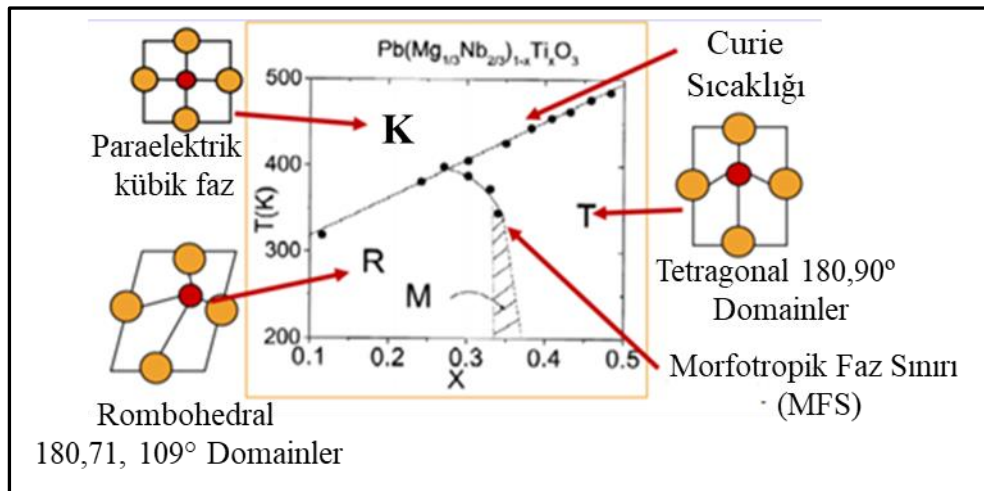
Düzensiz perovskite yapıların çok yüksek olan dielektrik geçirgenliğini açıklayabilmek için öngörülen kristalografik model, hareketli iyon modelidir. Şekil 2.25'te a) düzenli ve b)'de düzensiz yapılar, $A(B_{II/2}B_{III/2})O_3$ perovskit kristal için gösterilmektedir. Şekil 2.25a)'da gösterilen düzenli yapıda küçük B konumundaki atomlarının etrafı komşu atomlar tarafından sarılması nedeniyle daha az harekete alanının olması beklenir. Şekil 2.25b)'deki düzensiz yapıda iyon modelinin rijit olduğu varsayılarak, büyük B iyonlarının kafes çerçevesini açması nedeniyle küçük B iyonları için daha büyük bir hareket alanı olması beklenir. Düzensiz perovskit yapıya elektrik alan uygulandığında, fazla hareket alanına sahip B iyonları (genellikle yüksek değerlikli) oksijen çerçevesini bozmaksızın kolaylıkla yer değiştirebilir. Birim elektrik alana göre daha yüksek polarize olması beklenir. Diğer bir ifade ile yüksek dielektrik ve Curie-Weiss sabiti oluşan tipik durumlardandır. Öte yandan, daha az hareket alanına sahip düzenli perovskitlerde, B iyonları oktahedronun yapısını bozmadan hareket edemezler ve nedenle daha düşük geçirgenlik ve Curie-Weiss sabiti oluşur [Uchino, 2017c].



Şekil 2.25: $A(B_{II/2}B_{III/2})O_3$ perovskit tipi kristal modeli: a) küçük hareketli boşluklu düzenli, b) büyük hareketli boşuklu düzensiz yapı [$O=B_I$ (düşük valanslı katyon) ve $\bullet B_{II}$ (yüksek valanslı katyon)].

Relaksör özellik sergileyen kurşun magnezyum niyobat [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ veya (PMN)] ilk kez 1950'lerin sonunda sentezlenmiştir [Rittidech et al., 2007]. Relaksör feroelektrik portotipi olan PMN, $105^\circ C$ civarında difüze faz geçişi (DFG) ile maksimum dielektrik sabiti sergilemektedir [Suh et al., 2002]. PMN temelli relaksör feroelektrikler dönüştürücü uygulamaları için umut vaadedicidir. Bu seramikler oda

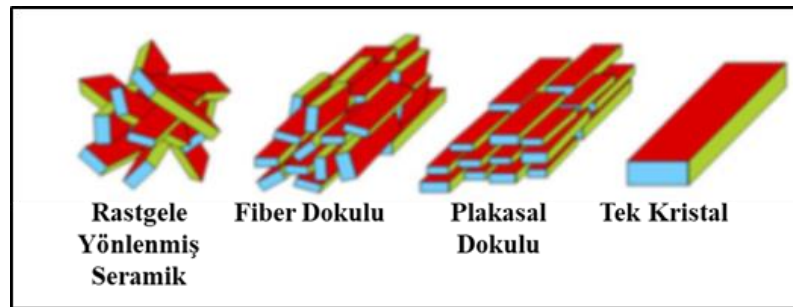
sıcaklığında ağırlıklı olarak paraelektrik fazdadır ve boyut kontrolü yüksek içsel kuadrik elektrostriktif etkisi ile elde edilir. Kararlı ferroelektrik domain yapıları oluşmadığı için geleneksel kutuplu piezoelektrik seramiğin boyutsal sürünme ve tekrarlanma (yaşlanma ve yaşlanma etkisi) sorunları büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Perovskit yapılı PMN, B konumunda Mg^{2+} ve Nb^{5+} iyonlarının rastgele düzenlenmesini içerir ve daha önce belirtildiği gibi düzensiz perovskite olarak adlandırılır [Uchino, 2017c]. PMN'nin dielektrik özellikleri $PbTiO_3$ ilavesi ile geliştirilebilir. PT ve PMN'nin Curie sıcaklıkları sırasıyla $490^\circ C$ ve $-10^\circ C$ olup böylece PMN-PT'nin T_c değeri PT içeriği ile artmaktadır [Uchino, 2017c]. PMN ve PT'nin psödobiner katı eriyik (çözelti) sistemi olan $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN-PT), çok katmanlı seramik kapasitörler, eyleyiciler, akıllı malzeme ve cihazlara uygulanabilirlik potansiyelli mükemmel dielektrik ve elektromekaniksel özellikleri nedeniyle kapsamlı olarak çalışılmıştır. PMN-PT katı eriyik sistemi, PT oranı %30-35 ($T=25^\circ C$) olduğunda, rombohedral-tetragonal ferroelektrik faz sınırı arasında bir morfotropik faz sınırına (MFS) sahiptir [Kelly, et al., 1997]. Şekil 2.26'da $(1-x)PMN-xPT$ sistemine ait faz diyagramına yer verilmiştir [Noheda et al., 2002], [Shaul, 2014]. MFS kompozisyonları iki eşdeğer enerji durumu, örneğin rombohedral ve tetragonal, arasındaki bağlantıdan kaynaklanan gelişmiş polarizasyona, kutuplama işlemi sonrasında optimum domainlerin yeniden yönlendirilmesine olanak sağlar ve bunun bir sonucu olarak yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergilemektedir [Shrout and Zhang, 2007].



Şekil 2.26: PMN-PT ikili sistemine ait faz diyagramı, K: Kübik, R: Rombohedral, T: Tetragonal ve M: Monoklinik.

2.5.4. Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Parçacıkların Karakteristik Özellikleri

Seramiklerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kristal yapısı ve kompozisyonun yanı sıra mikroyapıları da önemli rol oynamaktadır. Her bir tanedeki kristal eksenlerin doğrultusu da bu özelliklerden biridir. Sinterlenmiş bir seramik malzemenin tane dizimleri (Şekil 2.27 a)) genellikle rastgeledir. Kristal eksenleri belirli tekniklerle yönlendirilen seramik malzemeler kristalografik dokulu (texture) olarak adlandırılır (Şekil 2.27 b), c), d)). Kristalografik doku, özellikle tek kristallerin kullanımın pratik veya mümkün olmadığı durumlarda, anizotropik malzemelerin performansını arttırmak için yaygın olarak kullanılır. Tek kristaller, polikristalin seramiklerin mekanik bütünlüğünden yoksun olup, çoğu zaman pahalı, üretimi zaman alıcı, boyut, geometri ve kompozisyon aralığı sınırlı olması nedeniyle çoğu elektronik cihaz uygulamasında kullanımı sınırlıdır. Buna karşın, polikristalin seramikler mekanik olarak dayanımı yüksek, geniş bir kompozisyon aralığında üretilebilir ve katkı ile özellikleri daha kolay şekilde kontrol edilebilir. Dokulu polikristalin seramikler, yöne bağlı olarak tek kristal özelliklerinin yanı sıra mekaniksel dayanıma ve kompozisyon olarak çok yönlülüğe sahiptir [Messing et al., 2017], [Kimura, 2006]. Dokulu seramikler, sıcak presleme, sıcak dövme veya şablonlu tane büyümesi (ŞTB) gibi çeşitli yöntemler ile üretilebilir. ŞTB genellikle daha pahalı olan diğer işlemler yerine maliyeti düşük olduğundan tercih edilen bir yöntemdir. ŞTB yönteminde, ince taneli eş eksenli matris parçacıklarına anizometrik morfolojiye sahip belirli miktarda tek kristalli şablon parçacıkları eklenir [Ozeren et al., 2014].

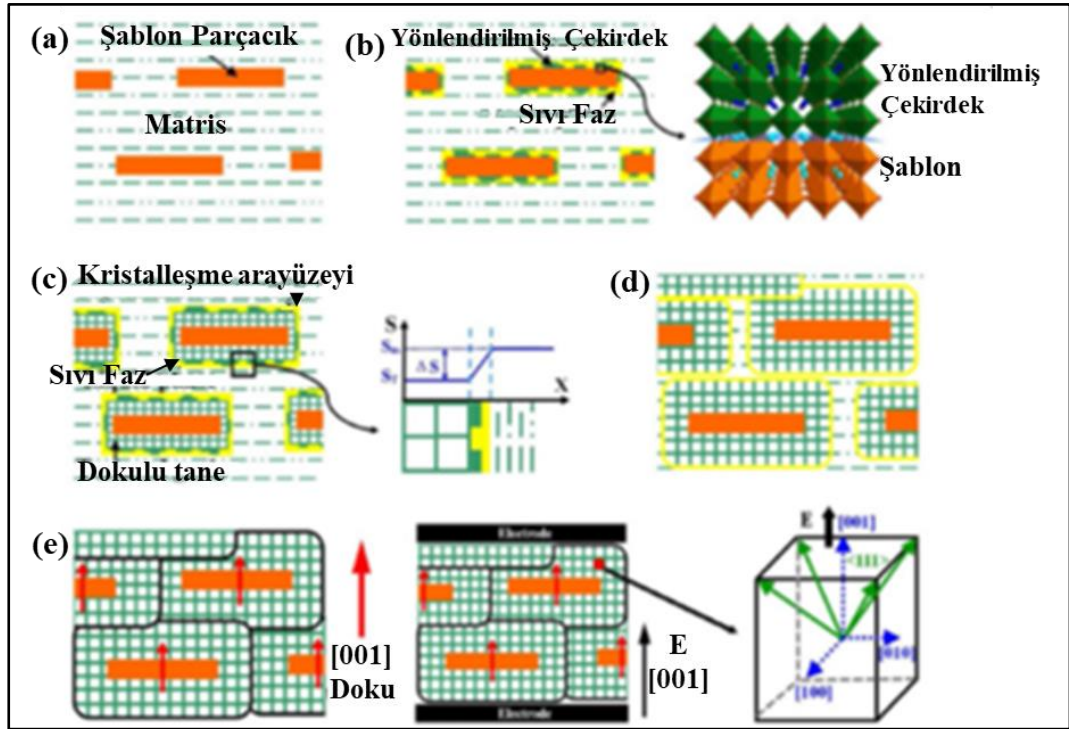


Şekil 2.27: a) Rastgele yönlendirilmiş, b) fiber, c) plakasal şablon kullanarak dokulu seramiklerin ve d) tek kristallerin mikroyapılarının şematik çizimi.

2.5.4.1.Şablonlu Tane Büyümesinin Kinetiği

Şerit döküm sırasında, asıltıdaki şablon parçacıkları, şerit döküm bıçağı altındaki kesme hareketine bağlı olarak döküm boyunca hizalanır. Yüksek sıcaklık değerlerinde, ince matris partiküllerinin büyümesi, anizotropik özellikli yüksek dokulu mikroyapı sağlar [Ozeren et al., 2014]. Şekil 2.28’de doku oluşum mekanizmasının temsili gösterimi verilmiştir. Normalde PIN-PMN-PT için kullanılan bu şekil PMN-PT ile benzer kristal yapısına sahip olmaları bakımından ŞTB mekanizmasının detaylı olarak açıklanabilmesi için bu sisteme uyarlanmıştır. BT şablonlu PMN-PT’de doku gelişimi (Şekil 28a)) üç ana aşamada meydana gelir: (I) BT şablonların çekirdeklenmesi, (II) dokulu tanelerin büyümesi ve (III) yer oluşturduktan sonra dokulu tanelerin yavaş yavaş büyümesidir. İlk aşamada, seramiklerin yoğunlukları sinterleme sıcaklığının artmasıyla hızla artmakta ve BT şablonları ile matris tozu arasındaki temas alanı daha çok artmaktadır. Sinterleme sıcaklığı, yüzey enerjisindeki farkla hareket ederek yeterli aktivasyon enerjisi sağlandığında, PMN-PT kristallerinin heteroepitaksiyel çekirdeklenmesi, BT şablonlarının en düşük enerji yüzeylerinde ((001)_c düzlemi) oluşur ve kristalizasyon ara yüzünün şablon sınırından polikristalin matrise göç ettiği doku tanelerinin oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.28b). Şablon ve matris benzer kafes parametrelerine sahip olduğu için (kafes uyumsuzluğu), heteroepitaksiyel büyüme arayüzeyde küçük stresler meydana gelir ve kristalizasyon işleminin arayüzeyde önemli bir uyumsuzluk oluşturması beklenmez. Bununla birlikte, bu stres arayüzey yapısının simetrisini değiştirebilir. Çekirdeklenme sonrası, artan sıcaklık ile kritik nokta üzerindeki yoğunlaşmayı ve daha sonra homoepitaksiyel şekilde hızlı tane büyümesini sağlar (Şekil 2.28c). Bu durumda, süreç sadece Oswalt olgunlaşması (yani, daha ince matris matris taneleri pahasına büyük dokulu tanelerin büyümesi) ve matris boyunca dokulu tane sınır taşınmasının (migration) kinetiği, taneler arası PbO sıvı fazın varlığı ile artar. Dokulu taneler, sıvı katmandaki polikristalin matris tanelerin çözünmesi ve dokulu tanenin (001)_c yüzeylerinde kalıntı/çökelti ile homoepitaksiyel olarak büyür. Sonuç olarak, matrisin tükenmesi ile dokulu taneler hızla büyür. Artan sıcaklıkla, dokulu taneler kritik büyüme mesafelerine ulaştıklarında, taneler birbirlerini etkilemeye başlar ve doku gelişimi son aşamaya geçer (Şekil 2.28). Büyüyen dokulu tanelerin çarpması, çarpılan taneler arasındaki sınırlardaki düşük itici gücün bir sonucu olarak genel büyüme oranında

önemli bir azalmaya yol açmakta ve son olarak $[001]_c$ dokulu seramikler oluşmaktadır (Şekil 2.28) [Chang et al., 2015].



Şekil 2.28: ŞTB yöntemi ile doku oluşum mekanizmasının temsili gösterimi, a) matris tozu ile sarılan BT şablonları, b) şablon ile matris arayüzünde sıvı fazın oluşumu, c) ince taneli matrisi tüketerek dokulu PMN-PT tanelerinin homoepitaksiyel büyümesi, d) Dokulu PMN-PT tanelerinin yavaş büyümesi, e) yüksek oranda $[001]_c$ doku oluşumu.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının bu bölümünde temel çıkış noktası olan kristalografik dokulu enerji hasatı tasarımında izlenen genel deneysel aşamalara yer verilecektir. Bunlar sırasıyla; dokulu üretilecek kompozisyonun belirlenmesi, plakasal şablon parçacıkların seçimi, üretimi ve karakterizasyonu; yapılacak katkıların ve oranlarının belirlenmesi dokusuz, dokulu, katkılı PMN-PT ve ticari PZT seramikler kullanılarak tasarlanan EH cihazlarının üretimidir.

3.1. PMN-PT Tozların Sentetizlenmesi, Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

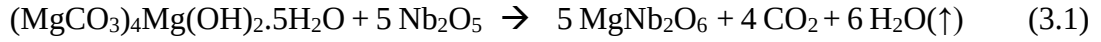
Bu deneysel çalışmada 0,675PMN-0,325PT toz sentezinde ve kütleli seramiklerin hazırlanması için kullanılan kimyasallar, özellikleri ve kullanım amaçları Tablo 3.1’ de detaylı olarak belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Toz sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri.

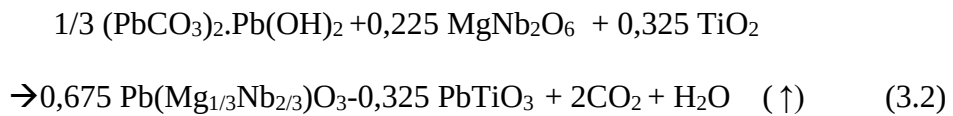
Kullanılan Kimyasallar	Kullanma Amacı	Ticari Referanslar	Safılık (%)	CAS No
(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ .5H ₂ O	MgNb ₂ O ₆ Sentezi	Alfa Aesar	99	56378-72-4
Nb ₂ O ₅		Alfa Aesar	99	1313-96-8
(PbCO ₃) ₂ Pb(OH) ₂	PMN-PT Toz Sentezi	Sigma Aldrich	99	1319-46-6
TiO ₂		Degussa,P25	99.9	13463-67-7
PbO		ZAG	99	1317-36-8
MnO ₂	Katkılama	Sigma Aldrich	99	1313-13-9
Polivinil butrial (PVB)	Bağlayıcı	Sigma Aldrich	-	63148-65-2
Polietilen Glikol (PEG)		Fluka	-	25322-68-3
Benzyl butyl phthalate		Sigma Aldrich	-	85-68-7

0,675PMN-0,325PT tozları, kalsinasyon sonrası oluşabilecek ikincil fazların elimine edilebilmesi için Columbite yöntemi ile hazırlanmıştır [Swartz and Shrout, 1982]. Bu doğrultuda PMN-PT tozları için öncü bileşenlerden olan MgNb₂O₆, (MgCO₃)₄Mg(OH)₂.5H₂O ve Nb₂O₅ kullanılarak sentezlenmiştir. PMN-PT tozlarının hazırlanmasında başlangıç tozu olarak kullanılan MgO’nun doğrudan kullanılması ile sentezlenen tozlarda kalsinasyon işlemi sonrası oluşan ikincil fazlar elimine

edilememiştir. Şekil 3.1a)'da yer verilen akım şemasında MgNb_2O_6 ve PMN-PT tozların üretiminden detaylı olarak yer verilmiştir. Eşitlik 3.1'e göre uygun stokiyometrik oranlarda tartılan tozlar yüksek yoğunluğa sahip NalgeneTM marka plastik kap içerisinde tokluğu yüksek 3 ve 5 mm çaplarında Y_2O_3 stabilize ZrO_2 bilyeler kullanılarak etanol ortamında 24 saat boyunca bilyalı değirmende 140 rpm'de karıştırılmıştır.



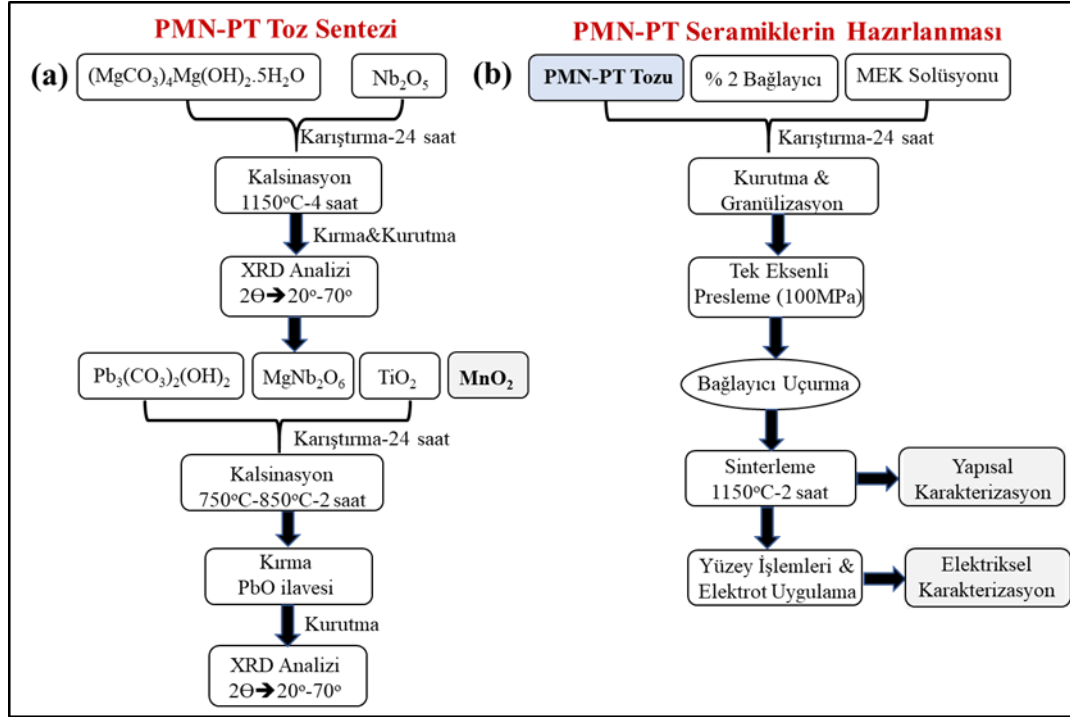
Tozların sentezlenmesi aşamalarında, karıştırma ve öğütme işlemleri için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Bilyalı değirmende karıştırma ve öğütme uygulanan tozlar manyetik karıştırıcıda çamur kıvamına gelene kadar kurutulmuş ve etüvde 80 °C'de 24 saat bekletilerek 1150°C'de 4 saat süre kalsinasyon işlemi uygulanmış ve tozda kalsinasyon işlemi sonrası oluşan topakların giderilmesi için bilyalı değirmende 24 saat kırma işlemi uygulanmış ve böylece tane boyutu azaltılmıştır. Öğütme işleminde kullanılan kabın haciminin %75'ini kaplayacak şekilde bilye kullanılmıştır. 0,675PMN-0,325PT tozlarının hazırlanma aşamasında ise Eşitlik 3.2'de belirtilen stokiyometrik oranlarda Columbite MgNb_2O_6 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ve TiO_2 tozları tartılmış ve 24 saat süre ile etanol ortamında bilyalı değirmende karıştırılmıştır.



Kurutma işleminden sonra PMN-PT tozları 750-850°C'de 2 saat süre ile Al_2O_3 potalar içerisinde kalsine edilmiştir. Sinterleme sırasında oluşabilecek kurşun kaybını engellemek amacıyla öğütme aşamasında ağırlıkça %2 PbO eklenmiş ve kurutma işlemi uygulanmıştır. Tablo 3.1'de özellikleri belirtilen PVB, PEG ve PBP kimyasalları kullanılarak hazırlanan polimerik esaslı bağlayıcı, toz ağırlığının % 2'sine denk gelecek miktar ile bir kap içerisine PMN-PT tozu ve methyl ethyl keton solüsyonu ile birlikte konularak, 24 saat bilyalı değirmende karışma işlemine tabi tutulmuştur. Tozlar manyetik karıştırıcıda nemli kalacak şekilde kurutulmuş ve 90 µm'lik paslanmaz elekten geçirilen tozlar granül haline getirilmiştir. Her toz

kompozisyonundan, yaklaşık olarak 1,2 gr tartılarak 15 mm çapındaki paslanmaz çelik kalıp içerisinde, 80MPa basınç uygulanarak preslenmiştir. Peletlerdeki polimerik esaslı bağlayıcısı Nabertherm marka fırında 1°C/dk çıkış hızı ile sıcaklık değerlerinde 250°C'de 30 dk, 275°C'de 30 dk ve 600°C'de 60 dk süre ile beklenerek yapıdan uzaklaştırılmıştır. PMN-PT seramiklere ait literatür çalışmaları incelendiğinde uygun sinterleme sıcaklığının 1150°C olduğu belirlenmiş olup, bu bilgiler ışığında tez çalışmasına yön verilmiştir [Sabolsky et. al., 2003]. Sinterleme işlemi ise, Protherm marka tüp fırında 1150°C'de 2 saat süre ile atmosferik koşullarda ve oksijen ortamında gerçekleştirilmiştir. Kalsine işlemi uygulanan tozların ve sinterleme sonrası elde edilen seramiklerin öncelikle yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Faz oluşumunun incelenmesi amacıyla X-ışını kırınım cihazında (Rigaku D/max 2200, Tokyo, Japan) Cu-K α ($\lambda=1,5405^\circ\text{\AA}$) radyasyonu kullanılmış ve 0,02° adım aralığı, tarama hızı ise 1°/dk olarak uygulanarak $2\theta=20^\circ-70^\circ$ arası tarama yapılmıştır. Sinterleme sonrası mikroyapıda meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla seramiklerin yüzeylerinden ve parlatılmış kesit yüzeylerinden taramalı elektron mikroskop (SEM), cihazı (Philips XL 30 SFEG, Eindhoven, Netherlands) kullanılmıştır. Kesit yüzeyinden yapılacak SEM analizi için, kesitten kesilen örnekler bakalite alınmış ve sırasıyla 800, 1200 ve 2000 numaralı Atlas marka SiC zımparalar kullanılarak yüzey işlemleri yapıldıktan sonra 3 μm ve 0,5 μm parçacık boyutunda elmas partikül (ALS) içeren solüsyon ile ipek keçe üzerinde parlatılmıştır. Bakalitten çıkarılıp yüzeyleri aseton ile ultrasonik banyoda temizlenen örneklerin, tane sınırlarını belirgin hale getirmek için ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıtılma (thermal annealing), yüksek sıcaklıklarda kurşunun yapıdan uzaklaşmasını engellemek amacıyla genellikle tercih edilen sinterleme sıcaklığının 50°C altı yerine, 980°C'de 30 dk süresince yapılmıştır. Sinterlenen örneklerin deneysel yoğunlukları, açık gözenekleri esas alan Arşimet prensibi ile belirlenmiştir. Bu prensibe göre; sinterleme sonrası (W_{kuru}), distile su içerisindeki ağırlığı ($W_{\text{askı}}$) ve ıslak ağırlıkları ölçülerek ($W_{\text{ıslak}}$) Eşitlik 3.3 ile hesaplanmıştır. Numunelere elektrik alan uygulanabilmesi için yüzeylerin iletken hale gelmesi gerekmektedir. Gümüş (Ag) elektrot her iki yüzeye de ince bir katman halinde sürülmüş, 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 600°C'de 30 dk beklenerek elektrotun yüzeye tutunması sağlanmıştır.

$$\rho_{deneysel} = \frac{W_{kuru}}{W_{Islak} - W_{askı}} \times \rho_{su} \quad (3.3)$$



Şekil 3.1: a) PMN-PT tozların, b) PMN-PT seramiklerin genel üretim şeması.

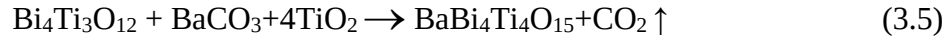
3.2. Plakasal Şablon Parçacıkların Üretilmesi

3.2.1. BaTiO₃ (BT) Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi

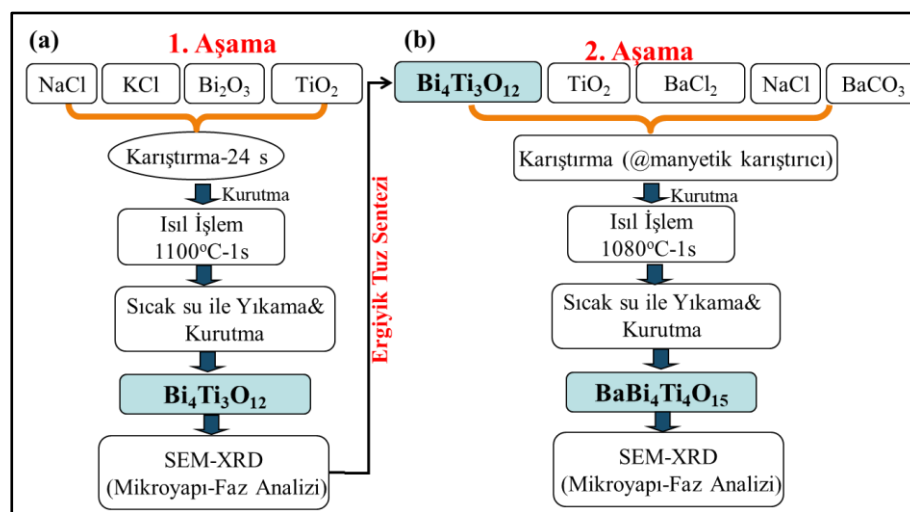
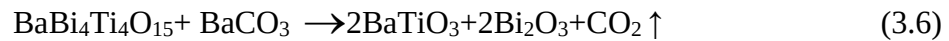
Plakasal BaTiO₃ şablon parçacıkların sentezlenmesinde iki aşamalı ergiyik (ETS) ve topokimyasal kristal dönüştürme olmak üzere üç aşamalı yöntem kullanılmıştır. Plakasal Bi₄Ti₃O₁₂ (BiT) şablon parçacıkların üretilmesi için Bi₂O₃ (Alfa Aesar, %99, CAS: 1304-76-3) ve TiO₂ (Alfa Aesar, %99.5, CAS: 1317-80-2) Eşitlik 3.4'deki stokiyometrik oranlara göre tartılmış ve havan içerisinde tozların homojen olarak karışması sağlanmıştır. Bu karışıma aynı ağırlık oranlarında NaCl (Merck, %99, CAS: 7647-14-5) ve KCl (1:1) tuz olarak eklenerek, homojen olarak karıştırıldıktan sonra etanol (Merck) ortamında bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Sıvı çamur manyetik karıştırıcıda 80°C'de kurutulmuş ve kapalı pota ortamında 1100°C'de 1 saat süre ile ısıtılma işlemi uygulanmıştır. KCl ve NaCl tuzlarının yapıdan uzaklaştırılması için sıcak de-iyonize su ile 8 kez yıkanmıştır.



Benzer aşamalar $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBiT) sentezinde de takip edilmiştir. İkinci aşamada ise Eşitlik 3.5'e göre sentezlenen BiT şablon parçacıkları kullanılarak, BaCO_3 ve TiO_2 sırasıyla 1:1,1:1,1 mol oranlarında hazırlanmış ve herhangi bir ikincil faz içermeden üretilen BBiT şablon parçacıkları başarıyla üretilmiştir.

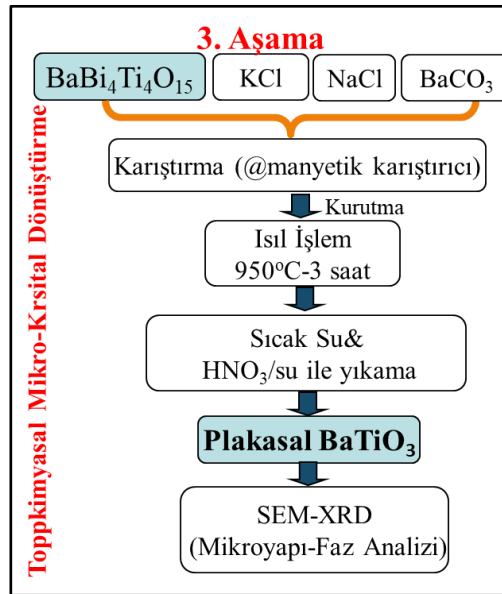


Eşit ağırlıkta BaCl_2 -KCl (1:1mol) tuz karışımına stokiometrik oranlarda tartılan BaCO_3 ve TiO_2 eklenerek bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Kuruma aşaması için manyetik karıştırıcıya alınan karışıma BT şablon parçacıkları eklendikten sonra 3 saat süre ile karıştırılmış ve ardından kurutulmuştur. Bu aşamada BT şablon parçacıklarının eklenmesinin nedeni bilyalı değirmende plakasal morfolojinin deforme olmasını engellemektir. Üçüncü aşamada ise, BaTiO_3 (BT) parçacıkları plakasal morfolojiyi değiştirmeden BBiT ve BaCO_3 arasındaki topokimyasal reaksiyon ile elde edilmiştir. BT şablonları, BBiT şablon/ BaCO_3 oranı 1/6 mol olacak şekilde NaCl-KCl ergimiş tuz ortamında Eşitlik 3.6'ya göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.2: BaTiO_3 (BT) sentezinde kullanılan öncü a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT), b) $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBiT) şablon parçacıklarının üretim aşamaları.

BBiT şablon parçacıklarının hazırlanmasında Şekil 3.2b)’deki aşamalar aynen takip edilmiştir. Kurutulduktan sonra alümina potaya koyulan karışıma 950°C’de 3 saat süre ile ısıtıl işlem uygulanmıştır. Sentezlenen BT şablon parçacıkları her iki aşamada sentezlenen şablonlara oranla daha sert bir yapıda olup, çözünme işlemi daha zor olmuştur. Öncelikle de-iyonize su ile çözölen karışım, topo-kimyasal dönüşümün gerçekleşebilmesi için %30’luk HNO₃-de-iyonize su karışımı ile 1 saat süresince karıştırılmıştır. Yıkama işleminin ilk saati geçtikten sonra HNO₃-de-iyonize su karışımı aynı oranlarda yenilenerek, tekrar 1 saat süre ile yıkanmıştır. Bu işlemten sonra sadece de-iyonize su ile 4 defa daha yıkanmıştır. Sentezlenen tüm şablon parçacıklarının ikincil faz içerip içermediği XRD (2θ=20°-60°) analizi ile belirlenirken, morfolojileri ve en/boy oranları ise SEM analizi ile incelenmiştir.

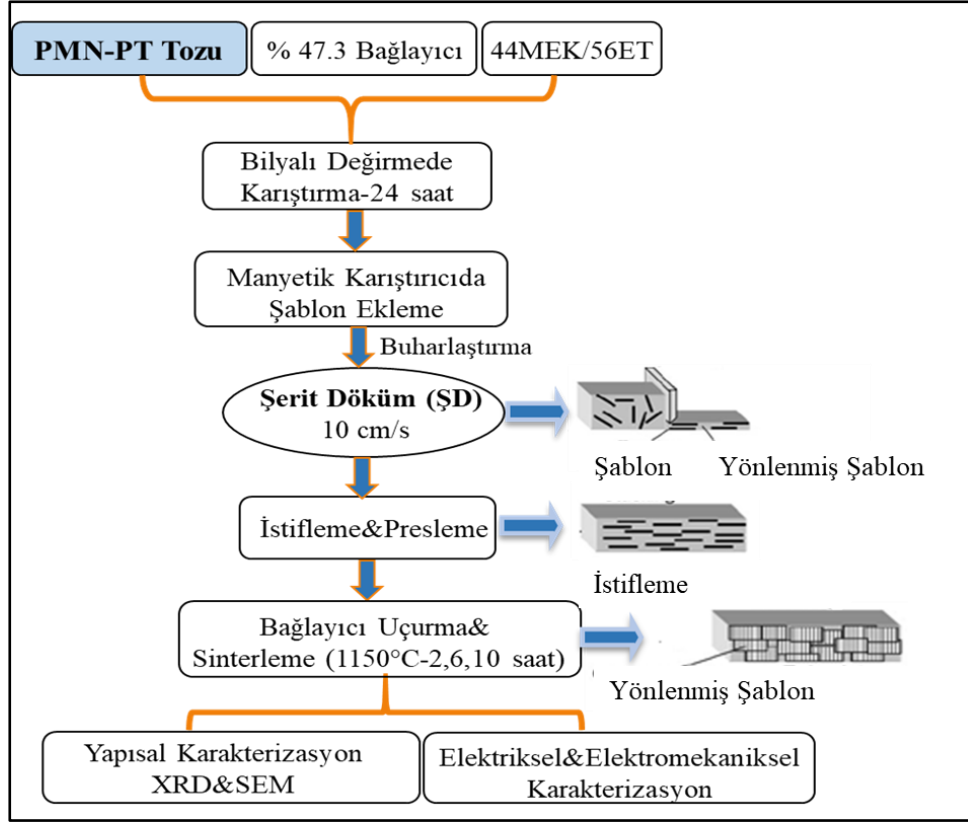


Şekil 3.3: Anizometrik BaTiO₃ (BT) şablon parçacıkların üretim aşamaları.

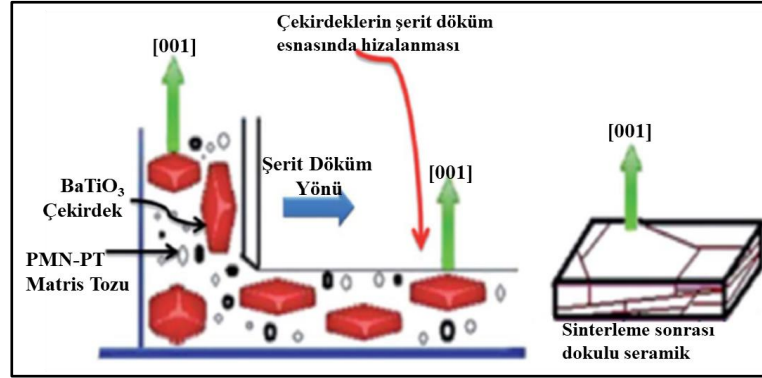
3.3. Şerit Döküm Yöntemi ile PMN-PT Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonları

Bu tez çalışmasında doku özelliği kazandırılacak sistem olarak, dokulu olarak üretilbildiği literatür çalışmalarından bilinen ve MFS’de üstün özellikleri sergileyen ikili 0,675PMN-0,325PT (PMN-PT) sistemi seçilmiştir. PMN-PT tozlarının sentezlenmesi için sistematik bir şekilde kalsinasyon çalışması yapılmış ve 750°C’de 2 saat ikincil faz içermemesi bakımından uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. İkincil faz içermeyen en düşük kalsinasyon sıcaklığı seçilerek sert

topakların önüne geçilmiş olup kompozisyonel olarak homojenizasyon sağlanmıştır. PMN-PT tozların sentezlenmesi daha önce belirtilen Şekil 3.4’de yer verilen akış diyagramındaki gibidir. Genel tane boyut dağılımı 0,176 μm aralığında olan PMN-PT tozları, %47,3 oranında bağlayıcı ve 56 ethyl methyl keton/44ethanol (Merck) bilyalı değirmende 24 süresince karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıya alınan döküm asıltısının manyetik balık ile homojen olarak karışarak buharlaşması sağlanmıştır. Bu aşamada herhangi bir ikincil faz içermeyen plakasal BT şablon parçacıkları hacimce %1 ve %3 oranlarında eklenmiştir. Fazla eklenen çözücü MEK/ET’in buharlaşmasıyla birlikte döküme hazır hale gelen asıltı, şerit döküm bıçağı (Doctor blade) kullanılarak cam bir yüzeye 10 cm/s hızı ayarlanarak dökülmüştür. Şekil 3.4’te şerit döküm yöntemi ile hazırlanan dokulu ve dokusuz PMN-PT seramiklerin hazırlanma aşamalarını içeren detaylı akış diyagramına yer verilmiştir. Şekil 3.5’de ise şerit döküm bıçağında şablon parçacıkların ilk hizalanması ve sinterleme aşamasında şablon parçacıkların büyüyerek dokulu PMN-PT seramiklerin oluşumuna ait görsele yer verilmiştir. Kuruduktan sonra istenilen boyutlarda kesilen şeritler, yaklaşık olarak 20 kat olacak şekilde lamine edildikten sonra metal kalıp içerisinde, 90°C’de 1 saat süre ile etüvde bekletildikten sonra 80 MPa basınç altında 5 dk preslenmiştir. Bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılma işlemi 3.2 bölümünde belirtildiği gibi, tek eksenli pres kullanılarak hazırlanan kütsel örnekler ile aynı koşullarda yapılmıştır. Sinterleme işlemi, tüp fırında (Protherm) kapaklı kayık pota içerisinde, kurşun kaybını engellemek amacıyla numune ağırlıklarının %25’ine denk gelecek şekilde kurşunca zengin PbO/ZrO₂ atmosfer tozu kullanılarak normal atmosferik koşullarda ve oksijence zengin 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında 1150°C’de 2 saat, 6 saat ve 10 saat süresince gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Dokulu PMN-PT seramiklerin üretilmesine ait akış diyagramı.



Şekil 3.5: Şerit döküm bıçağında şablon parçacıkların hizalanması ve sinterleme aşaması sonrası şablon parçacıkların diğer taneleri yönlendirmesi.

Doku oranları XRD analizinden Eşitlik 3.7'deki Lotgering faktör denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [Lotgering, 1959]. Doku oluşumunun hesaplanması için gerekli olan taneleri rastgele yönlendirilmiş (dokusuz) olan PMN-PT seramiklerin hazırlama işlemleri dokulu seramiklerin üretim aşamaları ile aynı olup sadece şablon eklenmemiştir.

$$f_{L(00l)} = \frac{P_{(00l)} - P_0}{1 - P_0} \quad \text{Lotgering Faktör} \quad (3.7)$$

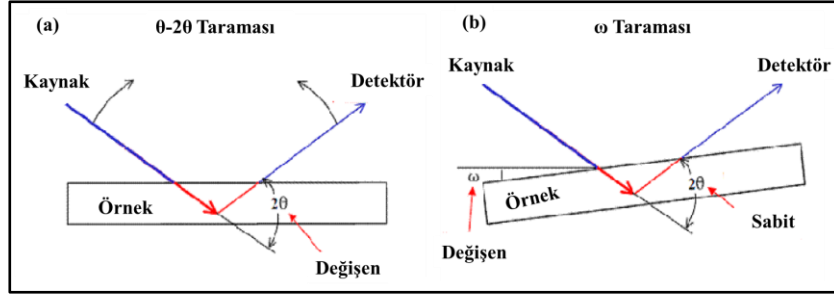
$$P_{(00l)} = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad \text{Dokulu yönlenmiş seramik} \quad (3.8)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad \text{Polikristalin rastgele yönlenmiş seramik} \quad (3.9)$$

Lotgering factor ile doku oluşum oranı kolaylıkla hesaplanmasına rağmen, bu yöntem doku derecesinin yarı-nicel değerini tahmini olarak verir. Lotgering faktör metodu bağıl pik şiddetlerine bağlı bir doku analiz yöntemi, en basit analiz yöntemi olup, malzeme içerisindeki tanelerin kristal yönelimlerinin dağılımı hakkında bilgi vermez [Brosnan et al., 2006]. Diğer bir X-ışını kırınım tekniği olan rocking curve analiz metodu dokulu piezoseramiklerde yönlenme dağılımı ile ilgili sayısal olarak bilgi vermesi nedeniyle kullanılır [Seabaugh et al., 2000]. Bu nedenle, kristalografik yönlenme miktarı, (002) piki kullanılarak dokulu PMN-PT seramiklere, rocking-curve (veya ω taraması) metodu ile belirlenmiştir (Şekil 3.6). Numunelerin eğim açısı aralığı, (ω), -20° 'den $+20^\circ$ 'ye, derece büyüklüğü $0,02^\circ$ ve bekleme zamanı 0,5 s olarak ayarlanmıştır [Vaudin, 2002]. Fit edilen rocking curve verileri, için Eşitlik 3.10'da verilen March-Dollase eşitliği fit edilerek dokunun yönlenme derecesi hesaplanmıştır.

$$F(f, r, \omega) = f \left(r^2 \cos^2 \omega + \frac{\sin^2 \omega}{r} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte, f ; doku kesri, r ; yönlenme derecesi ve ω ; $\langle 001 \rangle$ doku yönündeki sapma açısı olarak tanımlanmıştır. Denklemdaki r parametresi anizotropik tanelerin dokudaki dağılımının genişliğinin göstergesidir ve r değeri $0 \leq r \leq 1$ şeklinde ($r=1$ rastgele yönlenmiş taneler için; $r=0$ ise tamamen yönlenmiş tanelere sahip malzemeler için değişir [Seabaugh et al., 2000], [Brosnan et al., 2006], [Alkoy and Dursun, 2012]. Şekil 3.6'da rocking curve analizinin anlaşılabilmesi için iki analiz arasındaki kıyaslamalı gösterime yer verilmiştir [Dursun, 2011], [Vaudin, 2000].



Şekil 3.6: a) θ - 2θ taraması (XRD), b) ω taraması (rocking curve).

3.4. Pres ve Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonları

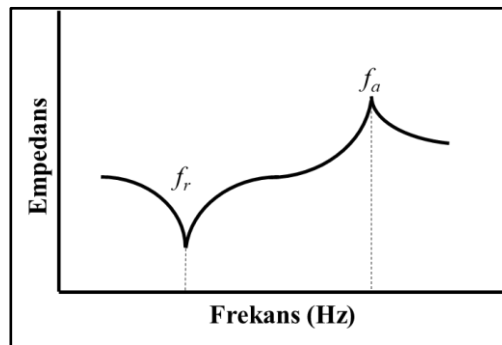
Elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerin incelenebilmesi için tek eksenli kuru presleme ve şerit döküm (ŞD) yöntemi olmak üzere iki farklı kullanılarak hazırlanmıştır. Şerit döküm yöntemi ile hazırlanan standart örnekler 15 mm çapındaki panch ile disk şeklinde kesilmiş ve metal kalıp içerisinde tek eksenli press ile preslenmiştir. Bölüm 3.1 belirtilen koşullarda ise sinterlenmiştir. Şerit döküm yöntemi ile standart boyutlarda hazırlanacak plakasal örnekler için, istiflenen döküm dikdörtgen şeklindeki kalıp içerisinde preslenmiştir. Sinterlendikten sonra hassas kesme diski (Leco, 801-137) ile Tablo 3.2’deki boyutlarda kesilmiştir.

Yüzey işlemleri yapılan örnekler elektrik alanın uygulanabilmesi için gümüş elektrot pasta sürülmüş ve elektrotun yüzeye tutunabilmesi için 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 600°C’de 30 dk süre ile ısıtma işlemi uygulanmıştır. Piezoseramiklerin elektrik alana bağlı olarak P_r ve zorlayıcı E_c değerlerinin belirlenebilmesi için ferroelektrik test sistemi (Precision LC, Radiant Inc., Albuquerque, NM) kullanılmış, 5-30 kV/cm arasında değişen elektrik alan ile 1 Hz ve 0,5 Hz histerisiz periyotlarında ölçüm alınmıştır. Uygulanan elektrik alana bağlı olarak numunelerde meydana gelen bipolar-elektrik alan gerinim (S-E) davranışları ferroelektrik test cihazı ile birlikte çalışan fotonik sensör cihazı (MTI-2000, MTI Instruments, Albany, NY) ile ölçülmüştür. Kutuplama işlemleri, 80°C’deki silikon yağı banyosu (Julabo Innovative Technology) içerisinde 15 dk boyunca 30 kV/cm elektrik alan uygulanarak yapılmıştır. Elektrik alan, yüksek voltaj kaynağı Amplifier/Kontrol (Trek, 610 D COR-A-TROL) cihazı ile uygulanmıştır. Elektriksel ve elektromekaniksel karakterizasyonları kutuplama işleminden itibaren 24 saat bekletildikten sonra yapılmıştır. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümleri, Berlincourt yöntemi ile d_{33}

metre (APC International, Ltd., YE2730A) kullanılarak yapılmıştır. Elektriksel ve elektromekaniksel ölçümler Tablo 3.2’de belirtilen boyutlara göre hazırlanan kutuplu numunelerin empedans-faz açısı- frekans ölçümleri Indüktans-Kapasitans-Rezistans (LCR) metre (Hioki 3532-50, Japan) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, oda sıcaklığında yapılan ölçümlerle kutuplama sonrası LCR metre ile kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri belirlenmiştir. 10 kHz değerindeki kapasitans değerinden dielektrik sabiti (ϵ_r) ve $\tan\delta$ ise kayıp faktörünün 100 ile bölünmesi ile yüzde kayıp hesaplanmıştır. Kutuplanmış örneklerin, dielektrik sabitleri (ϵ_r) ve $\tan\delta$ değerlerinin sıcaklığa göre değişimi, oda sıcaklığından başlanarak 250°C’ye kadar 10, 100, 1000 kHz frekans değerleri için LCR metre kullanılarak belirlenmiştir. Böylece her bir kompozisyonun sıcaklığa bağlı olarak rombohedral-tetragonal faz geçişi ($T_{R \rightarrow T}$) ve Curie sıcaklığı (T_C) değerleri belirlenmiştir.

3.4.1. Piezoelektrik ve Elektromekaniksel Parametrelerin Hesaplanması

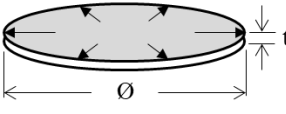
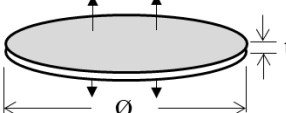
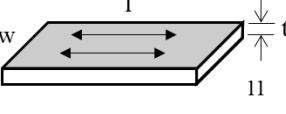
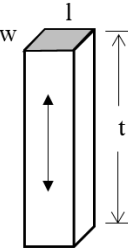
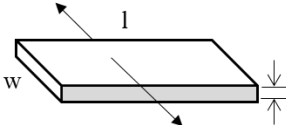
PMN-PT sisteminin standart elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin belirlenmesi, cihaz uygulamasında kullanılan piezoseramiklerden kaynaklanabilecek sorunların belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Standart özelliklerin hesaplanabilmesi için Tablo 3.2’de belirtilen geometrilerde örnekler hazırlandıktan sonra LCR metre kullanarak alınan empedans ölçümlerinden alınmıştır. Rezonans yakınındaki piezoelektrik seramik için frekansa karşılık gelen tipik bir rezonans grafiği Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Maksimum empedans noktası rezonansa (f_r) ve minimum empedans noktası anti-rezonansa (f_a) denk gelmektedir [Web 1, 2018], [Jordan and Quaries, 2002], [ANSI-IEEE, 1988].



Şekil 3.7: Empedans-frekans döngüsünün frekansın fonksiyonu olarak gösterimi.

Mekanik kalite faktörü (Q_m) seri bir eş değer devredeki malzeminin verdiği tepki olarak tanımlanır. Q_m değeri, kalınlık doğrultusunda kutuplanan disk numunenin ana f_r ve f_a , seri ile 1 kHz'deki kapasitans C_{33}^T (F) ve f_r frekansına karşılık gelen minimum $|Z_m|$ (Ω) değerleri kullanılarak Eşitlik 3.11 ile hesaplanmıştır.

Tablo 3.2: Standart elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan belirli geometrilerdeki piezoseramikler.

Titreşim Modu	Geometri ve Boyutlar l: Boy, w: En, t: Kalınlık, Ø: Çap	Hesaplanabilen Katsayılar
Radyal (Radial, R)		k_p, k_{eff} $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, \epsilon_{33}^S/\epsilon_0$ $\tan\delta, Q_m$
Kalınlık Genleşmesi (Thickness Extention) (TE)		k_t c_{33}^D, c_{33}^E
Yanal Uzama (Transverse Length) (31 ya da TL mod)		k_{31}, d_{31} s_{33}^D, s_{33}^E c_{33}^D, c_{33}^E $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, \tan\delta$
Boyca Uzama (Length Extension) (33 ya da LE mod)		k_{33}, d_{33} s_{33}^D, s_{33}^E $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, \tan\delta$
Boyca Kayma (Length Shear) (15 ya da LS mod)		k_{15}, d_{15} s_{44}^D, s_{44}^E $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0, \epsilon_{11}^S/\epsilon_0$

Kalınlık doğrultusunda kutuplanan disk şeklinde ($\Phi=13$ mm, $t=1$ mm) piezoseramiğin radyal titreşimlere neden olan Şekil 2.21'de gösterilen görsele göre 3 yönündeki elektrik alan ile 1 ve 2 yönlerindeki mekanik etkiyi tanımlayan düzlemsel bağlaşma kat sayısı (k_p) ana f_r ve f_a değerleri kullanılarak Eşitlik 3.12 ile hesaplanmaktadır. Kalınlık bağlaşma katsayısı (k_t) ise kalınlık genleşme modundaki f_r

ve f_a değerleri ile Eşitlik 3.13'den hesaplanmıştır [Web 1, 2018], [Jordan and Quanies, 2002], [Sherrit and Mukherjee, 2007].

$$Q_m = \frac{1}{2\pi|Z_m| C_{33}^T f_r} \left(\frac{f_a^2}{f_a^2 - f_r^2} \right) \quad (3.11)$$

$$k_p = \sqrt{2,51 \frac{f_a - f_r}{f_r} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_r} \right)^2} \quad (3.12)$$

$$k_t = \sqrt{\frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan \left[\frac{\pi f_a - f_r}{2 f_r} \right]} \quad (3.13)$$

Yine disk şeklindeki numune kullanılarak $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ve $\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$ değerleri sırasıyla Eşitlik 3.14 ve Eşitlik 3.15 kullanılarak hesaplanmıştır [Moulson and Herbert, 2003].

$$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = \frac{C \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0 = (1 - k_{33}^2)(\varepsilon_{33}^E/\varepsilon_0) \quad (3.15)$$

Kalınlık doğrultusunda kutuplanan ($lxwxxt$) 20mmx4mmx1mm boyutlarında hazırlanan 31-modu numunesi ile temel empedans modundaki f_r ve f_a ile k_{31} (Eşitlik 3.16), 1x1x5 mm boyutlarındaki boyca uzama numunesi kullanılarak temel empedans modundaki f_r ve f_a değerleri ile k_{33} hesaplanabilmektedir. Ancak, özellikle dokulu seramiklerin 5 mm kalınlıkta üretilmesi laminasyon zorluğu nedeniyle oldukça güçtür ve bu tez çalışması esnasında denenmesine rağmen laminasyon aşamasında sorunlarla karşılaşmıştır. Ayrıca, bu kadar kalın seramiklerin homojen olarak kutuplanma zorlukları nedeniyle k_{33} değerinin hesaplanması için k_p ve k_t 'den türetilen Eşitlik 3.20 kullanılmıştır [Sherrit and Mukherjee, 2007], [Akça, 2016], [Zhang et al., 2005].

$$k_{31} = \sqrt{\left(\frac{\frac{\pi f_a}{2 f_r} \tan \left[\frac{\pi f_a - f_r}{2 f_r} \right]}{1 + \frac{\pi f_a}{2 f_r} \tan \left[\frac{\pi f_a - f_r}{2 f_r} \right]} \right)} \quad (3.16)$$

$$k_{33} = \sqrt{\frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{f_r}{f_a} \right) \right]} \quad (3.17)$$

$$(k_{33})^2 \approx (k_p)^2 + (k_t)^2 - (k_p)^2 \cdot (k_t)^2 \quad (3.18)$$

Boyca kayma numunesi kullanılarak serbest haldeki geçirgenlik olan $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ değeri Eşitlik 3.19 kullanılarak hesaplanmıştır [Zhang et al., 2005].

$$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0 = \frac{C \cdot w}{\varepsilon_0 \cdot t \cdot l} \quad (3.19)$$

k_{15} kat sayısının hesaplanması için boyca kayma numunesinin uzun olan t kalınlığının, w ve l boyutlarından 20 kat daha yüksek olması gerekmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bu kalınlığa sahip dokulu seramikleri üretmek oldukça zordur. Bu nedenle bu tez çalışmasında rezonanstaki ikinci pikinin daha kuvvetli olması nedeniyle ikinci pik kullanılarak yapılan hesaplama yaklaşımı kullanılmıştır. Tablo 3.2’de belirtildiği gibi $1 \times 3 \times 18 \text{ mm}^3$ boyutlarında numune hazırlanmış olup kalınlık doğrultusunda kutuplandık sonra yüzeydeki elektrotlar silinerek, l boyunca havada kuruyan elektrot sürülerek ölçümler bu doğrultudan alınmıştır [Sherrit and Mukherjee, 2007], [Akça, 2016].

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{f_a}{f_r} \right) \right]} \quad (3.20)$$

Elastik esneklik (compliance) katsayıları ise 33- modu ve 31-modlarında hazırlanan numuneler kullanılarak belirlenmiştir. s_{11}^E katsayısı 33-modu numunesinden (yanal uzama) elde edilen temel f_r ve f_a değerlerinden Eşitlik 3.21 kullanılarak, s_{33}^D katsayısı 33-modu numunesinden (boyca uzama) elde edilen ana f_r ve f_a değerleri ile Eşitlik

3.22'den hesaplanabilir. s_{33}^E elastik kat sayısı ise Eşitlik 3.23'ten s_{33}^D ve Eşitlik 3.18 belirlenen k_{33} kullanılarak Eşitlik 3.24 kullanılarak hesaplanır [Akca, 2016], [Zhang et al., 2005].

$$s_{11}^E = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \quad (3.21)$$

$$s_{33}^D = \frac{1}{4\rho(lf_a)^2} \quad (3.22)$$

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \quad (3.23)$$

s_{44}^D sabiti boyca kayma numunesinin daha şiddetli olan empedansın ikinci piki kullanılarak Eşitlik 3.24 kullanılarak hesaplanmıştır. s_{44}^E elastik sabiti ise Eşitlik 3.27'ten belirlenen s_{44}^D ve Eşitlik 3.20'deki k_{15} kullanılarak Eşitlik 3.25 ile hesaplanmıştır.

$$s_{44}^D = \frac{1}{4\rho(lf_a)^2} \quad (3.24)$$

$$s_{44}^E = \frac{s_{44}^D}{(1 - k_{15}^2)} \quad (3.25)$$

s_{12}^E ve s_{13}^E elastik kat sayılarını belirlemek için ise öncelikle d_{31} piezoelektrik yük kat sayısının hesaplanması tanımlanması gerekmektedir. Piezoelektrik yük kat sayıları genel olarak Eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır. Eşitlik 3.28'deki alt indisler sırasıyla $ij=33, 31, 15$ 'dir.

$$d_{ij}^2 = k_{ij}^2 \varepsilon_{ii}^T s_{jj}^E \quad (3.28)$$

Eşitlik düzenlendiğinde d_{31} ve d_{15} kat sayıları sırasıyla Eşitlik 3.29 ve Eşitlik 3.30'dan hesaplanmaktadır [Sherrit and Mukherjee, 2007], [Zhang et. al., 2005]. d_{31} kat sayısı hesaplanırken Eşitlik 3.18 ile hesaplanan k_{31} ve Eşitlik 3.23 ile belirlenen

s_{11}^E değerleri kullanılmaktadır. d_{15} kat sayısı ise, Eşitlik 3.22 ile hesaplanan k_{15} , Eşitlik 3.27 kullanılarak belirlenen s_{44}^E kullanılarak hesaplanır.

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad (3.29)$$

$$d_{15} = k_{15} \sqrt{\varepsilon_{11}^T s_{44}^E} \quad (3.30)$$

s_{12}^E ve s_{13}^E katsayılarını hesaplanmasında kullanılan c_{33}^E ve c_{33}^D elastik sıkılık katsayılarının öncelikle belirlenmesi gereklidir. c_{33}^D elastik sıkılık katsayısı, ince disk numunenin veya 31modu yanal uzama katsayılarının kalınlık modların ait f_a değeri kullanılarak Eşitlik 3.31'deki formül kullanılarak hesaplanmaktadır. c_{33}^E katsayısı Eşitlik 3.32 kullanılarak belirlenmektedir [Zhang et. al., 2005], [Akca, 2016].

$$c_{33}^D = 4\rho(tf_a)^2 \quad (3.31)$$

$$c_{33}^E = c_{33}^D(1 - k_t^2) \quad (3.32)$$

s_{12}^E ve s_{13}^E elastik kat sayıları, diğer katsayılarla oranla karmaşık olan ve daha önceki bağıntılardan elde edilen katsayılar kullanılarak sırasıyla Eşitlik 3.33 ve Eşitlik 3.34 ile hesaplanmıştır [Moulson and Herbert, 2003]. s_{66}^E elastik katsayısı, s_{11}^E ve s_{12}^E elastik katsayıları kullanılarak Eşitlik 3.35 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s_{12}^E = \frac{2d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T \varepsilon_0 k_p^2} - s_{11}^E \quad (3.33)$$

$$(s_{13}^E)^2 = 1/2 \left[s_{33}^E (s_{11}^E + s_{12}^E) - \frac{(s_{11}^E + s_{12}^E)}{c_{33}^E} \right] \quad (3.34)$$

$$s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E) \quad (3.35)$$

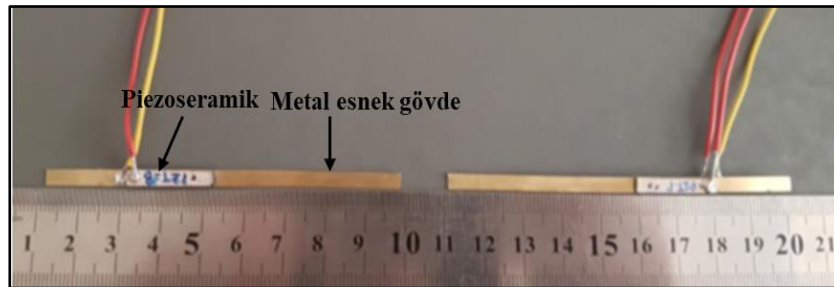
3.5. ATILA Sonlu Elemanlar Analiz Yöntemi (SEA) ile Unimorf Cihazların Modellenmesi

Bu çalışmada, unimorf tipi mesnetli yapılar için farklı metal uzunlukları ve seramik kalınlıkları olacak şekilde farklı tasarımlar yapılmıştır. Bu tasarımlar öncelikle ATILA® sonlu elemanlar yazılımı (GID pre-/post işleyici yazılımı eklentili) ile modelleme yapılması ve daha sonraki aşamada ise modelleme yapılan koşullarda bu cihazların üretilmesi amaçlanmıştır. Metal esnek gövde üzerine bir (unimorf) tane piezoseramiğin yapıştırılarak tasarlanan cihazların seramik kısmı kendi ürettiğimiz dokusuz, dokulu ve PZT-5H esaslı seramikler kullanılmıştır. Bu cihazların üç boyutlu tasarımı, malzeme seçimi ve empedans koşulları ATILA-GiD arayüzü kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan esnek metalik gövdenin yoğunluk, elastik modül gibi özellikleri ise yazılımın kendi veri bankasındaki bilgiler kullanılarak belirlenmiştir. Cihazın empedans analizi yapılarak, her frekansa karşılık gelen hareket modları belirlenmiştir. Böylece elde edilen bu sonuçlar, bizim amaçladığımız hareketin hangi frekans aralığında elde edileceğini ve maksimum çıkış voltajına hangi frekans aralığında ulaşılacağı konusunda fikir vermektedir. Böylece yapılan bu tasarımlar ile zamandan ciddi anlamda tasarruf edilerek, amaçlanan hedefe daha kısa sürede ulaşılması sağlanmıştır. Ayrıca, ölçüm sırasında odaklanılmak istenen frekans aralığı hakkında doğrudan sonuç vermekte ve böylece geniş bir frekans spektrum taraması yapılmasına gerek kalmamaktadır.

3.6. Dokusuz, Dokulu PMN-PT Unimorf Cihazların Üretimi ve Karakterizasyonları

Dokulu ve dokusuz PMN-PT seramikler kullanılarak tasarlanan unimorf mesnetli yapıya sahip titreşim esaslı enerji hasatı uygulamasının tasarım detayları ve performans ölçümleri sonuçlar bölümünde detaylı olarak verilmiştir. Yapılan tasarımlarda esnek metalik gövdenin türü ve kullanılan seramiğin elektriksel özellikleri oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında performans değerlerinin kıyaslanması için elektriksel olarak PMN-PT gibi yumuşak karaktere sergileyen PZT-5H tercih edilmiştir. Ayrıca PZT-5H seramiklerin 195°C T_c sıcaklığı ve 590 pC/N piezoelektrik yük kat sayısına sahip olması bakımından dokulu PMN-PT seramikler ile benzer özellikler sergilemekte olması nedeniyle daha doğru bir kıyaslamaya

gidilecektir. Portotip PEH uygulamasında kullanılan PMN-PT seramiklerin 80°C’de 30 kV/cm elektrik alan uygulanarak kutuplanırken, PZT-5H seramikler ise 120°C kV/cm elektrik alan altında kutuplanmıştır. PEH enerji hasatı tasarımında kullanılan dokulu PMN-PT seramiklere X-ışını kırınımı analizi yapılarak yönlenme derecesi test edilmiş ve tüm seramiklerin elektriksel, elektromekaniksel analizi yapılarak cihaz tasarımında piezoseramikten kaynaklanabilecek sorunların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Piezoseramikler pirinç plaka üzerine iki farklı yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır. Öncelikle 80°C’de kürleme işlemi uygulanan Tree bond (özellik) marka yapıştırıcı ve oda sıcaklığında kürlenmiş Penloc marka yapıştırıcı kullanılmış, her ikisinin özelliklere de etkisi kıyaslanmıştır. Her iki yapıştırıcı da yalıtkan özelliğe sahip olduğundan, iletkenlik için ek olarak Ecolit marka oda sıcaklığında kürlenmiş gümüş pasta ile sağlanmıştır. Unimorf cihazların performans ölçümlerinde kullanılacak olan test düzeneği sonuçlar bölümünde detaylı olarak anlatılmıştır. Şekil 3.8’de pirinç esnek metal gövde kullanılarak tasarlanan unimorf yapılarına ver verilmiştir. Farklı tip uzunlukları denerek tip uzunluğunun, uygulanan farklı yüklerin (yüksüz, 0.1 gr) ve sisteme bağlanan farklı dirençlerin (10 ohm, 50 kohm) cihaz performansına olan etkisi incelenmiştir.



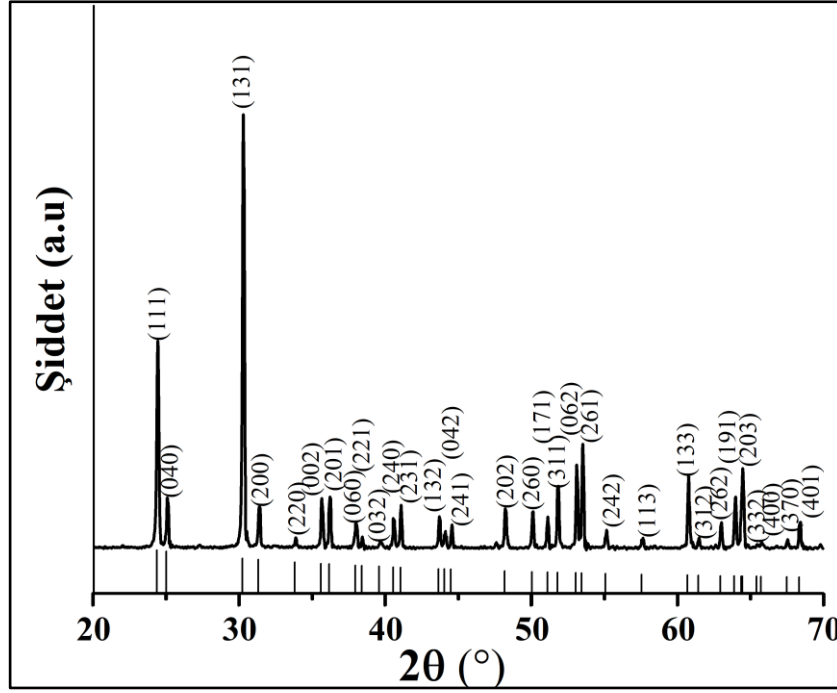
Şekil 3.8: Plakasal piezoseramikler kullanılarak tasarlanan unimorf cihaz yapıları.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Isıl İşlem Sonrası Faz ve Mikroyapı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.1. MgNb_2O_6 (Columbite) Tozunun X-Işını İncelemesi

Şekil 4.1’de katkısız PMN-PT ve farklı mol oranları (%0,2, %0,4, %0,6, %0,7 ve %0,8 mol) ile hazırlanan Mn katkılı PMN-PT kompozisyonlarının Columbite yöntemi ile üretiminde öncü toz olarak kullanılan MgNbO_6 tozlarının 1150°C ’de 4 saat süre ile kalsinasyon işlemi sonrası ikincil faz içermeden kristalleşen X-ışını kırımın desenine yer verilmiştir. Tüm pikler MgNbO_6 ’ya ait JCPDS #00-033-0875 nolu pdf kartı ile örtüşmektedir [ICDD, 2011]. Benzer çalışmalarda, PMN-PT sisteminin tozunun geleneksel katı hal kalsinasyon yöntemi ile sentezlenmesi sonucunda genellikle gözlenen ve istenmeyen bir faz olan kararlı piroklor (pyrochlore) fazı içermediği rapor edilmiştir [Swartz and Shrout, 1982]. Bu nedenle PMN-PT toz sentezinde, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve Nb_2O_5 başlangıç tozları kullanılarak MgNbO_6 tozu Columbite yöntemi ile ayrıca üretilmiştir. Piroklor fazın oluşumu, burada kurşun oksit ve niyobyum oksit arasındaki kimyasal reaksiyonu sonucudur [Cavalheiro et al., 1999]. PMN-PT’nin geleneksel katı hal kalsinasyon yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda ($> 900^\circ\text{C}$) ve uzun süreli (~ 24 saat) tekrarlanan kalsinasyon işlemleri ile ikincil faz içermeden üretilmiştir. Ancak, bu yaklaşım PbO stokiometrisinin kontrolü ve tekrarlanabilirlik açısından zordur [Swartz and Shrout, 1982]. Benzer literatür çalışmalarındaki verilerden yola çıkılarak, bu tez çalışmasında PMN-PT sentezi için en uygun yöntem olarak kabul edilen Columbite yöntemi kullanılmış ve MgNbO_6 için kalsinasyon koşulu, 1150°C ’de 4 saat olarak belirlenmiştir [Ananta et al., 1999]. Kalsinasyon işlemi sonrası uygulanan kırma işlemi ile MgNbO_6 tozunun tane boyutu yaklaşık olarak $d_{0,5} = 0,183 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

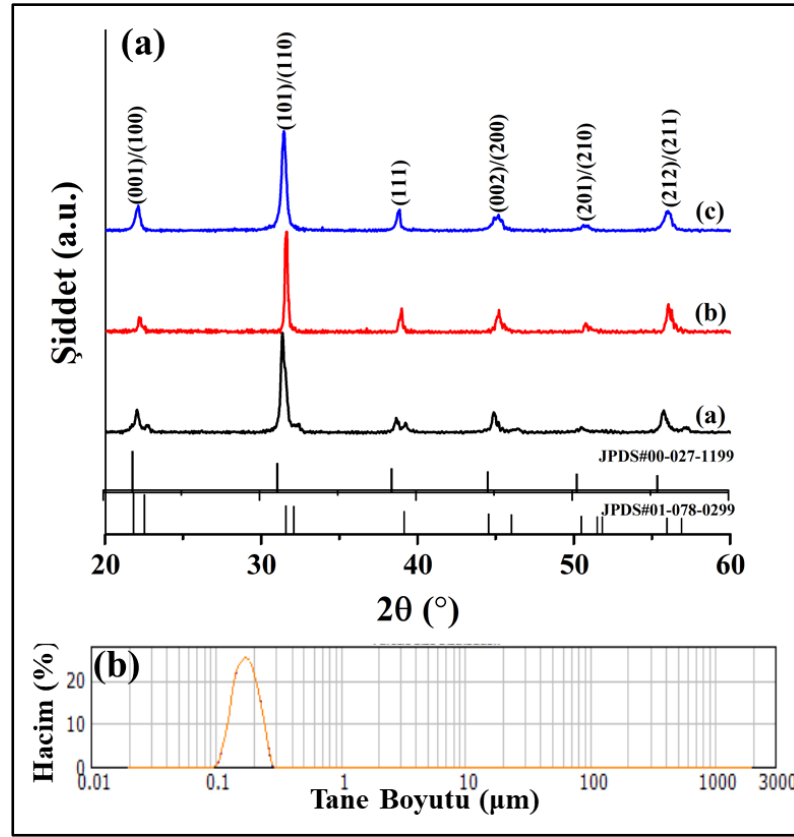


Şekil 4.1: 1150°C’de 4 saat süre ile kalsine edilen MgNb_2O_6 tozuna ait X-ışınları kırınım deseni.

4.1.2. PMN-PT Tozlarının X-İşını İncelemeleri

750°C ile 850°C sıcaklık değerleri arasında iki saat süre ile kalsine edilen MFS’ındaki PMN-PT tozuna ait X-ışını kırınım desenleri (XRD) Şekil 4.2’de gösterilmektedir. PMN-PT’nin bu sıcaklık aralıklarında kalsinasyon sonrası genellikle ortaya çıkan $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ve $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_9$ ikincil fazlarını (piroklor) içermeyen, perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir [Bruno et al., 2006], [Rittidech et al., 2007]. Piroklor fazı, perovskite yapının gelişiminde belirli sıcaklıklarda oluşan yarı kararlı ve paraelektrik özellikler sergileyen, kurşunca fakir bir fazdır. Paraelektrik karakterde olması ve iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle yapıda kalması durumunda elektriksel özellikleri olumsuz etkilediği için yapıda kalıntı olarak istenmemektedir [Alkoy, 2007]. XRD desenleri sırasıyla PMN ve PT’ye ait olan JCPDS#01-078-0299, JCPDS#00-027-1199 PDF (powder diffraction file) kartları ile uyumaktadır [ICCD, 2011]. Benzer bir çalışmada, daha düşük sıcaklıklarda (~650°C) kalsine edilen PMN-PT perovskit yapıda olmasına rağmen, bu sıcaklık değerlerinde reaksiyon tamamlanmamış olup, PbO , TiO_2 ve MgNb_2O_6 çözünmesi meydana gelmekte ve bu sonuç PMN-PT tozunun 650°C’deki DTA analizinde sadece egzotermik bir eğri gözlenmesi ile doğrulanmıştır [Fengbing et al., 2004]. Bu

verilerden yola çıkılarak, PMN-PT tozların, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile oluşması muhtemel aglomerasyonları engellemek ve düşük sıcaklıklarda reaksiyonun tamamlanmama riskini en aza indirmek için ikincil faz içermeyen en düşük sıcaklık değeri olan 750°C’de kalsine edilmesi uygun bulunmuştur. Ayrıca kırma işlemi uygulanan tozların Şekil 4.2b) tane boyut dağılımı genellikle 0,171 μm aralığında olup, herhangi bir topaklanma ve homojen olmayan tane boyut dağılımına rastlanmamaktadır. Elde edilen bu veriler, hem kütsel hem de dokulu örneklerin hazırlanması için uygunluk göstermektedir.

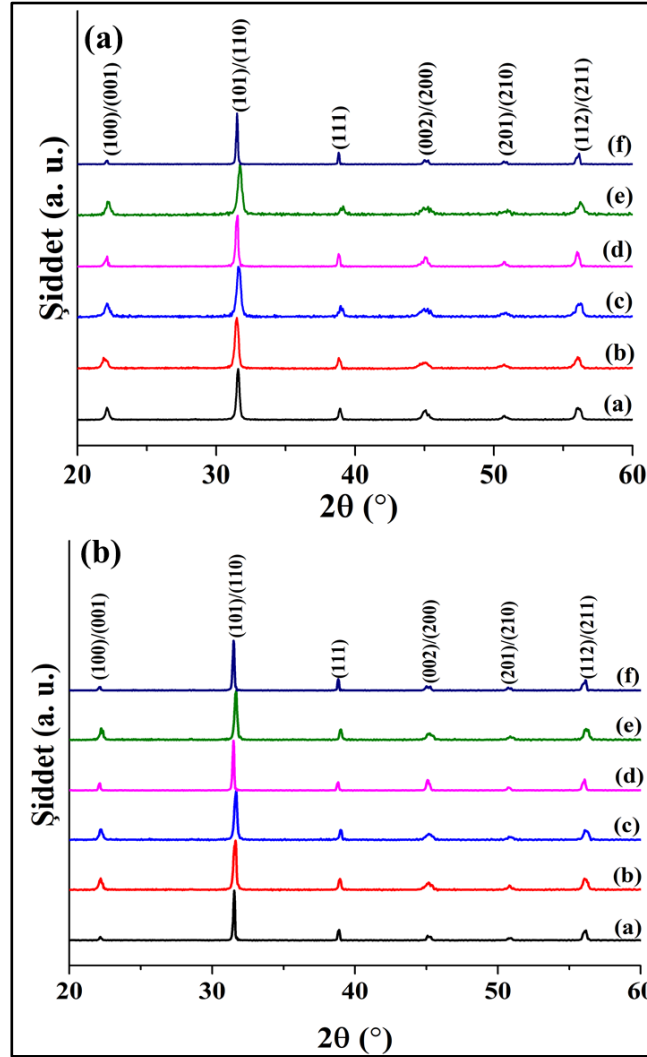


Şekil 4.2 :PMN-PT tozlarının a) 750°C, b) 800°C, c) 850°C sıcaklık değerlerinde 2 saat süre kalsine işlemi sonrası X-ışını kırınım desenleri, b)750°C’de 2 saat kalsine edilen tozların kırma sonrası tane boyutu.

4.1.3. Pres ile Hazırlanan Katkısız ve Mn Katkılı PMN-PT Seramiklerin Yapısal Karakterizasyonları

PMN-PT sistemine elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri geliştirmek amacıyla sistematik olarak %0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,7 ve 0,8 mol Mn katkısı yapılmıştır. Örnekler hem normal atmosferik koşullarda ve hem de oksijence zengin atmosferde

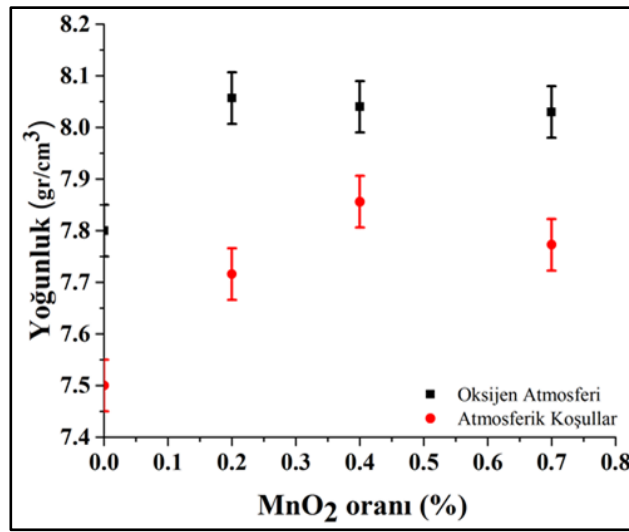
1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Böylece sinterleme atmosferinin yapısal ve elektriksel, elektromekaniksel özelliklere etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 4.3’te katkısız ve farklı mol oranlarında MnO₂ katkılı (a) atmosfer koşullarında, (b) oksijen atmosferinde sinterlenen PMN-PT seramiklerin XRD desenlerinin gösterimine yer verilmiştir.



Şekil 4.3: 1150°C’de 2 saat süre ile a) oksijen atmosferinde ve b) atmosfer koşullarında sinterlenen a) katkısız, b) 0,2 mol, c) 0,4 mol, d) 0,6 mol, e) 0,7, f) 0,8 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklere ait X-ışını kırınım desenleri.

Her iki atmosferik koşulda sinterlenen örneklerin kristal yapıları benzer değişim göstermekte olup, Mn katkısına rağmen tüm örneklerin ikincil faz içermeyen perovskit yapıda kristalleştikleri görülmektedir. PMN-PT sisteminin özelliklerinin geliştirilmesi aşamasında, Mn katkısı ve oksijen atmosferinde sinterleme olmak üzere iki farklı parametre, aynı sinterleme sıcaklığı için incelenmiştir. Benzer çalışmalarda, oksitli

seramiklerin sinterleme atmosferinin yoğunlaşma davranışlarının önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir [James et al., 2002]. Şekil 4.4'te iki atmosferde sinterlenen katkısız, %0,2 mol, %0,4 mol ve %0,7 mol Mn katkılı seramiklerin Arşimet prensibi ile belirlenen yoğunluklarının karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir. Şekil 4.4 detaylı olarak incelendiğinde oksijen atmosferinde sinterleme yoğunlaşma davranışını düzenlediği açıkça görülmektedir. Atmosferik koşullarda sinterlenen seramiklerin yoğunlukları %0,4 mol Mn katkısı ile 7,85 gr/cm³ seviyesine ulaşırken, Mn oranı %0,7 mol olduğunda ise yoğunluk 7,75 gr/cm³ değerine düşmektedir.



Şekil 4.4: PMN-PT seramiklerinin farklı mol oranında Mn katkısına ve sinterleme atmosferlerine bağlı olarak yoğunlukların değişimi.

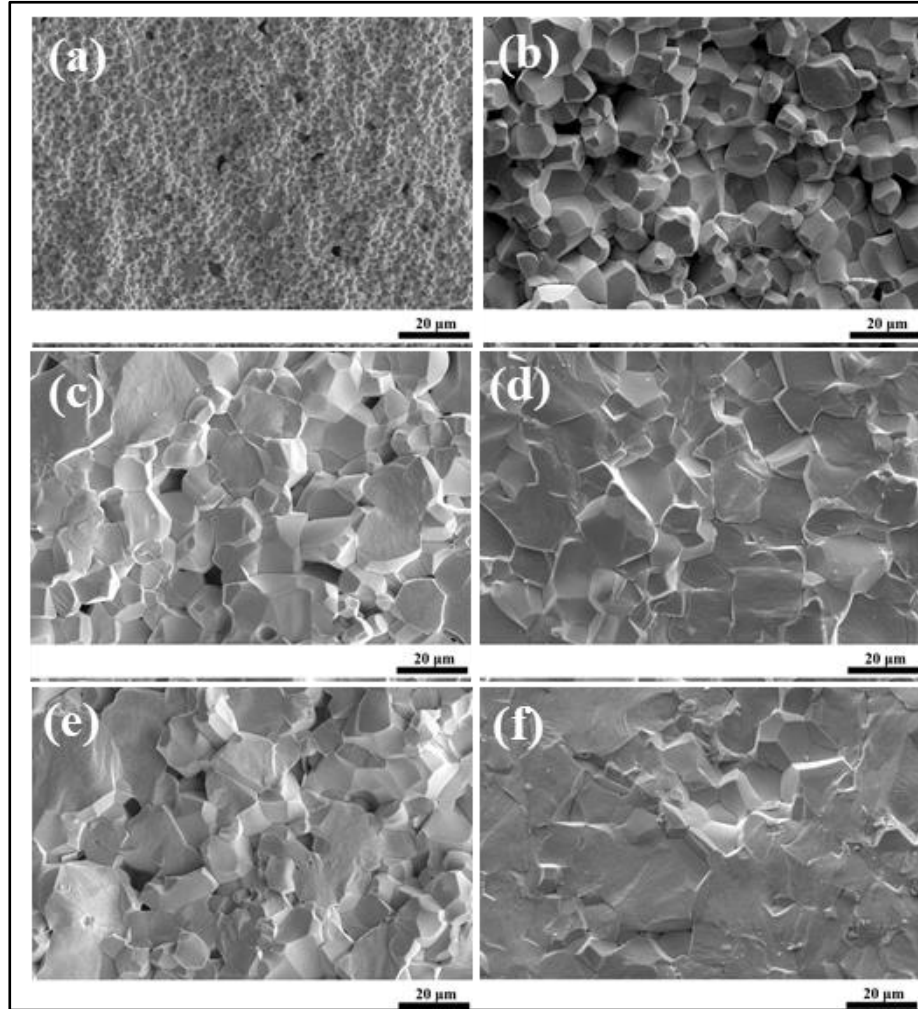
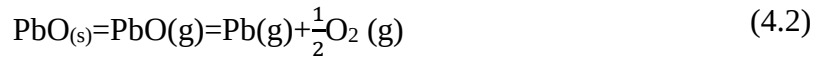
Elde edilen bu sonuçlar SEM analizleri ile de doğrulanmaktadır. Şekil 4.5'te atmosfer koşullarında 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen a) katkısız, c) %0,2, e) %0,4 mol Mn ve oksijen atmosferinde 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen b) katkısız, d) %0,2, f) %0,4 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şekil 4.6'da ise atmosfer koşullarında 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen a) % 0,6, c) % 0,7, e) %0,8 mol Mn ve oksijen atmosferinde 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen b) %0,6, d) %0,7, f) %0,8 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin karşılaştırmalı SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi iki farklı ortamda sinterlenen katkısız PMN-PT seramiklerin mikroyapıları incelendiğinde atmosfer koşullarında sinterlenen örneklerin tane boyutu 2-3 µm aralığında değişirken, oksijen atmosferinde sinterlenenlerin ise tane boyutu 5-12 µm aralığındadır. PMN-PT seramiklerin %0,7 mol'e kadar yapılan Mn katkısı ile tane

boyutlarının arttığı ve oksijen atmosferinde sinterlenen örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise yapıdaki gözeneklerin azalıp daha yoğun bir yapı elde edildiği görülmüştür. Chen vd. (1991) çalışmasında, iyi bir öncü yoğunlaşma kinetiğinin, katı hal difüzyon ile kontrol edilen dönüşümün daha hızlı gerçekleştiği bildirilmiştir [Chen et al., 1991]. Oksijen atmosferinde sinterlenen seramiklerde daha yüksek elde edilmes, gözeneklerin içerisinde sıkışan oksijenin daha hızlı difüze olması şeklinde açıklanabilir. Gözenekler içerisinde sıkışan oksijenin, göreceli olarak difüzyonu daha yavaş olan havanın temel bileşeni olan nitrojenin aksine, seramiklerin gözeneklerinden kolayca difüze olurken, atmosferik koşullarda sinterlenen örneklerde sinterleme aşaması sonrası kalıntı gözeneklere rastlanmaktadır [James et al., 2002]. Literatür çalışmalarında genel olarak, O₂ ve H gibi çözünen gaz atmosferi altında oldukça yoğun polikristal seramikler üretilmekteyken, çözünmeyen gaz atmosferi altında sinterlemede (ör; N, Ar, He) yoğun örnekler elde edilmesi zordur. Sinterleme esnasında kapalı gözeneklerin oluşma safhasında, çözülebilir bir gaz atmosferi ve ardından çözünmeyen (veya difüze olmayan) bir gaz atmosferine geçiş yapılması ile polikristalin oksit seramiklerin yoğunlaşmasını daha da arttırabilir. Sinterleme atmosferinin değişimi, kapalı gözenek ve dış atmosfer arasında difüze gazın konsantrasyon gradyanı oluşturur. Bu, çözülebilir gazın kapalı gözenekten dışarıya doğru difüzyonuna olanak sağlar ve böylece kapalı gözeneklerin çekme oranını arttırır [Moon and Jang et al., 1993], [Zhang et al., 2017]. Böylece diğer bir ifade ile sinterleme esnasında gözenekler oksijen gibi kolaylıkla difüze olabilen gaz ile doldurulduğunda yüksek yoğunluğa ulaşılır. Benzer durum MgO-CaMgSiO₄'ün farklı atmosfer koşullarında sinterlenmesiyle gözlenmiştir [Kim et al., 1987]. Ayrıca, kurşun esaslı sistemlerin sinterleme koşullarının etkisi gözlemlendiğinde ise, 0,65PMN-0,35PT'nin sinteleme işlemi için düşük olarak kabul edilen koşullarda dahi (1100°C'de 4 saat) yüksek yoğunluğa (8.13 gr/cm³) ulaşılmıştır [Kwon et al., 2001]. Sinterleme işlemi sırasında, kapalı bir gözenek içerisindeki basınç (P_{in}) Eşitlik 4.1 ile ifade edilebilir.

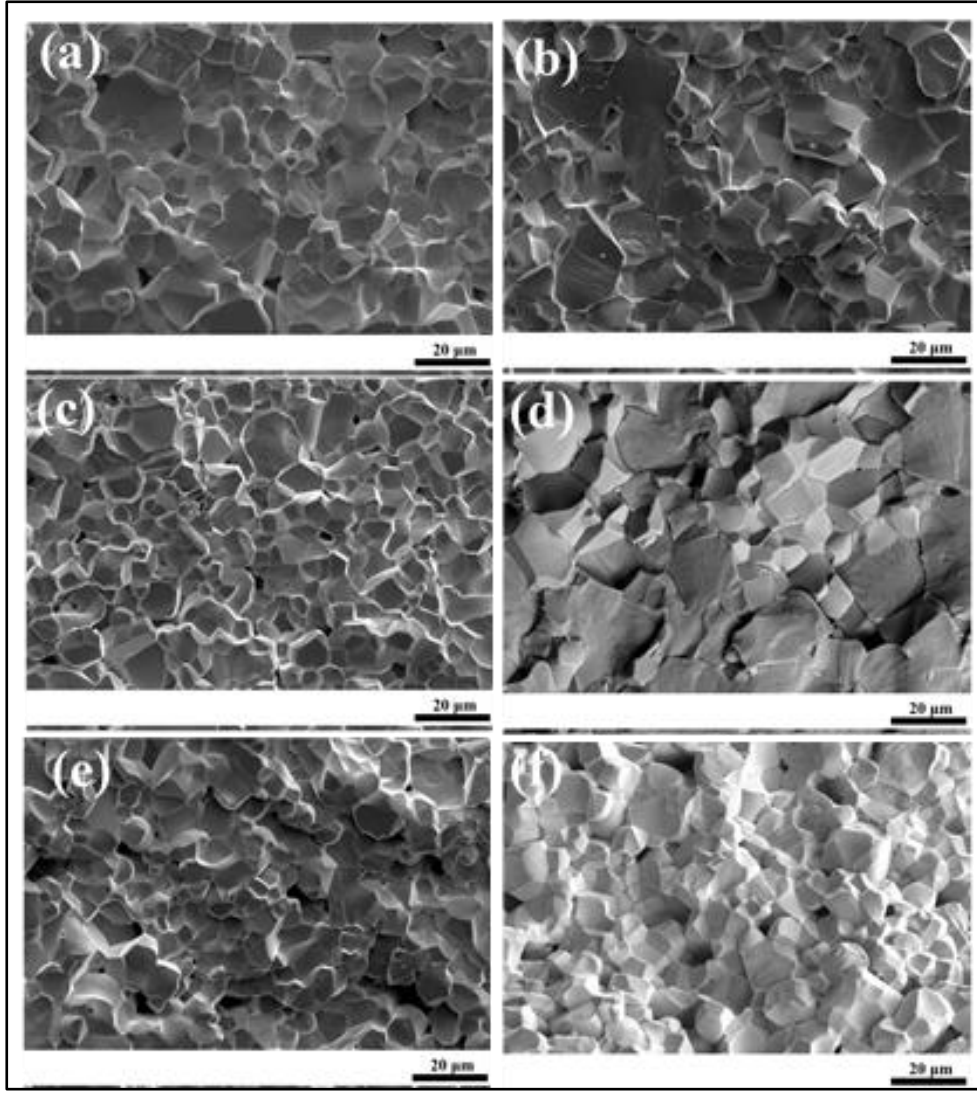
$$P_{in} = P_0 + P_{th} + 2\rho_{sv}/r \quad (4.1)$$

Gözenek içerisinde, P₀ basıncı hapisolan gazın kısmı basıncı, P_{th} ise PbO'nun ısıl bozunma ve buharlaşma nedeniyle kapalı gözeneklerdeki basınç, ρ_{sv} tane/buhar

serbest arayüzey enerjisi ve r ise kapalı gözeneklerin yarıçapıdır. PbO'nun ısı (termal) bozunma ve buharlaşma işlemi Eşitlik 4.2 ile ifade edilebilir.



Şekil 4.5: 1150°C’de 2 saat süre ile atmosferik koşullarda sinterlenen a) katkısız, c) %0,2, e) %0,4 mol Mn, oksijen atmosferinde b) katkılısız, d) %0,2, f) %0,4 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.



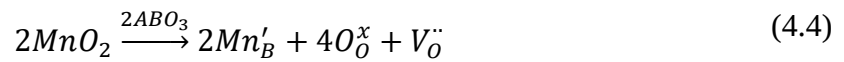
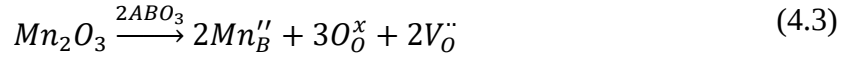
Şekil 4.6: 1150°C’de 2 saat süre ile atmosferik koşullarda sinterlenen a) %0,6, c) %0,7, e) % 0,8 Mn katkılı, oksijen atmosferinde b) % 0,6 d) %0,7, f) %0,8 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

Oksijen atmosferinde sinterlemenin yanısıra çözünürlük sınırını aşmadan PZT esaslı seramiklere MnO_2 eklenmesi durumunda, Mn iyonlarının perovskit yapıda homojen olarak çözünmesi ile yoğunluğu arttığı bilinmektedir. Mn katkısı ile tane boyutunun artması tane sınırı bileşen iyonların hareketinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [Lee et al., 2007]. Ancak artan Mn oranının ile büyük olasılıkla B-konumunu işgal etmesiyle birlikte, PMN-PT sistemindeki bazı B-konumu katyonları, perovskit yapıdan dışarıya bırakılır ve tane büyümesini engelleyecek kusurlar olarak tane sınırlarına yayılmaktadır. Şekil 4.6’dan görüldüğü gibi %0,8 mol Mn katkısıyla tane boyutunda (3-5 μm) ciddi azalma meydana gelerek oksijen atmosferinde sinterlenmesine rağmen daha düşük yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

4.2. Pres ile Hazırlanan PMN-PT Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekaniksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Piezoseramiklerin ferroelektrik davranışlarının belirlenmesinde P-E ve S-E eğrileri (döngüleri) oldukça önemlidir. Sinterlendikten sonra yüzey işlemleri yapılan seramiklere elektrot uygulandıktan sonra çift kutuplu (bipolar) gerinim-elektrik alan ve polarizasyon-elektrik alan histerisiz eğrileri ölçülmüştür. PMN-PT seramiklerin histerisiz eğrilerini belirlemek amacıyla 0,5 Hz, 1 Hz frekansa sahip üçgensel dalga formu kullanılarak 10-40 kV/cm arası ölçümler alınmıştır. Ancak, histerisiz eğrilerinin 30 kV/cm elektrik alan altında doygunluğa ulaşması nedeniyle bu değerdeki ölçümler kullanılarak kıyaslama yapılmıştır.

Mn katkısı ve oksijen atmosferinde sinterleme ile yoğunlaşmaya bağlı olarak hem elektriksel hem de elektromekaniksel özellikler belirgin olarak etkilenmiştir. Bu tez çalışmasında katkı maddesi olarak kullandığımız mangan multivalent katyon olup, genellikle literatürde ABO_3 perovskit yapıda +2 ve +3 oksidasyon konumundan B konumu alıcı dopant olarak davranır. Hata kimyası reaksiyonları sırasıyla Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4 ile ifade edilir [Mgbemere et al., 2012], [Berksoy-Yavuz and Mensur Alkoy, 2018a].



Daha öncede belirtildiği gibi, alıcı katkıların elektriksel olarak sert karakteri indüklemesi, esas olarak dielektrik piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinde bir azalmaya yol açması beklenir. Bununla birlikte, Mn aslında +2 ile +7 arasında değişen oksidasyon durumlarını üstlenebilir. Bu tez çalışmasında Mn katkısı için MnO_2 olarak eklenmesiyle Mn^{4+} formundadır. Ayrıca ek olarak perovskit kafesteki PMN-PT'nin B konumunda farklı oksidasyon durumunda üç farklı katyon tarafından işgal edilir. Bu tez çalışmasında incelenen PMN-PT kompozisyonun, Mn katkısının sahip olabileceği tüm mevcut B konumlarında Mn katkısı Ti^{4+} 'ün %32,5'i, Nb^{5+} 'nın %45'i ve Mg^{2+} ile %22,5'i doludur. Böylece Mn'nin yerini aldığı B- konumu katyonu ve oksidasyon

durumu Mn'nin bir alıcı veya izovalent veya verici katkı olarak hareket edip etmeyeceğini belirleyecektir. Bu tez çalışmasında, %0,7 mol Mn katkısının seramiğin yumuşak karakterini arttırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle, PMN-PT'ye küçük miktarda Mn katkısı yapıldığında Mn'nin 2^+ , 3^+ veya 4^+ oksidasyon durumunda olduğu sonucuna varılmıştır. Bu koşulda, bir eş değerlikli veya alıcı katkı maddesi olarak Mg^{2+} 'nın yerini alır ve bir eş değerlikli katkı olarak işlev görür. Verici katkının artan tane sınırı hareketiyle piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri arttırdığı bilinmektedir. Bir eş değerlikli katkı durumunda Mn^{2+} , Mg^{2+} dan daha küçüktür ve Mn^{4+} atomu ise, Ti^{4+} den daha küçüktür. Perovskit kafeste daha büyük bir B-konumlu katyonun, daha küçük bir iyon ile yer değiştirmesi küçük iyonun alternatif elektrik alan altında yer değiştirmesi daha büyük bir boşluk sağlar, Uchino'nun hareketli-iyon modeline göre gelişmiş polarizasyona öncülük eder. Bu sorunu çözmek için, %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT oksidasyon durumu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile incelenmiştir. Ancak, örneğin XPS spektrumları (burada yer verilmeyen) detaylı olarak araştırıldığında, manganın oksidasyon durumlarını çözmek için kullanılabilecek Mn'yi tanımlayan üç pikin Mn $2p_{3/2}$ için 645 eV'de Pb $4p_{3/2}$ ile, Mn 3 s'in 83 eV'de Pb $5p_{3/2}$ ile, Mn 3p'nin ise 48 eV'de Mg 2p örtüştüğü belirlenmiştir [Berksoy-Yavuz ve Mensur Alkoy, 2018a].

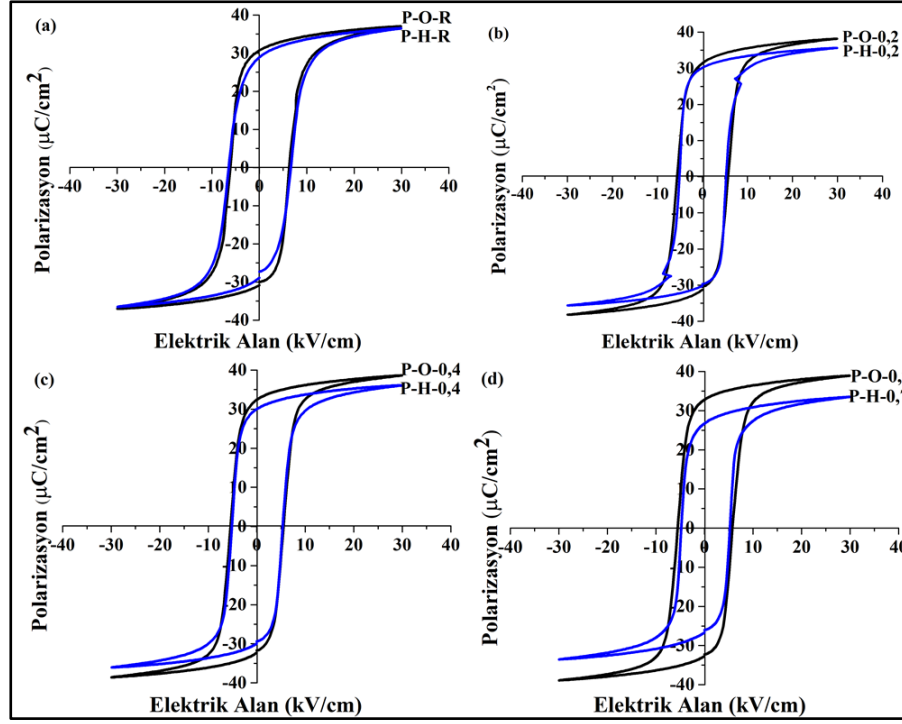
Oksijen atmosferinde sinterleme etkileri incelendiğinde ise, Eşitlik 4.5 ve 4.6 ile temsil edilen ısıl ayrışma göz önüne alındığında, PbO'nun ayrışması veya bozunması O_2 atmosferinde sinterleme ile bastırıldığı tahmin edilebilir. Böylece, sinterleme ısıl ayrışma, Pb esaslı seramiklerin sinterleme atmosferine duyarlı olması beklenir. Pb-esaslı piezoelektrik seramiklerin (ör; kurşun zirkonat titanat) sinterleme atmosferi, yoğunlaşma davranışlarını etkilemekle kalmaz aynı zamanda piezoelektrik özelliklerine de etki eder. Perovskit yapılı katı çözelti içerisindeki O_2 'nin çözünme/ayrılma dengesi aşağıdaki kusur denklemleri ile ifade edilebilir:

$$\frac{1}{2}O_2 = O_o + V_{Pb}'' + 2\dot{h} \quad (4.5)$$

$$O_o = \frac{1}{2}O_2 + V_o'' + 2e' \quad (4.6)$$

Böylece, O_2 atmosferinde sinterleme, perovskit yapı içerisinde A konumu boşluğu (V''_{Pb}) oluşumu azalırken, sinterlenen örneğin piezoelektrik bağlaşma katsayısı (k_p), elastik uyum (compliance) ve dielektrik kat sayısını artırır. Diğer taraftan, N_2 atmosferinde sinterleme (O_2 düşük kısmı basıncında), B konumunda (veya O boşluğu) oksijen boşluğu oluşumunu artırır. Böylece O- boşluğu (Eşitlik 4.6'da gösterilen $V_{\dot{O}}$ boşluğunun) artması, mekanik kalite faktörünü (Q_m), zorlayıcı elektrik alanı artırırken, tane büyümesini engeller. Bu verilerden yola çıkarak, oksijen atmosferi gerçekte verici (donor, yumuşak etki), N_2 atmosferi ise alıcı dopant (sert karakter) olarak rol oynar [Moon and Jang et al., 1993].

Şekil 4.7a)'da katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı normal atmosferik koşullarda ve oksijen ortamında sinterlenen PMN-PT seramiklerin P-E histerisis döngülerinin karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir. Tüm örneklerde tipik P-E histeresis eğrisi gözlenmekte olup, şekilleri sinterleme atmosferi ile ilişkilidir. Katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramikleri yüksel kalıntı polarizasyon P_r ile doygunluğa ulaşmış bir elektrik alan histerisiz döngüsünü göstermektedir. Bu grafiklerden anlaşıldığı gibi sinterleme atmosferi elektriksel özellikler için oldukça önemli bir parametre olup ve oksijen atmosferinde sinterlenen örneklerin daha yüksek P_r ve P_{mak} değerlerine ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi oksijen atmosferinde sinterleme işlemi ile daha doygun histerisis eğrileri elde edilmiştir. Atmosferik koşullarda sinterleme, daha önce de belirtildiği gibi oksijen boşluklarının olmasına neden olmaktadır. Atmosferik koşullarda sinterlenen seramiklerde daha düşük P_r ve P_{mak} değerlerinin elde edilmesi, domain duvarlarındaki kusurların (oksijen boşluğu) 'pinning-sabitlenme' etkisine ve domain duvarlarının geri dönüşünü zorlaştıran kusur dipollerinin engellenmesine bağlanabilir. Sonuç olarak, mevcut dönen (switching) feroelektrik domain sayısının azalması, daha düşük P_r ve P_{mak} değerlerine yol açmıştır [Long et al., 2016]. Oksijen ortamında sinterlenen örneklerin P_r ve P_{mak} değerleri kıyaslandığında ise artan Mn oranı ile artmaktadır [Berksoy-Yavuz and Mensur Alkoy, 2018]. Ancak belirli bir Mn değerine ulaşıldığında ($\sim$ %0,8 mol) oksijen ortamında sinterlenmesine rağmen kalıntı polarizasyon değerlerinde ($24 \mu C/cm^2$) ciddi bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.7: a) Katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı, 1150°C’de 2 saat süre ile oksijen ve normal atmosferik koşullarda sinterlenen PMN-PT seramiklerin histeresis eğrileri.

Katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kalıntı polarizasyonu (P_r), pozitif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^+), negatif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^-), ortalama zorlayıcı alan ($\overline{E_c}$) ve içsel dipolar elektrik alan (internal bias) (E_{int}) değerleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Seramiklerin ($\overline{E_c}$) ve (E_{int}) değerlerini hesaplamak için Eşitlik 4.7 ve Eşitlik 4.8’deki formüller kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır [Akça, 2016], [Zhang et al., 2005].

$$\overline{E_c} = 1/2 (|E_c^+| + |E_c^-|) \quad (4.7)$$

$$E_{int} = 1/2 (E_c^+ + E_c^-) \quad (4.8)$$

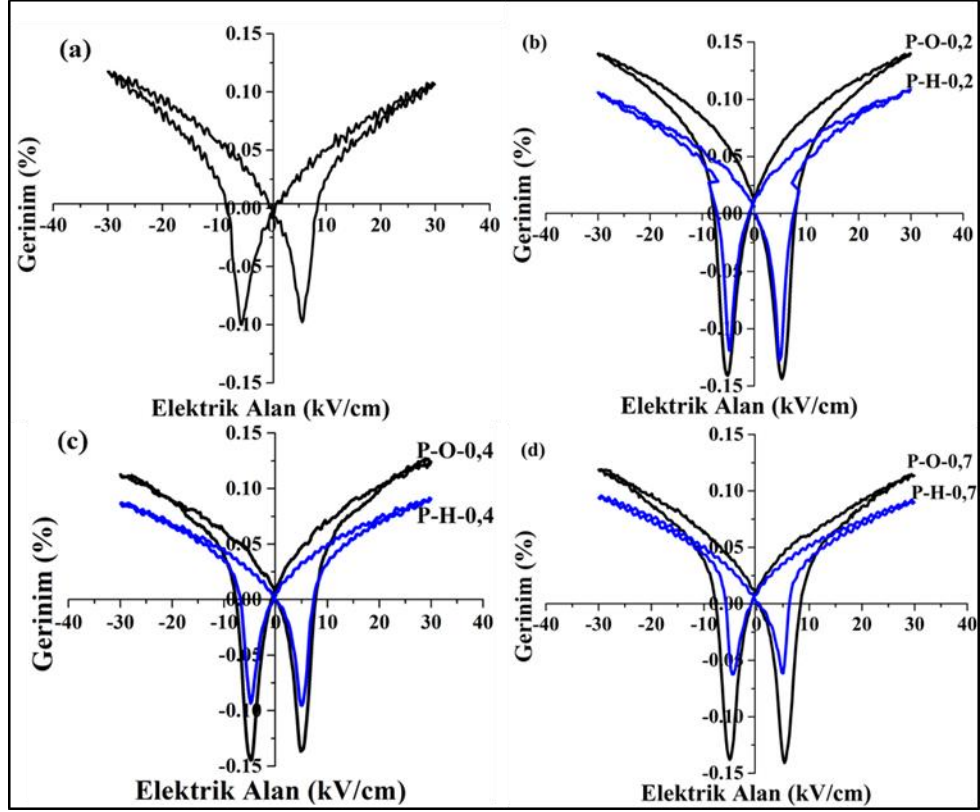
Yüksek dipolar elektrik alan (E_{int}) ferroelektrik malzemelerde elektriksel olarak sert karakteri tetiklediğine işarettir [Akça, 2016], [Zhang et al., 2005]. Bu çalışmada elde edilen E_{int} sonuçları incelediğinde oldukça düşük oranlarda olduğu belirlenmiş olup, elektriksel olarak yumuşak özellikler sergilediği görülmektedir. Beklenildiği gibi,

oksijen ortamında sinterlenen PMN-PT seramiklerde gözlenen daha düşük E_{int} oksijen ortamında sinterlemenin yumuşak karakteri tetiklediğine işaretir.

Tablo 4.1: Farklı atmosfer koşullarında sinterlenen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin 30kV/cm elektrik alandaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.

Kompozisyon	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	$\bar{E}_c$ (kV/cm)	E_{int} (kV/cm)
Oksijen Atmosferinde Sinterleme					
P-O-0Mn	29	6,29	-6,18	6,24	0,11
P-O-0,2Mn	32	5,81	-5,65	5,73	0,16
P-O-0,4Mn	33	5,56	-5,35	5,46	0,21
P-O-0,7Mn	33	5,74	-5,59	5,66	0,15
Atmosfer Koşullarında Sinterleme					
P-H-0Mn	28	6,74	-6,54	6,64	0,2
P-H-0,2Mn	30	5,29	-5,17	5,23	0,12
P-H-0,4Mn	29	5,52	-5,08	5,3	0,44
P-H-0,7Mn	26	5,31	-4,89	5,1	0,42

Şekil 4.8’de normal atmosferik koşullarda ve oksijen ortamında 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol MnO_2 katkılı örneklerin kelebek eğrisi şeklindeki bipolar gerinim eğrileri gösterilmektedir. Histerisis eğrilerindeki benzer durum örneklerin elektrik alan ile indüklenen gerinim davranışlarında da gözlenmektedir. Oksijen ortamında sinterlenen örneklerin elektrik alan ile indüklenen gerinim davranışı atmosferik koşulda sinterlenen örnekler ile kıyaslandığında önemli ölçüde artmıştır. Farklı atmosferde sinterleme ile gerinimde meydana gelen bu belirgin artış domain yapılarındaki farklılık ile ilişkilendirilebilir [Fan et al., 2001].



Şekil 4.8: a) Oksijen atmosferinde sinterlenen katkısız, atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı seramiklerin bipolar % gerinim eğrileri.

Farklı tavlama ortamının $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -esaslı seramiklerin domain yapısı ve elektromekaniksel özelliklere olan etkisi araştırılan çalışmada, oksijen atmosferinde tavlama işlemi uygulanan örneklerin maksimum gerim 20 kV/cm elektrik alan değerinde %0,29’ a ulaşmıştır [Fan et al., 2001]. Elektriksel özellikler üzerinde yapılan iyileştirmeler, domain yapıları ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle Fan vd. (2001) çalışmasında, farklı ortamlarda tavlama işlemi uygulanan $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -esaslı seramiklere TEM analizi yapılmıştır. Atmosfer koşullarında sinterlenen örneklerde nispeten büyük plakasal benzeri 90° , 180° ve 71° veya 109° ’lık ferroelektrik domain bölgeleri bulunmaktadır. Bu durum X-ışını analizinde rombohedral ve tetragonal fazın bir arada bulunduğu işaret etmektedir. Diğer yönden, oksijen atmosferinde annealing uygulandığında, domainler ikiz benzeri nano domainlere ayrılır. Domain yapısındaki bu tür değişiklikler, numunenin kusur yapısının annealing işlemi ile değiştirildiğini göstermektedir. Rastgele dağılmış kusurların varlığında simülasyonlar çok ince ikiz benzeri bir yapının oluştuğunu ve artan safsızlık konsantrasyonu ile boyutlarının azaldığı tahmin edilmiştir [Fan et al., 2001]. Ancak, kusurların veya

safsızlıkların zincir yapılarına taşınmasına ve bileştirilmesine izin verilirse, ikiz benzeri yapıların tavlama esnasında kabalaşması beklenir. PZN-PZT örneklerine O₂ atmosferinde tavlama işlemi uygulandığında daha önce de belirtildiği gibi A konumunda sadece bir kurşun boşluğu meydana gelir. Bu durumda, domainler boşlukların hareketsiz olması nedeniyle, ikiz dokulu bir yapıya bölünür [Fan et al., 2001].

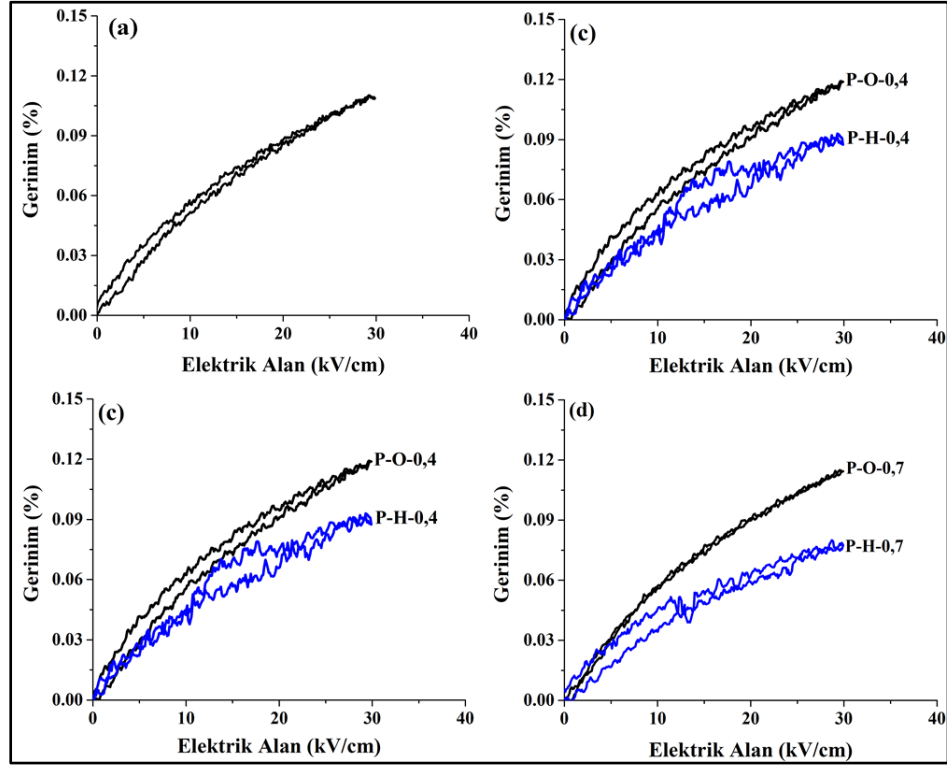
Bu çalışma da oksijen ortamında sinterleme ile yüksek özelliklerin elde edilmesi aynı zamanda domain yapıları ile ilişkilendirilebilir. Şekil 4.8’de oksijen ortamında sinterlenen katkısız ve MnO₂ katkılı örneklerin kelebek eğrileri Mn katkısına göre kıyaslandığında, katkısız seramiklere oranla daha yüksek gerinim değerlerine %0,11-0.13 seviyelerine ulaşılmış olup, yapılan Mn katkısının elektromekaniksel özellikleri olumlu etkilediği açıktır [Berksoy-Yavuz and Mensur Alkoy, 2018a].

Şekil 4.9’da farklı atmosfer koşullarında sinterlenen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kutuplama sonrası unipolar gerinim eğrileri gösterilmektedir. Sinterleme ortamının etkisi bu ölçümlerde de açıkça görülmektedir. Genel olarak, unipolar gerinim eğrilerine mevcut histerisis eşlik eder. Histerisis miktarının hesaplanması için iki yaklaşım vardır. Bunlardan ilki, geniş uyarı dielektrik kayıp faktörüne eşit olan geniş uyarı $\tan \delta$, piezoelektrik tek kristallerin piezoelektrik ve dielektrik sabitlerinin hesaplanması için kullanılmaktadır. İkinci olarak ise, örnekteki artan ve azalan elektrik alandaki maksimum açıklığın ölçülen maksimum gerinime bölünerek normalize edilmesi ile belirlenir. Bu çalışmada unipolar gerinim eğrilerinde mevcut histerisis 30 kV/cm elektrik alan değerinde Şekil 4.10 ile gösterilen ikinci yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır. Unipolar S-E eğrisinden yüksek alan piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}^*) Eşitlik 4.9 ve % histerisis hesabı ise Eşitlik 4.8 kullanılarak belirlenmiş olup, bu sonuçlar Tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

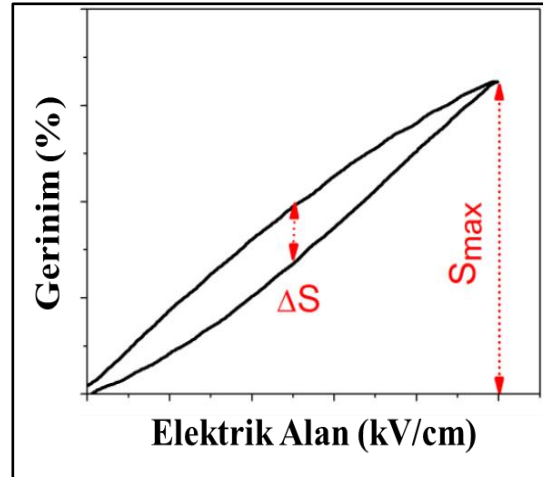
$$d_{33}^* = \frac{S_{mak}}{E_{mak}} \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.10’daki S_{mak} maksimum elektrik alana (E_{mak}) denk gelen maksimum gerinim değeri ve ΔS ise uygulanan elektrik alanın yarısına karşılık gelen gerinim açıklığı veya maksimum açıklık olarak tanımlanır ve Şekil 4.10’daki S_{mak} ve ΔS ’nin belirlenmesine ilişkin görsele yer verilmiştir [Akça, 2016],

$$\% \text{ histerisiz} = \frac{\Delta S}{S_{\max}} \cdot 100 \quad (4.10)$$



Şekil 4.9: Oksijen atmosferinde sinterlenen katkısız, atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) katkısız, b) %0,2, c) %0,4 ve d) %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin unipolar gerinin eğrileri.

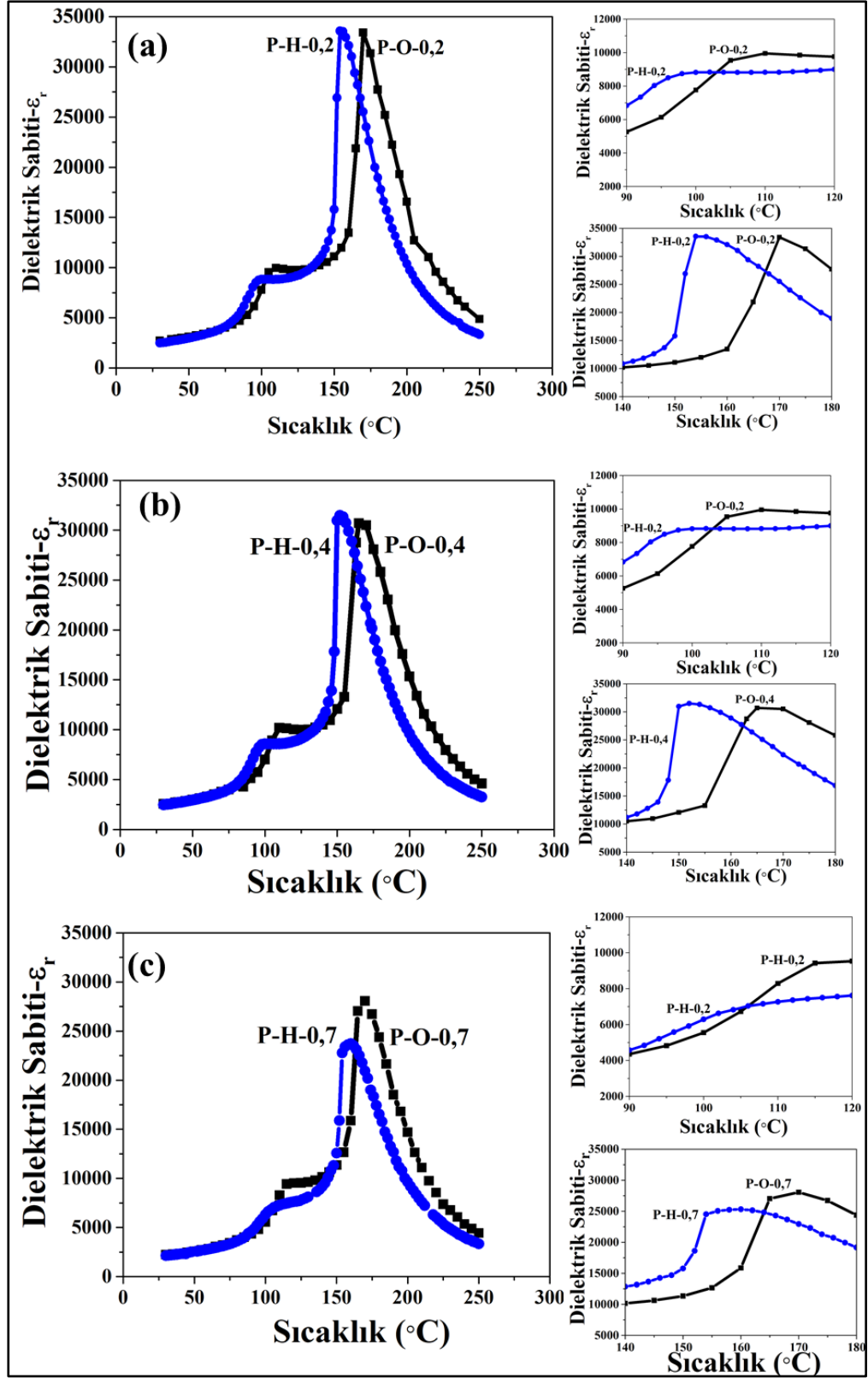


Şekil 4.10: Histerisiz hesabında kullanılan değerlerin gösterimi.

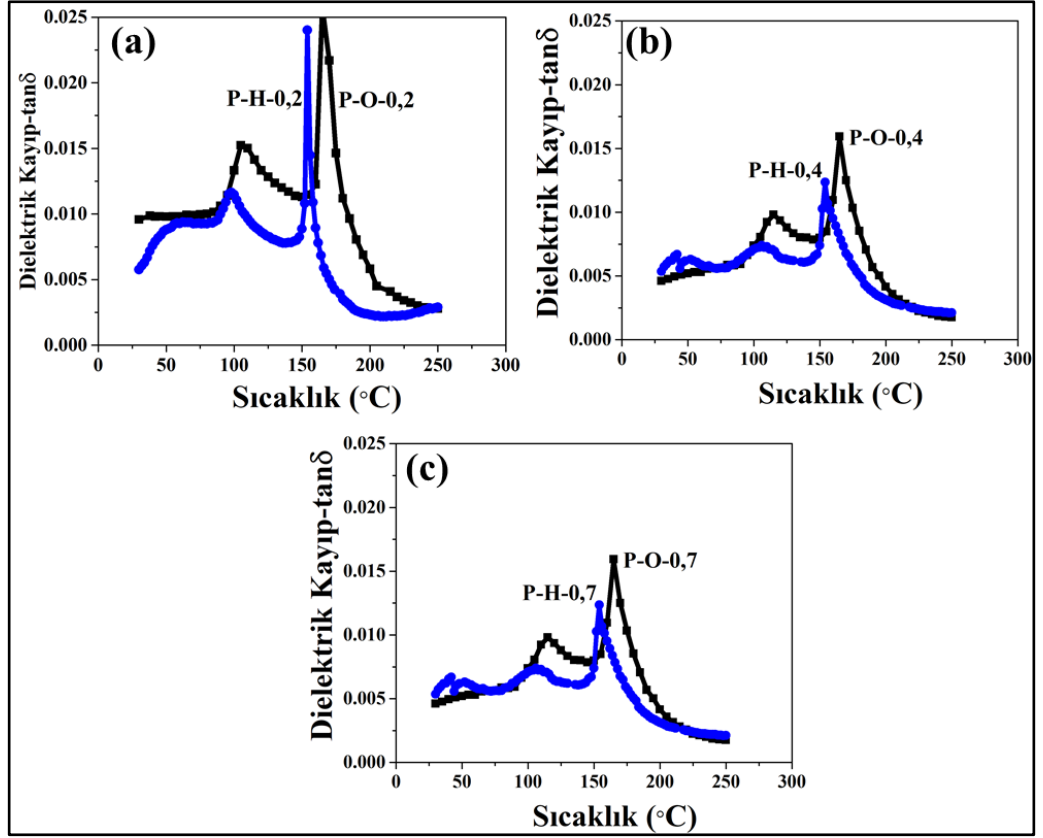
Şekil 4.11’de atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlenen a) %0,2 mol, b) %0,4 mol ve c) %0,7 mol Mn katkılı kutuplu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa

bağlı dielektrik sabitlerinin kıyaslamalı ve her iki faz geçişinin detaylı olarak gösterimine yer verilmiş olup, ölçümler 10 kHz frekans değerinde ve 30°C-250°C sıcaklık aralığında alınmıştır. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi PMN-PT sistemlerinde ~100°C’de rombohedral-tetragonal faz dönüşümü ($T_{R \rightarrow T}$) ve ~170°C’de tetragonal-paralelektrik kübik faz dönüşümü (T_c) meydana gelmektedir. İkili PMN-PT sisteminin oda sıcaklığında rombohedral yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapılan Mn katkısı ile oda sıcaklığındaki fazda herhangi bir değişiklik meydana gelmemiş olup, bu sonuçlar XRD desenlerindeki sonuçları desteklemektedir. Oksijen atmosferinde sinterlenen Mn katkılı örneklerde T_c faz dönüşümü hem de $T_{R \rightarrow T}$ faz dönüşümü daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği belirlenmiştir. Benzer duruma oksijen atmosferinde annelling işlemi uygulanan KNN-0,06 Li çalışmasında rastlanmış olup, atmosfer koşullarında sinterlenen örnekler ile kıyaslandığında T_c sıcaklığının 465°C’den 473°C’ye ulaştığı rapor edilmiştir [Long et al., 2016]. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme atmosferinin de sıcaklığa bağlı dielektrik davranışını etkilediği açıkça görülmektedir. Tablo 4.2’de her iki faz dönüşümüne ait sıcaklık değerleri detaylı olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.12’de atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlene katkısız ve Mn katkılı seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik kayıplarının karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir. Tıpkı sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümlerinde olduğu ~100°C ve ~170°C sıcaklık değerlerinde meydana gelen faz geçişleri belirgin olarak görülmekte ve T_c sıcaklığında maksimum dielektrik kaybına ulaşılmaktadır. Oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp değerleri incelendiğinde oksijen atmosferinde sinterleme ile daha öncede belirtildiği gibi V''_{pb} boşluğu oluşumu kompanse edilerek daha düşük dielektrik kayıp değerlerine ulaşılırken, sızıntı akımın önüne geçilmiştir. Ancak, atmosferik koşullarda sinterlenen örneklerin kutuplama işleminde zorluk yaşanmış, genel olarak 25 kV/cm elektrik alan seviyelerinde sızıntı akım ve iletim nedeniyle elektriksel olarak bozunmaya uğramıştır.



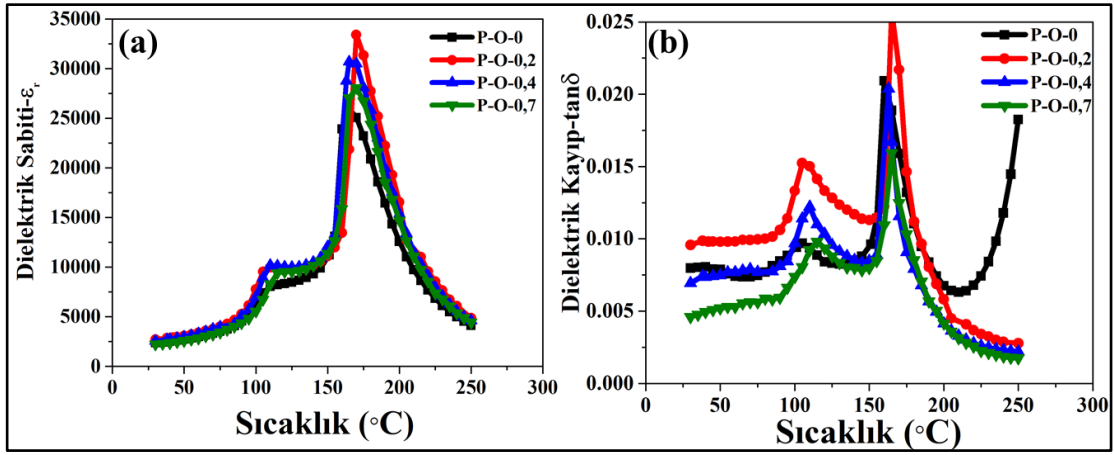
Şekil 4.11: Normal atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlenen a) % 0,2 mol, b) % 0,4 mol ve c) % 0,7 mol Mn katkılı kutuplu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri ve her iki faz geçişinin detaylı gösterimi.



Şekil 4.12: Normal atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde sinterlenen (a) % 0,2, b) % 0,4 ve c) % 0,7 mol MnO_2 katkılı kutuplu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıpları.

Şekil 4.13’de oksijen atmosferinde sinterlenen katkısız ve Mn katkılı örneklerin sıcaklığa bağlı a) dielektrik sabiti ve b) dielektrik kayıp ölçümlerinin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. T_c geçiş sıcaklığındaki dielektrik sabiti değeri % 0,2 mol Mn katkısı ile büyük ölçüde artmıştır. Bunun nedeni Mn, Mg^{2+} ’da verici katkı maddesi olarak veya Ti^{4+} daha küçük boyutlu bir izovalent olarak görev yapmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi Mn katyonun multivalent doğasından dolayı her ikisinin bir karışımı olarak davranır [Berksoy-Yavuz and Mensur Alkoy, 2018]. Katkısız ve 0,2 mol Mn katkılı örneklerde $T_c \sim 170^\circ\text{C}$ iken artan Mn katkısı ile (%0,4 mol ve %0,7 mol) 165°C ’te ötelendiği görülmektedir. Malzemenin ferroelektrik özelliği, büyük ölçüde uzun mesafeli Coulomb kuvvetlerine ve katyonların anyonik yapıya karşı merkezden sapan yer değiştirmelerine neden olur. Mn^{2+} ferroelektrik bölgelerdeki uzun mesafeli Coulomb etkileşimini bozabilecek olan oksijen boşlukları yaratan katkı maddesi gibi davranır. Mn^{2+} katkısı ile ortaya çıkan kusurlar oksijen atmosferinde tavlama işlemi ile giderilmeyen ‘içsel’ kusurlardır. Bu içsel kusurlar, yük taşıyıcıların

domain duvarlarındaki yük hareketliliğini azaltacak ve ferroelektrik domainlerin dengesini bozacak ve bunun sonucu olarak çok yüksek oranda (%1-4 mol) Mn^{2+} katkısıyla T_c sıcaklık değeri azalır [Ren and Ye, 2013]. Bu ölçüm sonuçlarına bakıldığında ise düşük oranda yapılan Mn katkısı ile T_c sıcaklığının yanı sıra hem de oda sıcaklığında hem de T_c değerinde daha yüksek dielektrik sabiti değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.13 detaylı olarak incelendiğinde %0,2 mol Mn katkısı ile dielektrik kaybın artarken, katkısız, %0,4 mol ve %0,7 mol Mn katkısı ile dielektrik kaybın düştüğü görülmektedir [Berksoy-Yavuz and Mensur Alkoy, 2018a].



Şekil 4.13:Katkısız ve Mn katkılı oksijen atmosferinde sinterlenen PMN-PT seramiklerin 10 kHz frekans değerindeki sıcaklığa bağlı a) dielektrik sabiti, b) dielektrik kayıpları.

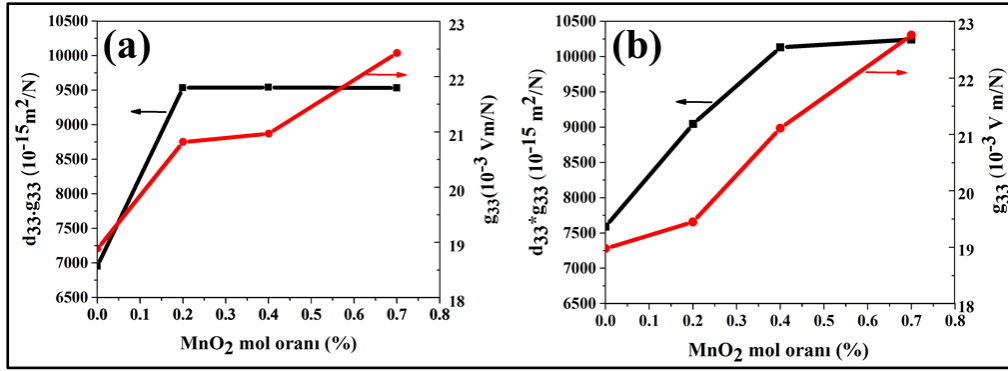
Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de elde edilen sonuçlar da görüldüğü gibi oksijen atmosferinde sinterleme katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerde $V_{\bar{O}}$ konsantrasyonu düştüğü için seramiklerde oksijen ortamında sinterleme ile yumuşak karakter kazandırılmıştır.

Tablo 4.2: Tek eksenli preste hazırlanan ve farklı atmosfer koşullarında sinterlenen katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.

Kompozisyon	$\tan\delta$ (10kHz) %	ϵ_{33} (10kHz)	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	S (%) (30kV/cm)	Hst (%)	Q_m	k_p	T_C (°C)
Oksijen Atmosferinde Sinterleme									
P-O-0Mn	0,79	2380	400	363	0,10	3,44	113	0,58	165
P-O-0,2Mn	0,96	2700	465	438	0,14	9,48	98	0,68	170
P-O-0,4Mn	0,69	2568	480	397	0,13	5,65	96	0,69	165
P-O-0,7Mn	0,44	2233	450	383	0,12	0,7	137	0,68	165
Atmosfer Koşullarında Sinterleme									
P-H-0Mn	1	2200	368	-	0,09	-	-	-	-
P-H-0,2Mn	0,576	2484	458	282	0,108	8	136	0,62	155
P-H-0,4Mn	0,907	2450	455	308	0,091	4	154	0,61	153
P-H-0,7Mn	0,536	2140	425	259	0,089	15	-	-	155

Sistematik olarak Mn katkısını yapılmasının nedeni EH uygulamaları için PMN-PT seramiklerin özelliklerinin geliştirilmesidir. EH uygulamalarında d_{33} . g_{33} mükemmellik kat sayıları (FOM) olarak belirlendiği için, EH tasarımlarında kullanılacak piezoelektrik seramiğin bu parameterlerinin yüksek olması beklenir. Tez çalışmasının bu bölümünde Mn katkısı ve oksijen atmosferinde sinterleme ile PMN-PT seramiklerin yapısal, elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri düzenlenmeye çalışılmıştır. Oksijen atmosferinde sinterlemenin yoğunlaşma davranışını ve elektriksel, elektromekaniksel özellikleri stabilize ettiği ortaya konulduğu için bu aşamadan sonra örnekler yalnızca oksijen ortamında sinterlenmiştir. Şekil 4.14a), b) EH uygulamaları için mükemmellik kat sayısı olarak tanımlanan, g_{33} ve d_{33} . g_{33} katsayılarına normal atmosfer ve oksijen atmosferinde sinterlenme koşullarının etkisinin ve Mn mol oranına bağlı olarak değişimini gösteren grafiklere yer verilmiştir. Şekil 4.14a)’da atmosfer koşullarında sinterlenen örnekler için g_{33} katsayısı artmıştır. %0,7 mol Mn’den daha düşük mol oranlarında d_{33} değeri yükseldiğinde, voltaj katsayısının hesabında kullanılan ϵ_{33} değerlerinin de aynı zamanda yüksek olması nedeniyle d_{33} . g_{33} değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. %0,7 mol Mn katkılı normal atmosferik koşullarda sinterlenen örneklerin $g_{33} \sim 22,43 \times 10^{-3}$ Vm/N ve d_{33} . g_{33} değeri ise yaklaşık olarak $\sim 9533 \times 10^{-15}$ m²/N olarak bulunurken, oksijen ortamında sinterlenme ile daha yüksek g_{33} ($22,76 \times 10^{-3}$ Vm/N) ve d_{33} . g_{33} (10242×10^{-15} m²/N) değerlerine ulaşılmıştır.

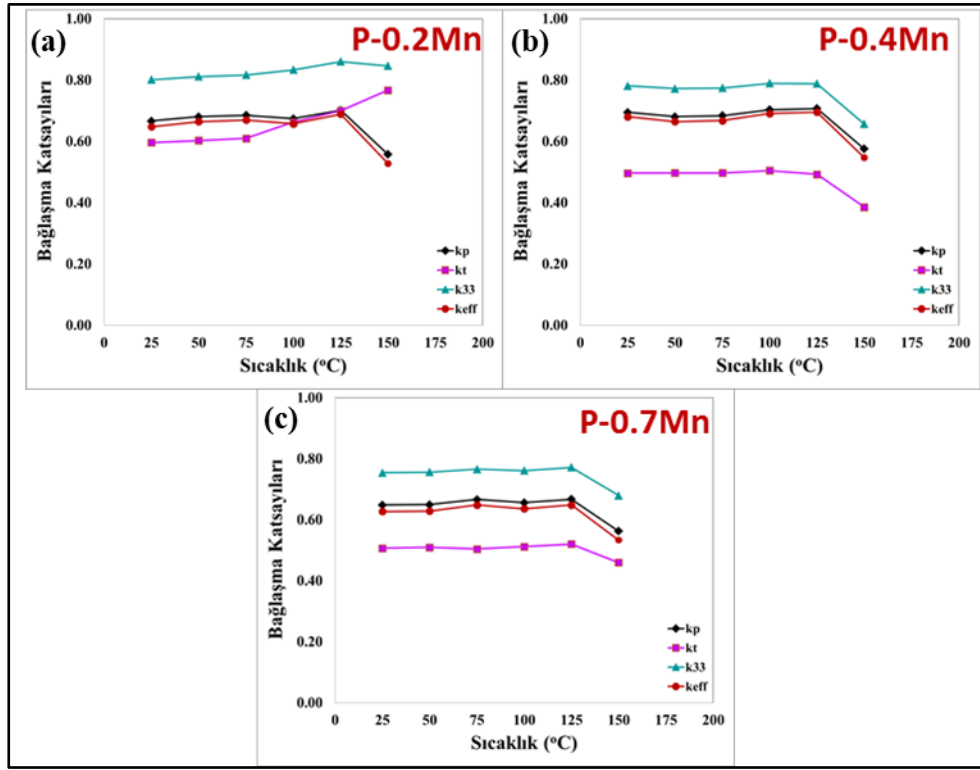
Elde edilen bu sonuçlardan yapılan katkı oranlarından yola çıkılarak %0,7 Mol Mn katkılı sistemin EH tasarımları için daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018a]. Ayrıca, atmosferik koşullarda sinterlenen örneklerde Tablo 4.2’de yer verilen elektromekaniksel özellikler yüksek olmasına rağmen, oksijen ortamında sinterlenen örneklerde daha yüksek seviyelere ulaşılmış ve atmosfer koşullarında sinterlenen seramikler kutuplama esnasında daha kolay elektriksel bozunmaya uğramıştır. Literatürde, Fan vd. (2001) çalışmasında oksijen atmosferinde tavlama işlemi uygulanan, PZN-PZT sisteminde daha yüksek piezoelektrik özelliklere ulaşılması ikiz benzeri nano-domain oluşumu sonucunda daha fazla domain duvarlarının oluşması olarak açıklanmıştır [Fan et al., 2001].



Şekil 4.14: Pres ile hazırlanan a) atmosferik koşullarda, b) oksijen ortamında sinterlenen PMN-PT seramiklerin değişen Mn mol oranına göre g_{33} ve $d_{33} \cdot g_{33}$ değerleri.

Şekil 4.15’te oksijen atmosferinde sinterlenen a) %0,2 mol, b) %0,4 mol ve c) %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin k_p , k_{33} , k_t ve k_{eff} gibi bağlaşma kat sayılarının sıcaklığa bağlı ölçümleri gösterilmektedir. Bu elektromekaniksel kat sayılar mekanik ve elektrik enerjisinin birbirine dönüşümü ile ilişkili olması nedeniyle oldukça önemlidir. Ayrıca, bu ölçümler PMN-PT seramiklerinin kutuplanma koşullarının belirlenmesi hususunda yardımcı olmaktadır. Genel olarak bağlaşma kat sayıları $\sim 125^\circ\text{C}$ ’ye kadar sıcaklıktan bağımsız olarak davranırken, $\sim 125^\circ\text{C}$ ’de bağlaşma kat sayıları genel olarak keskin bir şekilde düşme eğilimi sergiler. Elde edilen bu sonuç T_c sıcaklığı düşük olan PMN-PT sistemi için $\sim 125^\circ\text{C}$ yakınında malzemenin piezoelektrik özelliklerinin de azalmaya başladığına işaretir. Bu nedenle katkısız ve Mn katkılı PMN-PT seramiklere 80°C sıcaklığında kutuplama işlemi

uygulanmıştır. 120°C’de kutuplama işlemi yapıldığında ise piezoelektrik yük katsayıları için elde edilen değerler yaklaşık olarak 120 pC/N’dur.



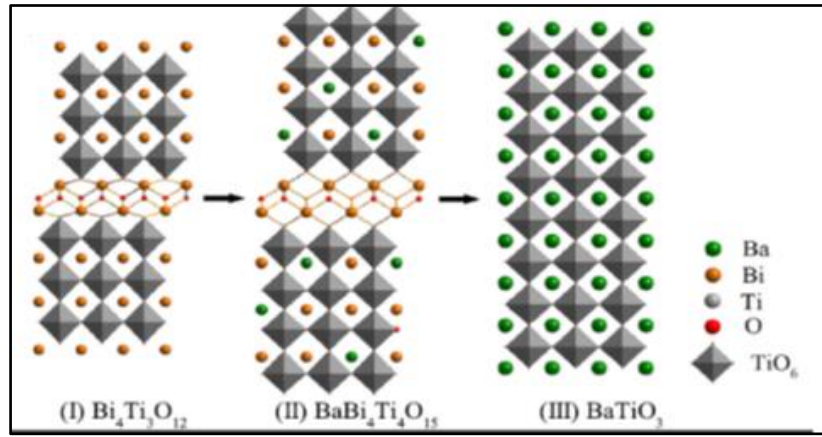
Şekil 4.15: Oksijen atmosferinde 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) % 0,2 mol, b)% 0,4 mol ve c)% 0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak bağlaşma katsayılarının değişimi.

4.3. Şablon Parçacıkların Yapısal Karakterizasyonları

4.3.1. BaTiO₃ (BT) Şablon Parçacıkların Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

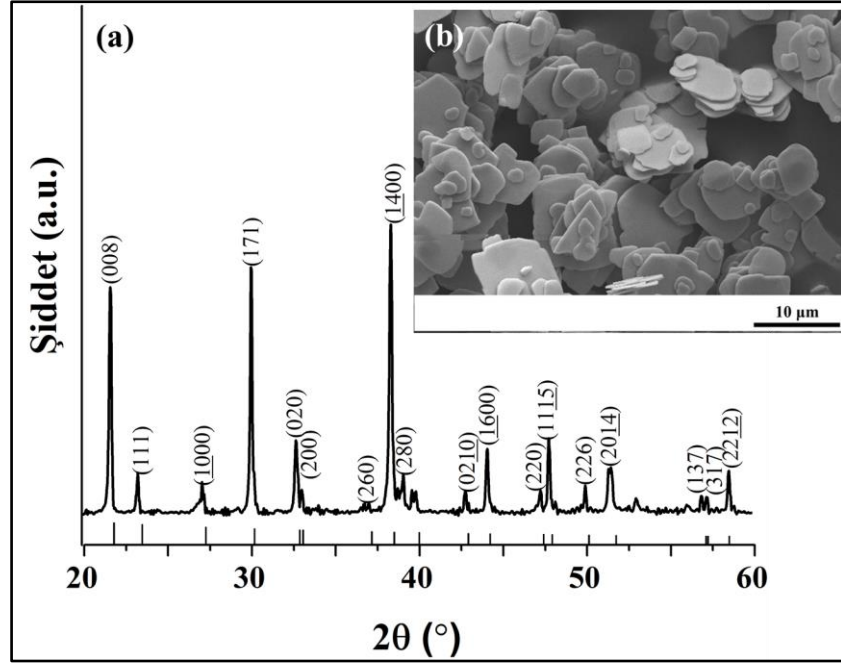
Şekil 4.16’da <001> BT plakasal şablon parçacıkların üç aşamalı sentezine ait dönüşümü gösterilmektedir [Yan et al., 2015]. İlk aşama, psodö-perovskit yapıya sahip olan ve plakasal BT’ ye dönüşebilen öncü Bi₃Ti₄O₃ (BiT) (tabakalı perovskit yapısı) sentezlemek için tasarlanmıştır [Yan et al., 2015], [Dan et al., 2007]. İkinci aşamada ise öncü BiT kullanılarak BaBi₄Ti₄O₁₅ (BaBiT) ve son olarak topokimyasal dönüşüm yöntemi ile BT şablonlara dönüşmektedir. Literatüre göre, Aurivillius -yapılı kompozisyonlar bu dönüşüm için en uygun adaylardır. Bi₂O₂(A_{n-2}B_nO_{3n+1}) formulu ile gösterilen Aurivillius ailesi, [Bi₂O₂] ara katmanlarına, perovskit alt kafes yapısına ve

iki boyutlu perovskit plakalar arasında zayıf kovalent bağa sahiptir [Dan et al., 2007], [Zhao et al., 2012]. Ba esaslı-Au virüllü $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (B_2BT) and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BaBiT) reaksiyonlar ile BT’te indirgenebilir. $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ tabakaları yüksek sıcaklık davranışında kolayca ortadan kalkar. Diğer bir parametre ise, perovskit kafeslerde Ba^{2+} difüzyonu ve Ba^{2+} ’nin Bi^{3+} ile yerdeğiştirmesidir. BaCO_3 kafes içerisinde çözünür ve Bi iyonları ile morfolojisini koruyarak yer değiştirir ve perovskit yapının $\{001\}$ doğrultusunda gelişir [Dan et al., 2007]. Perovskit tabakalarında üç boyutlu atomik düzen nedeniyle, psodö TiO_6 oktahedron (sekizyüzlü) perovskit tabakalarında Bi atomları, Ba atomları ile kolaylıkla yer değiştiremez. Bu yerdeğiştirme için uygun ısı ışlem sıcaklığı ve bekleme süresi gereklidir [Zhao et al., 2012]. Bu alışmada, BT şablonlarının ısı ışlemi incelenen literatür çalışmalarının sonuçlarına göre 950°C ’de 3 saat olarak belirlenmiştir [Yan et al., 2015].



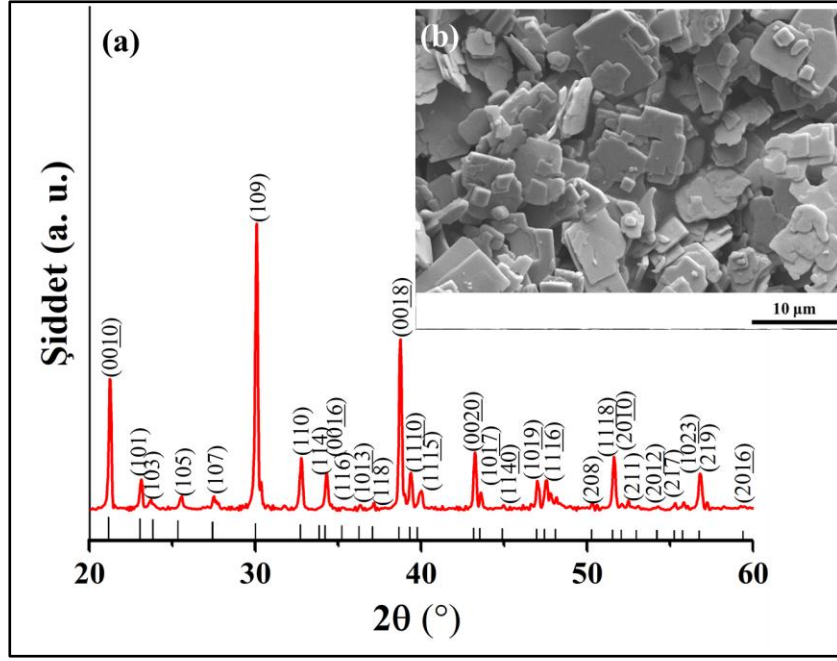
şekil 4.16: BiT şablon parçacıklarının ETS ve TMC yöntemleri ile final $\langle 001 \rangle$ BT şablonlarına dönüşüm işlemi sonrası temsili kristal yapıları.

1100°C ’de 1 saat süre ile ısı ışlem uygulanan BiT şablon parçacıklarının şekil 4.17a) X-ışını kırımın deseni ve şekil 4.19b) SEM analizi sonuçları gösterilmektedir. XRD analizinde, tüm piklerin JCPDS#00-050-0300’deki standart BiT pikleri ile uyuştuğu görölmektedir [ICDD, 2011]. şekil 4.17b)’de göröldüğü gibi plakasal morfolojiye sahip olan BiT şablon parçacıkların genel dağılımının $\sim 6\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ boyutuna ve kalınlıklarının ise $\sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$ olduğu görölmektedir



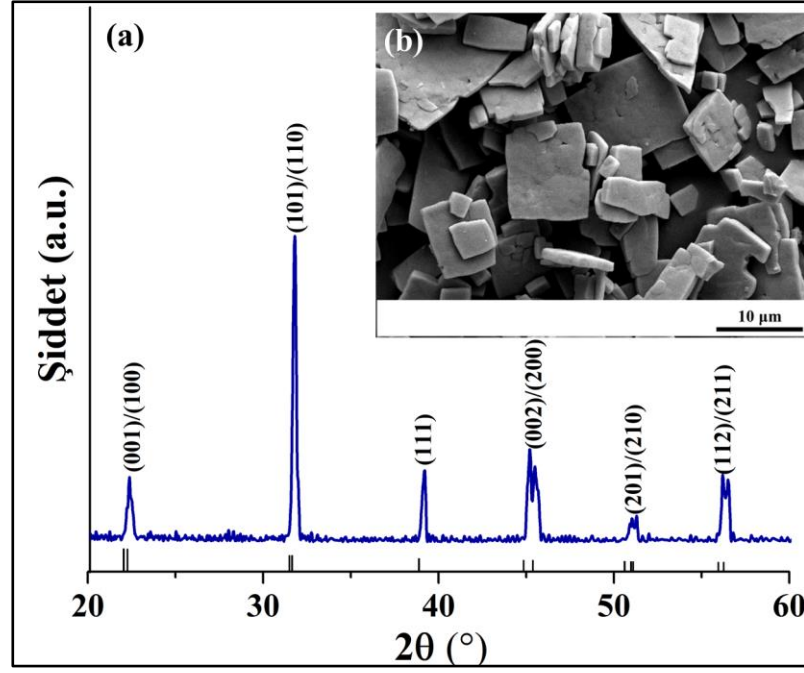
Şekil 4.17: Yıkama sonrası BiT şablon parçacıklarının a) X-ışını kırınım deseni, b) mikroyapısına ilişkin SEM görüntüsü.

1080°C’de 1 saat süre ile ısıtıl işlem uygulanan Auvirillus yapıları BaBiT şablon parçacıklarına ait Şekil 4.18a)’da X-ışını kırınım deseni ve Şekil 4.18b)’de mikroyapılarına ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. XRD analizine göre BaBiT’ye JCPDS#00-035-0757 pdf kartındaki tüm pikler ile uyduğu ve istenmeyen bir faz içermediği belirlenmiştir [ICDD, 2011]. (0010), (0016) ve (0018) piklerindeki yüksek şiddetleri, plakasal benzeri BaBiT şablonların yüzeyinin (001) ile paralel olduğuna işaret etmekte olup, BaBiT şablonlarının yüksek oriyantasyona sahip olduğu ileri sürülür [Dan et al., 2007], [Zhao et al., 2012]. İkinci aşamada tamamen plakasal morfolojiye dönüşen BaBiT’lerin SEM görüntüleri incelendiğinde küçük tanelerin yanı sıra 10 μm aşan daha büyük şablonlara rastanmaktadır.

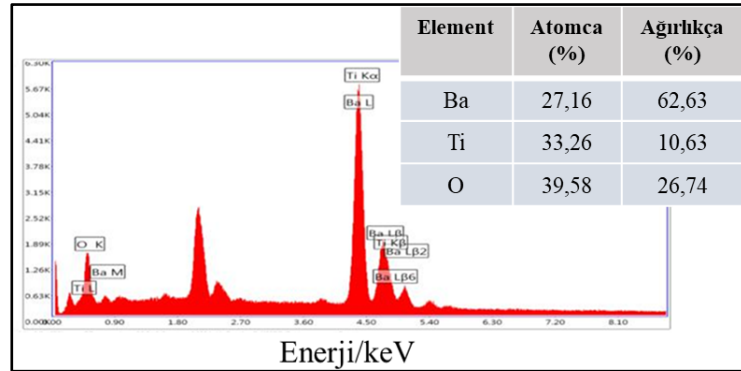


Şekil 4.18: Tabakalı yapıya sahip BaBiT şablon parçacıklarının a) X-ışını kırınım deseni, b) mikroyapısına ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.19a) %30 HNO_3 /su karışımı ile iki kez 1'er saat süre ile yıkama sonrası alınan X-ışını kırınım deseni incelendiğinde, BT şablonların ikincil faz içermeyen perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir (JCPDS#00-005-0626) [ICDD, 2011]. 45° yakındaki (200) ve (002) pik ayrışması, BT şablonların kübikten ziyade tetragonal yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.19b)'deki SEM analizinden de görüldüğü gibi dar bir boyut dağılımlı düzenli karasel yapı göstermektedir. Şablon parçacıkların yanal ortalama boyut dağılımı yaklaşık olarak $\sim 6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$ ($l \times w \times t$) hesaplanmıştır. SEM incelemesi, şablonların genişliğinin ve kalınlığının muntazam olduğunu ve ortalama uzunluğun $6 \mu\text{m}$ olmasına rağmen, $12 \mu\text{m}$ kadar olan şablon parçacıkların olduğunu ortaya koymuştur. Bu şablonlar, ŞTB büyümesi için ideal boyutlarda olup, elde edilen sonuçlar literatür ile uyushmaktadır. BT şablon oranı için detaylı deneysel sonuçlar ve bunların PMN-PT'nin elektriksel özelliklere etkileri literatürde detaylı olarak rapor edilmiştir [Yan et al., 2015]. Şekil 4.20'de BT şablonlarının Bi atomlarından, Ba atomlarına dönüşüm oranları EDX analizi ile belirlenmiştir. Yapılan analizde Ba, Ti ve O atomları haricinde yapıda kalıntı Bi atomlarının olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca nitrik asitle yıkama sonrası yapıda kalan atomca %1,2 Bi'nin ŞTB işlemini büyük ölçüde etkilemediği belirlenmiştir [Zhao et al., 2012].



Şekil 4.19: 950°C’de 3 saat süre koşulunda sentezlenen BT şablon parçacıkların nitrik asit/su ile yıkama sonrası a) X-ışını kırınım deseni, b) SEM analizi.



Şekil 4.20: BT şablon parçacıkların nitrik asit/su ile yıkama sonrası EDX analizi.

4.4. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Yapısal Özellikleri

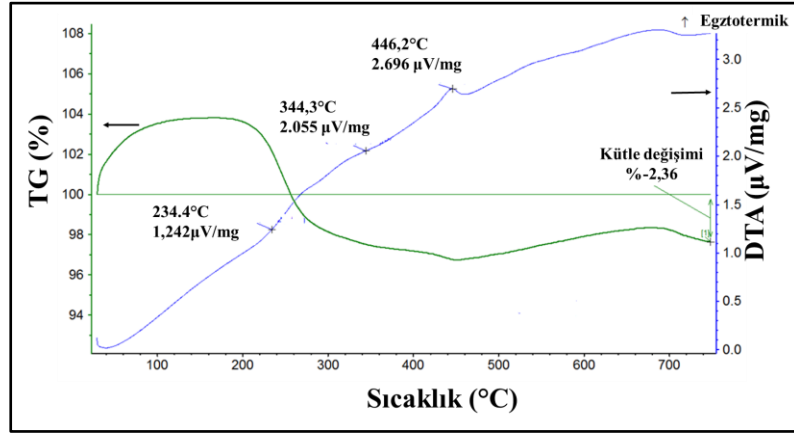
Tez çalışmasının temel amacı olan EH uygulamalarında kullanılacak üstün özellik sergileyen piezoseramiklerin özelliklerinin geliştirilmesi aşamasında 4.2.4 ve 4.2.5 bölümlerinde detaylı olarak değinildiği gibi oksijen atmosferinde sinterleme ve Mn katkısı ile özellikleri geliştirilmiştir. Bu bölümde ise, BT şablon kullanılarak doku kazandırılan PMN-PT sisteminin özellikleri, farklı BT oranı ve farklı sinteleme sıcaklıkları gibi parametreler kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Daha sonra ise,

elektriksel özelliklerine göre EH uygulamaları için bu tez çalışmasında belirlenen en iyi alternatif olarak belirlenen %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramikler, bu aşamadaki elde edilen verilere göre optimum miktar olarak belirlenen BT oranında hazırlanarak yapısal özellikleri incelenmiştir.

Literatürdeki çalışmalarda, doku oluşumunda kullanılan şablon parçacıklarının türü ve miktarı doku oluşumunda iki önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [Brosnan, 2007], [Yan et al., 2012]. PMN-PT esaslı seramiklere doku kazandırılmasında genellikle, perovskit yapılı BaTiO_3 , SrTiO_3 (ST) ve $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--PbTiO}_3$ (NBT–PT) şablon parçacıkları matris tozu ile benzer kafes parametrelerine sahip olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [Messing et al., 2004], [Poterla et al., 2011], [Brosnan, 2007], [Yan et al., 2012].

Şablon parçacıkların seçimi ve miktarları kristalografik doku miktarını ve dolayısıyla elektriksel ve dielektrik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Örneğin, PMN-PT sisteminde ST şablon parçacıkları kullanılarak yüksek doku miktarının ($f \sim 0,81$) ulaşılmasına rağmen, 60°C gibi düşük depolarizasyon sıcaklığı ve Sr^{2+} iyonlarının PMN-PT matris tozu içerisinde çözünmesi, T_c sıcaklığını 132°C 'den 100°C 'ye düşürmekte ve maksimum dielektrik sabiti (ϵ_{rmak}) azalmaktadır [Brosnan, 2007]. Bu bilgilerden yola çıkılarak bu tez çalışmasında, ŞTB işlemi için PMN-PT sisteminde ST şablonlara oranla daha kararlı bir özellik gösteren BT şablon parçacıkları tercih edilmiştir. Ancak, BT şablonları PMN-PT matrisinde sabit olduğundan, artık şablonlar sıkıştırma (clamping effect) etkilerine neden olur. Yüksek şablon miktarı şablon ile matris arasında ortaya çıkan stresler nedeniyle artan BT içeriği elektriksel özellikleri olumsuz etkiler [Messing et al., 2004], [Poterla et al., 2011], [Yan et al., 2012], [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b]. Bu nedenle bu çalışmada hacimce %1 ve %3 oranında BT şablon parçacıkları kullanılmış ve özelliklere olan etkileri kıyaslanmıştır. Ayrıca, 1150°C 'de 2, 6 ve 10 saat süresince sistematik olarak sinterleme çalışması yapılmış ve sinterleme süresinin doku oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel aşamalarda detaylı olarak açıklandığı gibi şerit döküm ile hazırlanan örnekler yüksek oranda bağlayıcı solüsyonu eklendiği için bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılma aşaması oldukça önemlidir. Bu nedenle, bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırma işlemlerinin belirlenebilmesi için sinterleme aşamasına geçilmeden diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz (DTA-TG) (STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch–Gerätebau GmbH, Germany) cihazı kullanılarak

yapılmıştır. DTA-TG ölçümleri, oda sıcaklığı ile 750°C arasında 20°C/dk ısıtma hızlarında ve 20 ml/dk hava akımı altında yapılmıştır. PMN-PT dökümlerinden alınan DTA-TG analizlerine Şekil 4.24'te yer verilmiştir. 234°C, 344°C ve 446°C'de gözlenen ağırlık kayıpları dikkate alındığında bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırma işleminin elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında uygunluk gösterdiği görülmektedir.

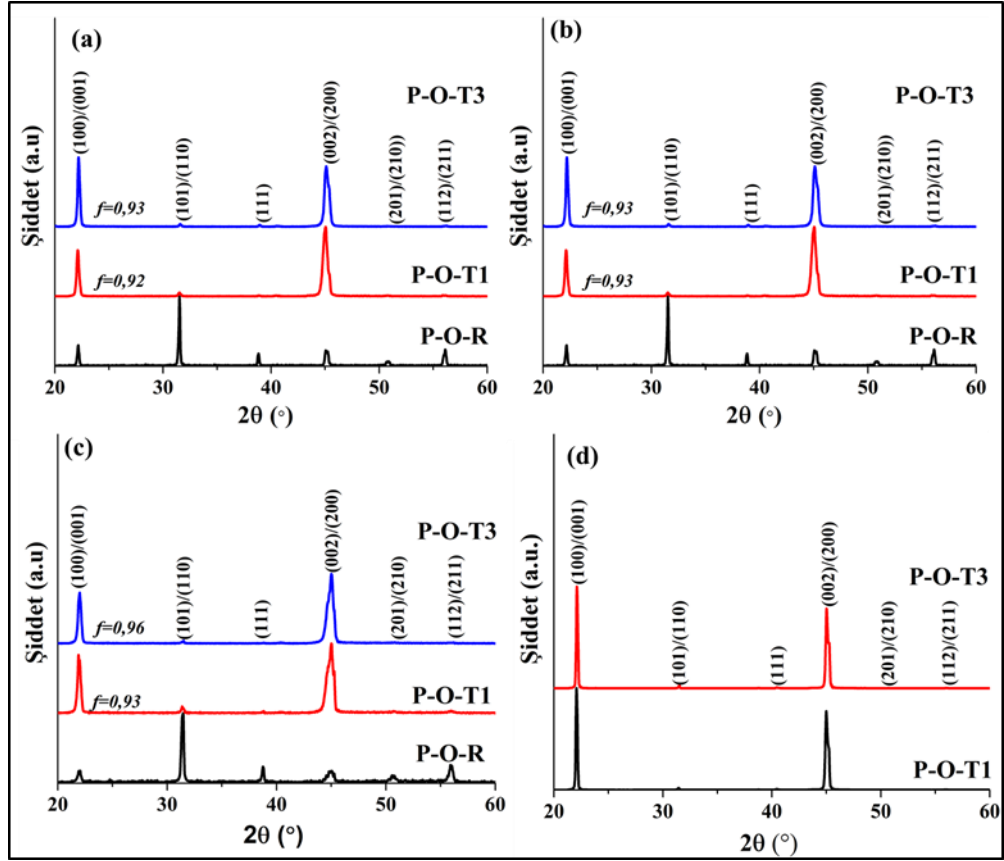


Şekil 4.21:PMN-PT dökümünden sinterleme öncesi alınan DTA-TG analizi.

Genel olarak BT şablon kullanılan tüm seramiklerde gözlenen yüksek doku oranı ($f > 0,92$) oranı X-ışını kırınım grafiklerinden (100)/(200) piklerinin şiddetlerinin artarak bu yönde yüksek oranda yönelmiş tanelerin varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.22'de farklı doku oranlarında (%0, %1, %3) ve farklı sinterleme sürelerinde (2s, 6 s ve 10 s) sinterlenen PMN-PT seramiklerin X-ışını kırınımı desenlerine yer verilmiş ve doku oranları belirtilmiştir. Şekil 4.22d) ise hacimce % 1BT ve % 3BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin döküm yapıldıktan sonra tek bir şeritin oksijen atmosferinde 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenme işlemi sonrası X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. (hkl) piklerinin taneleri rastgele yönelmiş seramikler ile kıyaslandığında oldukça azaldığı görülmektedir. Bu çalışmada artan süre ile doku oluşumunda en yüksek doku oranının 1150°C'de 10 saat süre ile sinterlenen örneklerde ulaşılmıştır. Ancak bakıldığında literatürdeki bazı çalışmalarda, ŞTB yöntemi ile PMN-PT seramiklerin sinterleme sıcaklığında 1 dakika bile bekletildiğinde %69 oranında doku oluşumuna ulaşıldığı rapor edilmiştir [Yan et al., 2011].

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde ise, artan sinterleme süresi doku oluşumunun artmasına ve yapıya ilave PbO eklenmesine rağmen uzun süreli sinterleme koşullarında Pb'nin yapıdan uzaklaşması kompanse edilemediği sonucuna

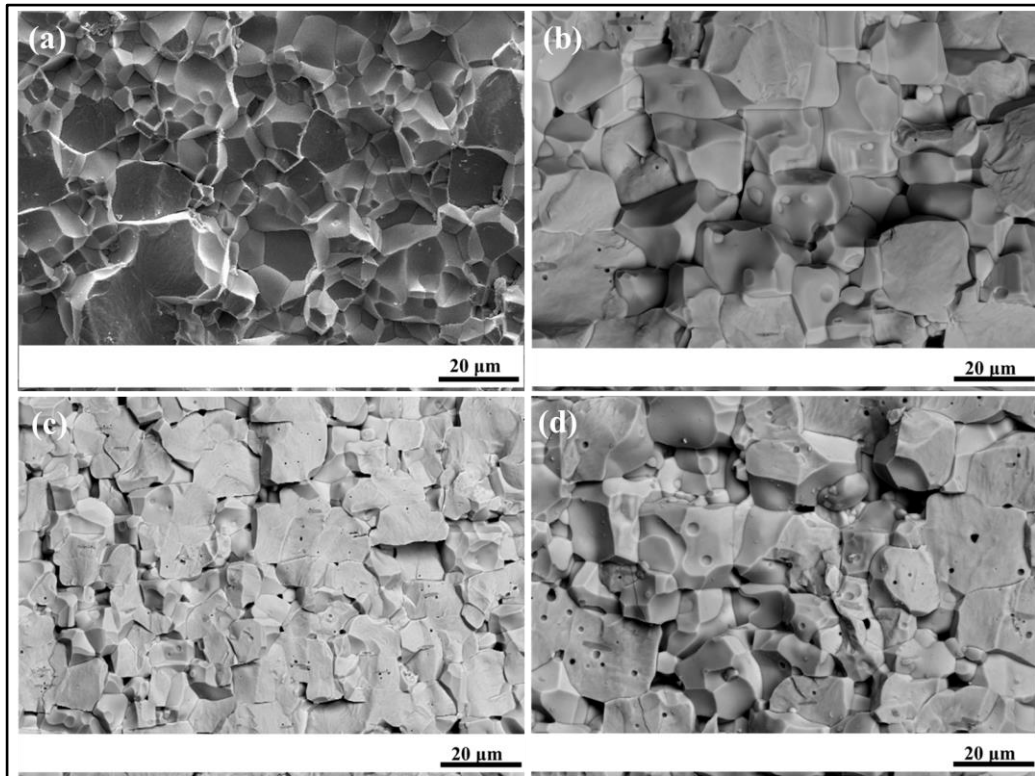
varılmıştır. Sinterleme esnasında arttırılan sinterleme süresinde taneler büyürken belirli bir optimum değere ulaşmasından sonra daha da arttırılan sinterleme süresinde ise, taneler birbirine temas edip yönlenmenin bozulmasına neden olabilmektedir [Dursun, 2017]. Ayrıca, PMN-PT sistemi anormal tane büyümesine oldukça yatkın bir sistem olması bakımında bu tez çalışılmasında daha düşük sinterleme süreleri tercih edilmiştir.



Şekil 4.22: Farklı oranlarda BT şablon içeren dokulu PMN-PT seramiklerin a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat süre ile sinterlenen, d) 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 ve % 3 BT şablon içeren dokulu tek şeritlerin sinterleme sonrası X-ışını kırınım deseni.

Şekil 4.23'te a) taneleri rastgele yönlenmiş 2 saat süre ile sinterlenen, hacimce %1 BT içeren 1150°C'de b) 2 saat, c) 6 saat ve d) 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerin kırık yüzeylerinden doğrudan alınan SEM görüntülerine yer verilmiştir. Daha önceki bölümde açıklandığı gibi oksijen atmosferinde sinterleme yapıda sinterleme esnasında oluşabilecek oksijen boşluklarının kompanse edilmesi bakımından önemlidir. Şekil 4.23a)'da SEM görüntüsü gösterilen katkısız PMN-PT seramiğin gözeneklerin az olup 10-20 μm boyutunda tanelerin varlığı gözlenmiştir. Bu

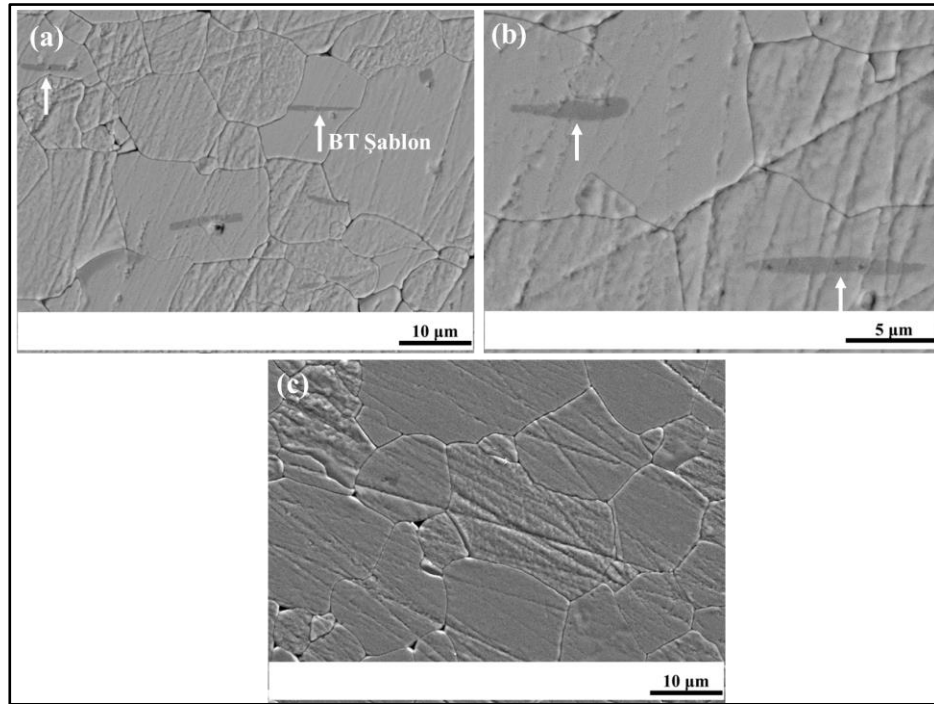
nedenle daha uzun süreli sinterleme koşulları denense bile yapısal ve elektriksel özellikleri olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Şekil 4.23b)'de ise 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT'ye bakıldığında BT şablonların bulunduğu bölgelerde daha küçük gözeneklerin var olduğu gözlenmiştir. Artan sinterleme süresi (Bknz 4.23b), 4.23c)) ile hem tane boyutunda (15-20µm) artış gözlenirken hem de yapıdan daha önce de bahsedildiği gibi PbO'nun uzaklaştığı görülmekte olup, bu gözeneklerin artan sinterleme süresi ile arttığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar incelendiğinde, 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenmesi ile dokulu PMN-PT seramiklerin yapısal ve elektriksel özelliklerinin düzenlendiği görülmektedir.



Şekil 4.23: PMN-PT seramiklerin a) taneleri rastgele yönlenmiş 1150°C'de 2 saat, hacimce %1 BT içeren b) 2 saat, c) 6 saat, d) 10 saat süre ile sinterlenme koşullarına bağlı olarak SEM görüntüleri.

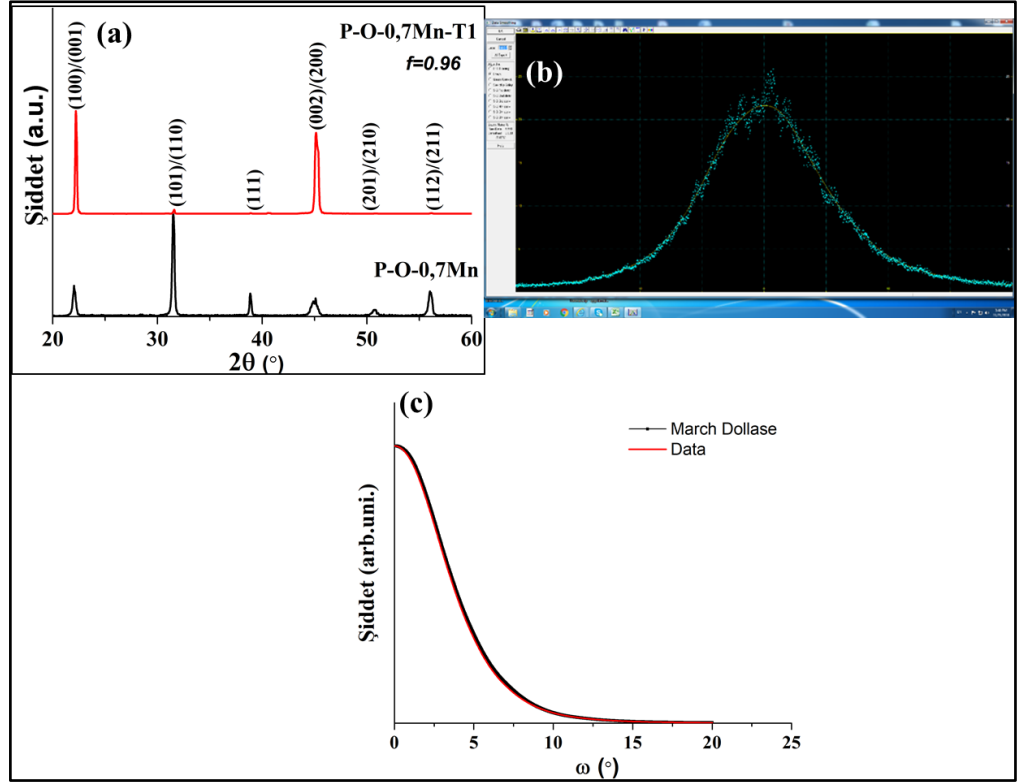
Şekil 4.24'te hacimce %1 BT içeren 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerin 980°C sıcaklığında 30 dk süre ile ısıtılma sonrası kesit (Şekil 4.24a, b)) ve yüzey (Şekil 4.24c)) alınan BSE-SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şablon parçacıkları faz farkından dolayı daha açık renkte görülmekte ve PMN-PT matris içerisinde şerit döküm yönüne doğru hizalanmıştır. Bu örneklerin tane boyutuna

bakıldığında, yaklaşık olarak 10 μm olarak belirlenmiştir. Hem yüzeyden hem de kesitten alınan mikroyapı görüntüleri yoğun seramiğe işaret etmektedir. Diğer çalışmalar ile kıyaslandığında yüksek doku oranı ile yüksek elektriksel özellikler rapor edilen çalışmalardan farkı, bu tez çalışmasında kullanılan şablon parçacıkların farkı belirgin olarak daha kalın şablonların kullanılmasıdır. Şablon parçacıkların kalınlığı 1-1,3 μm kalınlıklarında ölçülmüş olup, şablonların kalınlığı yönlenebilir. Ayrıca, tane boyutu ve şablon oranı, doku derecesi ve elektriksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. BT şablon parçacıkları yüksek sıcaklıktan sonra bozulmadan kaldığı için çok sınırlı sayıda difüzyon ile tavlama işlemi, matris ve şablon parçacıklarının karışımı ile dokulu seramiğin mikroyapısı, yüksek dielektrik ve elektromekaniksel özelliklere sahip bir matris içine gömülmüş düşük dielektrik ve elektromekaniksel özelliklere sahip şablon parçacıklarından oluşan bir kompozit olarak düşünülebilir. Literatürde, şablon içeriğinin kritik bir orandan sonra özelliklerin azalmaya başladığı bildirilmiştir. Mevcut tez çalışmasında, %1 BT'nin daha yüksek elektromekanik özelliklere sahip olduğu ve yüksek BT şablon içeriğinde daha düşük özellikler sergilemesinin bir başka nedenidir [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b].



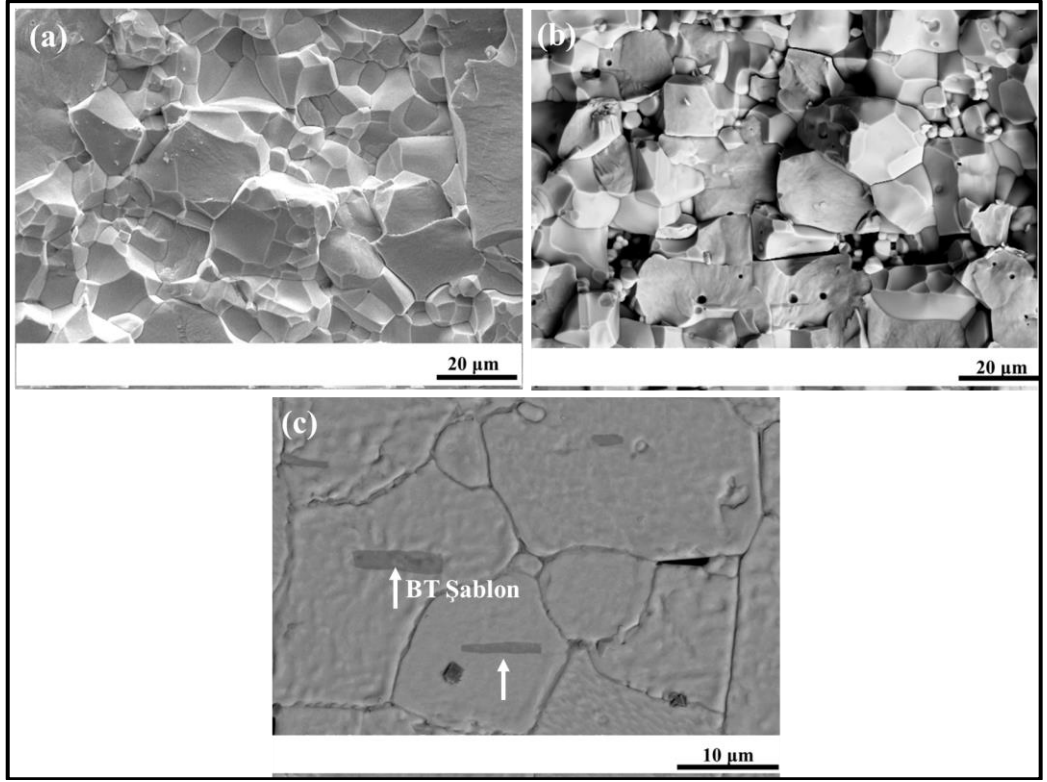
Şekil 4.24: 1150 °C sıcaklığında 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 BT şablon içeren dokulu PMN-PT seramiklerin ısıtılma sonrası a) kesit, b) kesit ve yüzeyine ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.25a) şerit döküm yöntemi ile üretilen dokusuz %0,7 Mn katkılı ve hacimce %1 BT içeren %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT sistemine ait X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırmalı gösterimine, b) dokusuz ve dokulu PMN-PT seramiklerin (002)/(200) piklerine ait fit edilmiş rocking curve analizine ve c) March Dollase denklemi ile kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. BT kullanımı ve uygun sinterleme sıcaklığının seçimi ile ŞTB işlemi için Şekil 4.25a)'ten görüldüğü gibi $\langle 001 \rangle$ yönünde yönelme meydana gelerek, doku oranı (f) $\sim 0,96$ olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda sinterlenen katkısız hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramikler ile kıyaslama yapıldığında, Mn katkısı ile doku oranı belirgin artmıştır. Yönelme dağılımının doğru olarak değerlendirilmesi için rocking curve analizi tekniğinde geniş bir ω -taraması yapılmaktadır. $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanıldığında %0,7 Mn katkılı PMN-PT'nin (002) piklerinin tepe noktası $2\theta = 45,180^\circ$ 'ye karşılık gelmektedir. Sonuç olarak, çalışmamızda kullanılan tipteki bir XRD cihazında x değeri, $\pm 20^\circ$ ile sınırlıdır. Buna ek olarak, bu analizin doğru olarak yapılmasında örneklerin büyüklüğünün önemli bir parametre olduğu ve genellikle örneklerin alanının $\sim 1 \text{ cm}^2$ olduğu bildirilmiştir. Bu analiz için proje kapsamında hazırlanan örneklerin yüzey alanları ise yaklaşık olarak $\sim 1,4 \text{ cm}^2$ olup, bu analiz hakkında sonuç verebilecek büyüklüktedir. March-Dollase eşitliğinden veriler ile uyumlu $R^2 \sim 0,99$ değerinden tabloda belirlenen şekilde hesaplanmıştır. Bununla birlikte Tablo'da sunulan sonuçlardan, yüksek oranda $\langle 001 \rangle$ dokulu PMN-PT seramiklerin, Lotgering faktörü, $f(001)$, 0,94'e ulaşırken, oriyantasyon derecesi $r \sim 0,245$ 'e ulaşmaktadır. SEM gözlemlerinden değerlendirilen, beklenen doku ve r değerlerinden benzer sapmalar, benzer çalışmalarda da gözlemlenmiştir ve aynı zamanda pik pozisyonuna bağlı olarak x -taramasının açisal sınırlamasından kaynakladığı konusunda görüşlere varılmıştır [Alkoy and Dursun, 2012].



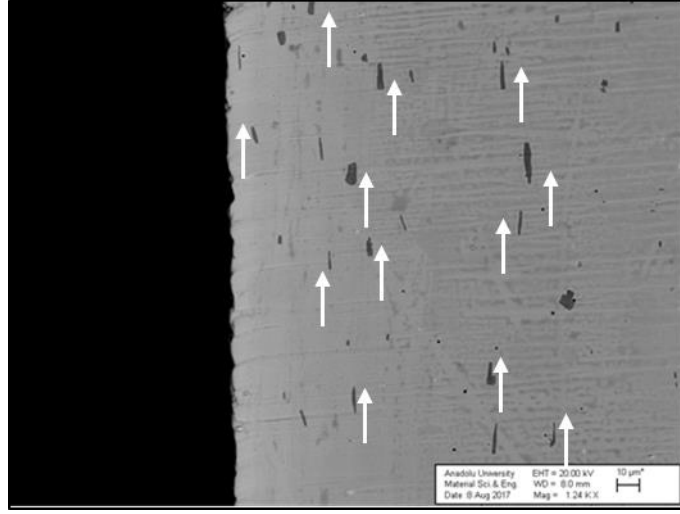
Şekil 4.25: 1150°C’de 2 saat süre ile oksijen ortamında sinterlenen %0,7 mol Mn katkılı dokusuz ve hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin a) XRD grafikleri, b) PeakFit programında düzenlenen rocking curve analizi, c) rocking curve analizi. (siyah çizgi March-Dollase denkleminde fit edilmiş durumu ifade etmektedir)

Şekil 4.26 a) dokusuz %0,7 mol Mn katkılı ve b) hacimce %1 BT içeren %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kırık kesit yüzeylerinden doğrudan alınan ve c) dokulu %0,7 mol Mn katkılı seramiğin kırık yüzeyine ait ısıtılma işlemi sonrası SEM görüntülerine yer verilmiştir. %0,7 mol Mn katkısı ile tane boyutunda belirgin olarak artış gözlenirken 20 µm aşan oldukça büyük tane boyutlarına rastlanmaktadır. Ayrıca Bölüm 4.3.1’de detaylı olarak açıklandığı gibi bu tane büyümesinde oksijen atmosferinde sinterlemenin etkisi büyüktür.



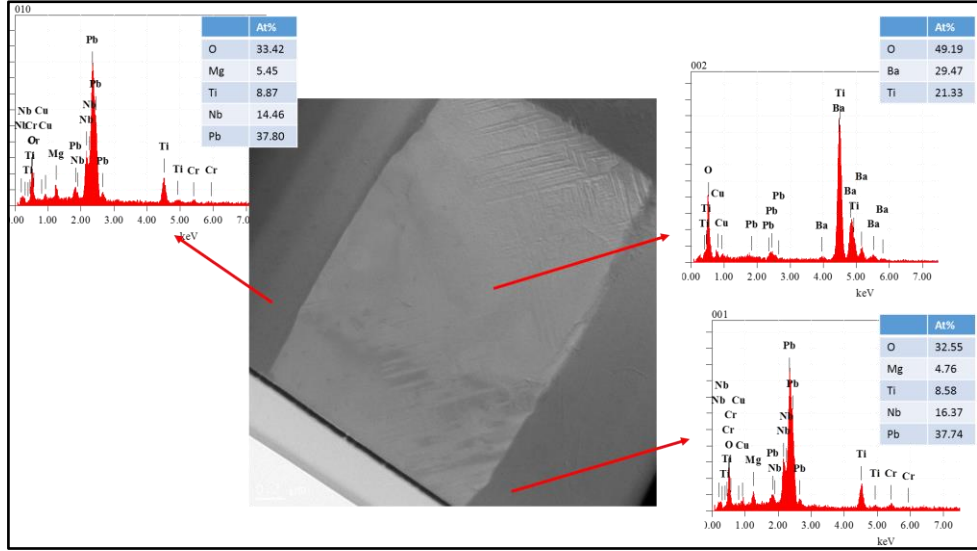
Şekil 4.26: 1150°C sıcaklığında 2 saat süre ile sinterlenen a) taneleri rastgele yönelen, hacimce %1 BT şablon içeren %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiklerin b) doğrudan kesit, c) ısıtılma sonrası mikroyapı görüntüleri.

Şekil 4.27’de 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen %1 BT içeren %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin kesitten alınan mikroyapı içerisindeki dağılımı için SEM-BSE (taramalı elektron mikroskop-geri yansıyan elektron) görüntüsüne yer verilmiştir. Bu şekilden de açıkça anlaşılabileceği gibi, bazı şablon parçacıkları döküm doğrultusu yönüne paralelken bazıları ise belirli bir açıya sahiptir ve oriyantasyon oranı $f=1$ olan mükemmel yönelmiş bir seramik gözönünde bulundurulduğunda, bu değerden meydana gelen sapmalar yönelmeyen tanelere işaret etmektedir. SEM analizinden önce, numunenin kırık kesiti parlatıcı kullanılarak iyon demeti parlatma ile hazırlanmıştır. PMN-PT ve BT fazları arasındaki oriyantasyon ilişkisini incelemek için TEM analizi yapılmıştır. TEM lamella, şablon ve matris fazı arasındaki kesişim bölgesinden odaklanmış iyon demeti (FIB) kullanılarak hazırlanmıştır.



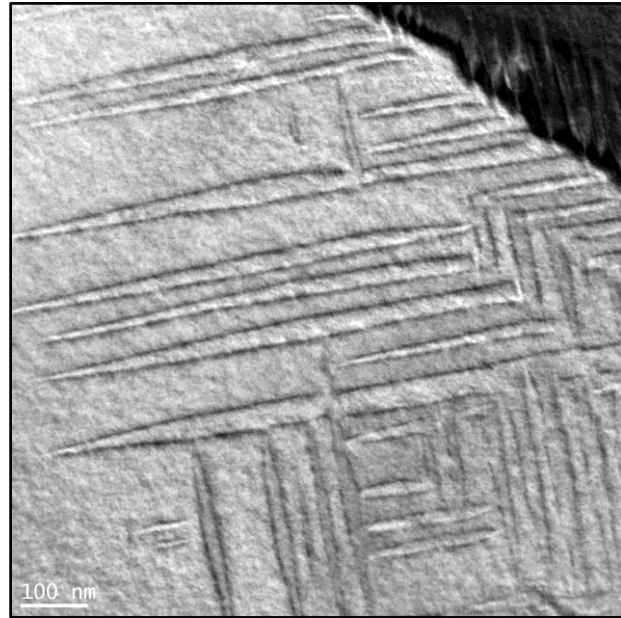
Şekil 4.27:Hacimce % 1 içeren BT içeren % 0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiğin genel görünümünü gösteren SEM-BSE görüntüsü.

Şekil 4.28’de FIB (odaklanmış iyon demeti) lamelinin TEM-BF düşük büyütme görüntüsünü, bu şekilde merkezde bulunan BaTiO_3 şablonunda göstermektedir ve PMN-PT ile çerçevelenmiştir. Bu şekil aynı zamanda üç farklı bölge/parçacıktan alınan EDX spektrumlarını ve atomik % cinsinden inceleme sonuçlarını göstermektedir. BT şablonundan alınan EDX analizine bakıldığında herhangi bir ikincil faz içermeden Bi, Ti ve O atomlarından oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.20’deki BT şablonlardan yıkama sonrası alınan EDX analizi incelendiğinde Ba miktarı bu sonuç ile benzerken (at.% 27,16), matris tozunda da bulunan Ti ve O miktarlarının farklılık gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, şablon parçacık içermeyen doğrudan matrisin her iki bölgesinden alınan EDX analizinin atomik % dağılım sonuçları birbirine oldukça yakın olup, homojen bir yapının olduğu açıktır.

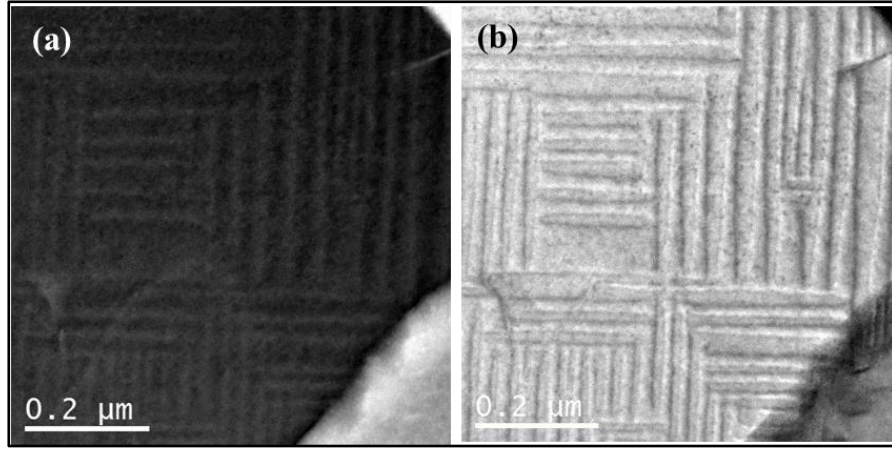


Şekil 4.28: FIB lamelinin TEM-BF görüntüsü ve ilgili EDX spektrumları ve inceleme sonuçları.

Şekil 4.29'da TEM-BF görüntüsüne yer verilirken, Şekil 4.30'da BaTiO_3 şablon parçacığında mevcut olan lamellar alanların a) STEM-HAADF ve b) BF görüntülerini göstermektedir.

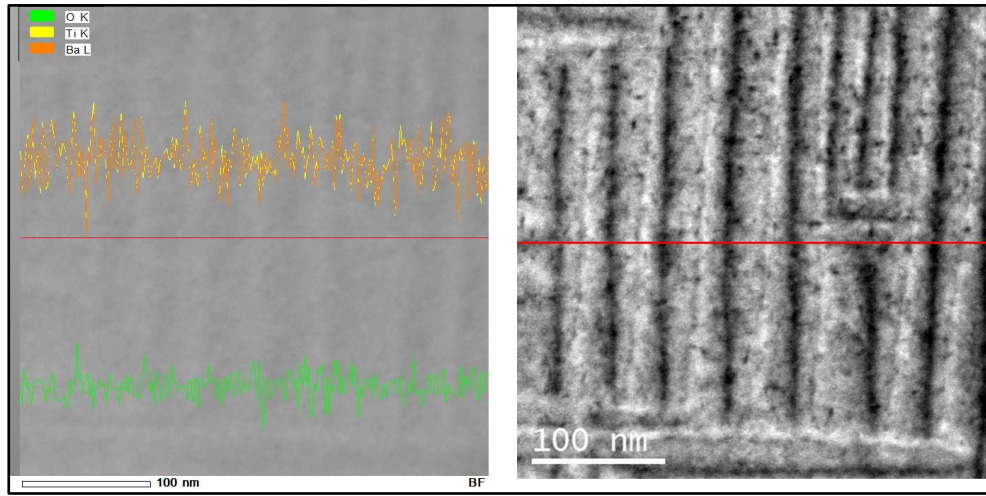


Şekil 4.29: TEM-BF görüntüsü.



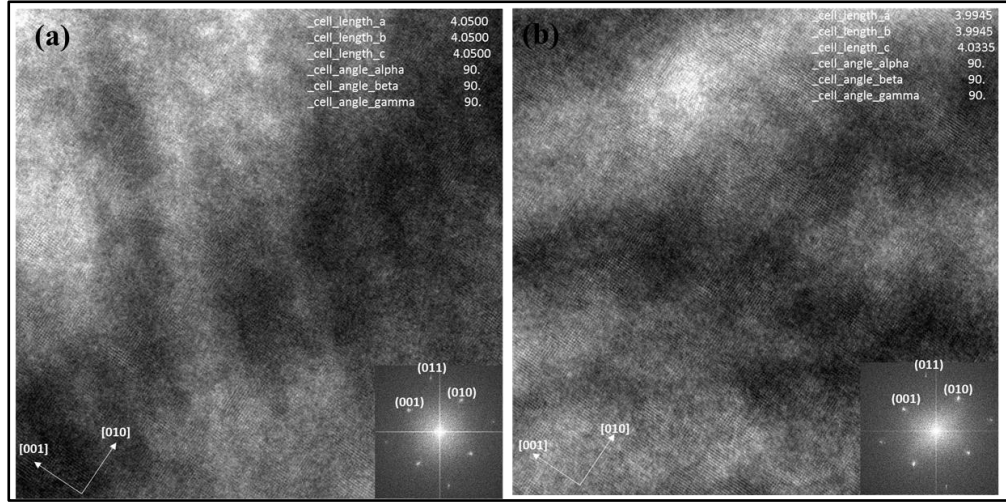
Şekil 4.30: BT şablon parçacıklarının, a) STEM-HAADF ve b) STEM-BF görüntüsü.

Şekil 4.31’de BT şablon alanlarından alınan EDX çizgi tarama analizi sonuçlarını gösterilmekte olup ve bu sonuca göre, domainlerin kimyasal bileşiminin homojen olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.31: a) BT şablonunda EDX çizgi tarama analizi ile ilgili resim ve b) bu bölgenin STEM-BF görüntüsü.

Şekil 4.32’de PMN-PT matrisi ve BaTiO₃ komşu şablon parçacıklarının daha yüksek büyütme TEM görüntüsüne yer verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde komşu parçacıkların da aynı yönde hizalandığı görülmektedir.

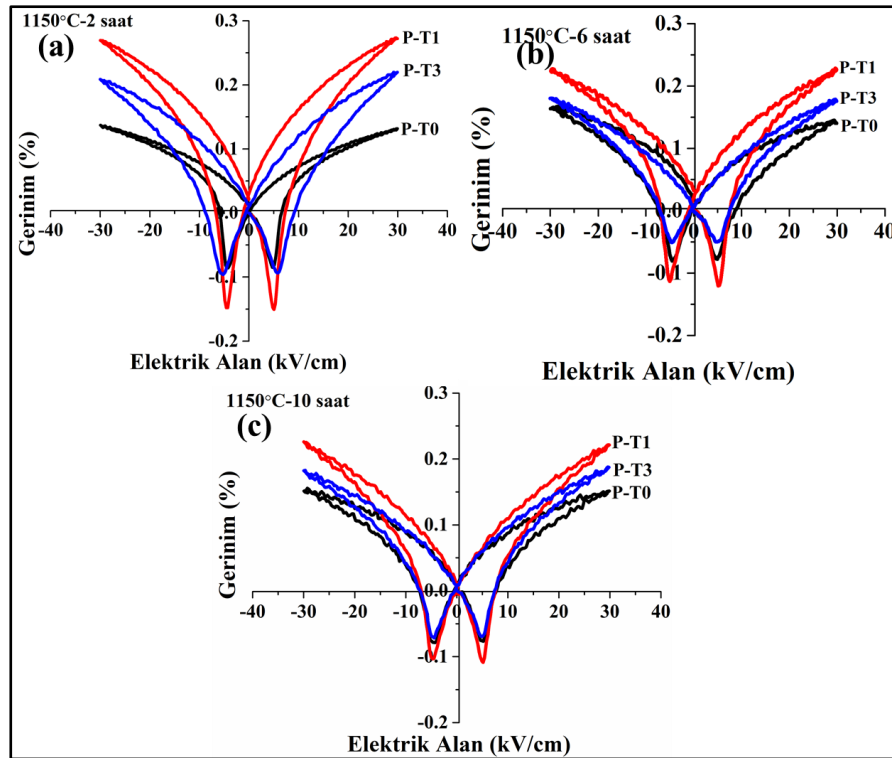


Şekil 4.32: Daha yüksek büyütmeli a) PMN-PT, b) BT şablonlarının TEM-BF görüntüleri.

4.5. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekaniksel Özellikleri

Yönlenme dereceleri ile elektriksel özellikler arasında bir ilişki bulunmasına rağmen, yüksek dereceli yönlenmelerde elektriksel özellikler birbirine oldukça yakın sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Şekil 4.33’ te hacimce farklı oranlarda BT şablon eklenerek doku özelliği kazandırılan 1150°C’de 2 saat, 6 saat ve 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerin bipolar gerinim eğrilerinin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 BT içeren örneklerde yaklaşık olarak taneleri rastgele yönlenmiş seramğin iki katı seviyesine ($\sim 0,26$) ulaşılırken, daha 6 saat ve 10 saat süre ile sinterlenen örneklerde ise $\sim 0,21$ gerinim değerleri gözlenmektedir. Ayrıca, hacimce farklı oranlara (%1, %3) BT kullanılarak doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerde artan BT oranına bağlı olarak % gerinim seviyelerinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Artan BT oranıyla bu düşüş, BT’den kaynaklanan kenetleme etkisi (clamping) nedeniyle domain hareketinin zorlaşmasına işaret etmektedir. Ayrıca, bu sıkıştırma etkisi P_r ’de etkili olup, artan hacimce şablon miktarı ile bu değerlerin düştüğü belirlenmiştir. Sıkıştırma etkisi, PMN-PT matris taneleri ile BT şablon parçacıkları arasındaki kafes uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. d_{33} ve gerinim gibi elektromekaniksel özellikleri etkileyen ekstra gerilmeler meydana gelmiştir. Gerilme (kenetlenme) etkisi, aynı zamanda rombohedral yapıdan tetragonal yapıya bir faz

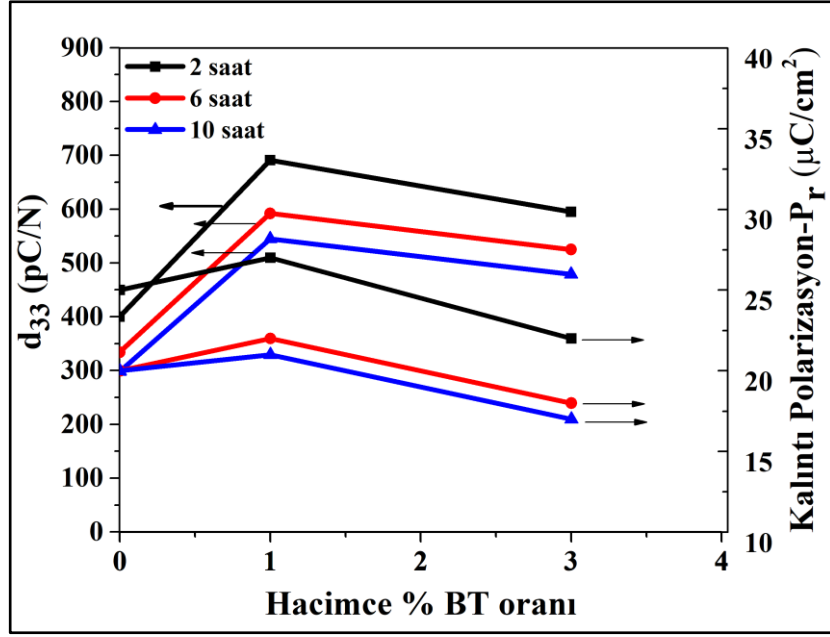
kaymasına yol açabilir. PMN-PT sistemi normalde oda sıcaklığında rombohedral yapıda bulunmaktadır. [001] yönünde yönlendirilen rombohedral ferroelektrik kompozisyondaki elektromekaniksel özellikler [111] yönünde yönlendirilme ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir değer sergileyecektir. Bununla birlikte, MFS faz sınırına ulaşıp tetragonal bölgeye gelindiğinde, özellikler büyük ölçüde azalmaktadır. Bu tez çalışmasında, cihaz uygulamasında kullanılmak üzere seçilmiş olan PMN-PT sistemi MFS'nin rombohedral tarafında olup, [001] yönünde yönlendirilir, dolayısıyla yüksek elektromekaniksel özellikler sergilemesi beklenir. BT şablon içeriğinin %3 veya %5 olduğu durumda, artan BT hacmi ile dokulu taneler ve BT şablonları arasındaki arayüzeylerden kaynaklanan gerilmeler altında, arttırılmış bir sıkışma etkisi yaratacaktır. Tetragonal yapıdaki BT şablon parçacıkları ve dolayısıyla şablonlardan kaynaklanan sıkıştırma etkisi, rombohedral fazdan tetragonal faza bir kaymaya neden olabilir, artan şablon parçacık miktarı ile elektromekaniksel özelliklerin azalması böylece açıklanabilir [Park and Shrout, 1997].



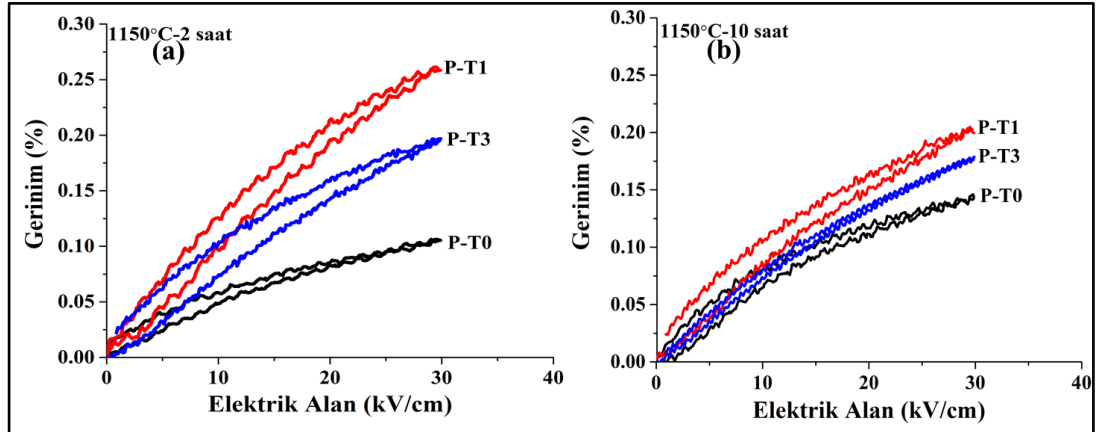
Şekil 4.33: Şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat süre ile sinterlenen taneleri rastgele yönlenmiş, hacimce %1 ve %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin bipolar gerinim eğrileri.

Şekil 4.34'te sinterleme süresine ve hacimce % BT miktarına bağlı olarak P_r ve d_{33} değerlerinin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan BT oranı ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve piezoelektrik yük kat sayılarının (d_{33}) azaldığı görülmektedir. Hacimce % 1BT içeren dokulu PMN-PT sistemi 10 saat süre ile sinterlendiğinde piezoelektrik yük kat sayısı 545 pC/N olurken, 2 saat süre ile sinterlemede ise 690-700 pC/N seviyelerine ulaştığı gözlenmektedir. Arttırılan sinterleme süresinde daha önce de belirtildiği gibi artan sinterleme süresi ile kurşun kaybı artmış ve böylece elektriksel ve elektromekaniksel özellikler düşüş göstermiştir. Literatür çalışmalarına bakıldığında, hacimce %5 BT içeren Lotgering faktörü $\sim 0,96$ olarak belirlenen faktörü PMN-PT seramiklerin 525 pC/N ve 630 pC/N gibi farklı sonuçlara ulaşılmıştır [Richter et al., 2008], [Sabolsky et al., 2001]. Yan vd. 2013 çalışmasında hacimce % 1BT kullanılarak, Lotgering faktörü $> 0,95$ olan PMN-PT sisteminde d_{33} değeri yaklaşık olarak 1000 pC/N olarak belirlenmiştir [Yan et al., 2012]. Hacimce %3 BT kullanılarak dokulu olarak $\langle 001 \rangle$ yönünde $f \sim 0,94$ oranında dokulu PMN-PT'nin piezoelektrik yük katsayısı ise ~ 520 pC/N olarak belirlenmiştir. Literatür sonuçları da incelediğine göre, d_{33} değerleri template miktarına, sinterleme koşullarına göre geniş bir aralık gergilerken, bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ise ortalama seviyelerde kalmaktadır. ŞTB aşamasında özelliklerdeki farklılıkların nedenleri BT şablonlarının morfoloji ve en/boy oranlarında gözlenen farklılıklar ve PMN-PT matris tozunun tane boyutu bunların tümünü etkileyen parametreler olarak karşımıza çıkar.

Şekil 4.35'de hacimce farklı oranlarda BT şablon eklenerek doku özelliği kazandırılan 1150°C 'de 2 saat ve 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerin unipolar gerinim eğrilerinin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Her iki farklı sıcaklıktaki sinterleme koşulunda da hacimce %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklere oranla hacimce % 1BT içeren dokulu PMN-PT sisteminin daha yüksek unipolar gerinim değerlerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.34: Şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde 2, 6 ve 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerinin hacimce % BT oranına göre değişen kalıntı polarizasyon (P_r) ve piezoelektrik yük kat sayıları (d_{33}).



Şekil 4.35: Şerit döküm yöntemi ile üretilen oksijen atmosferinde a) 2 saat, b) 10 saat süre ile sinterlenen hacimce %1 ve %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin unipolar gerinim eğrileri.

Tablo 4.3'te oksijen atmosferinde 1150°C'de 2 saat ve 10 saat süresince oksijen atmosferinde sinterlenen taneleri rastgele yönlenmiş şablon içermeyen ve hacimce %1 ve % 3BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin % maksimum unipolar ve d_{33}^* yüksek alan yük katsayısı ve % histerisiz değerlerinin kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen hacimce %

1BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin daha üstün özellikler sergilediği görülmektedir.

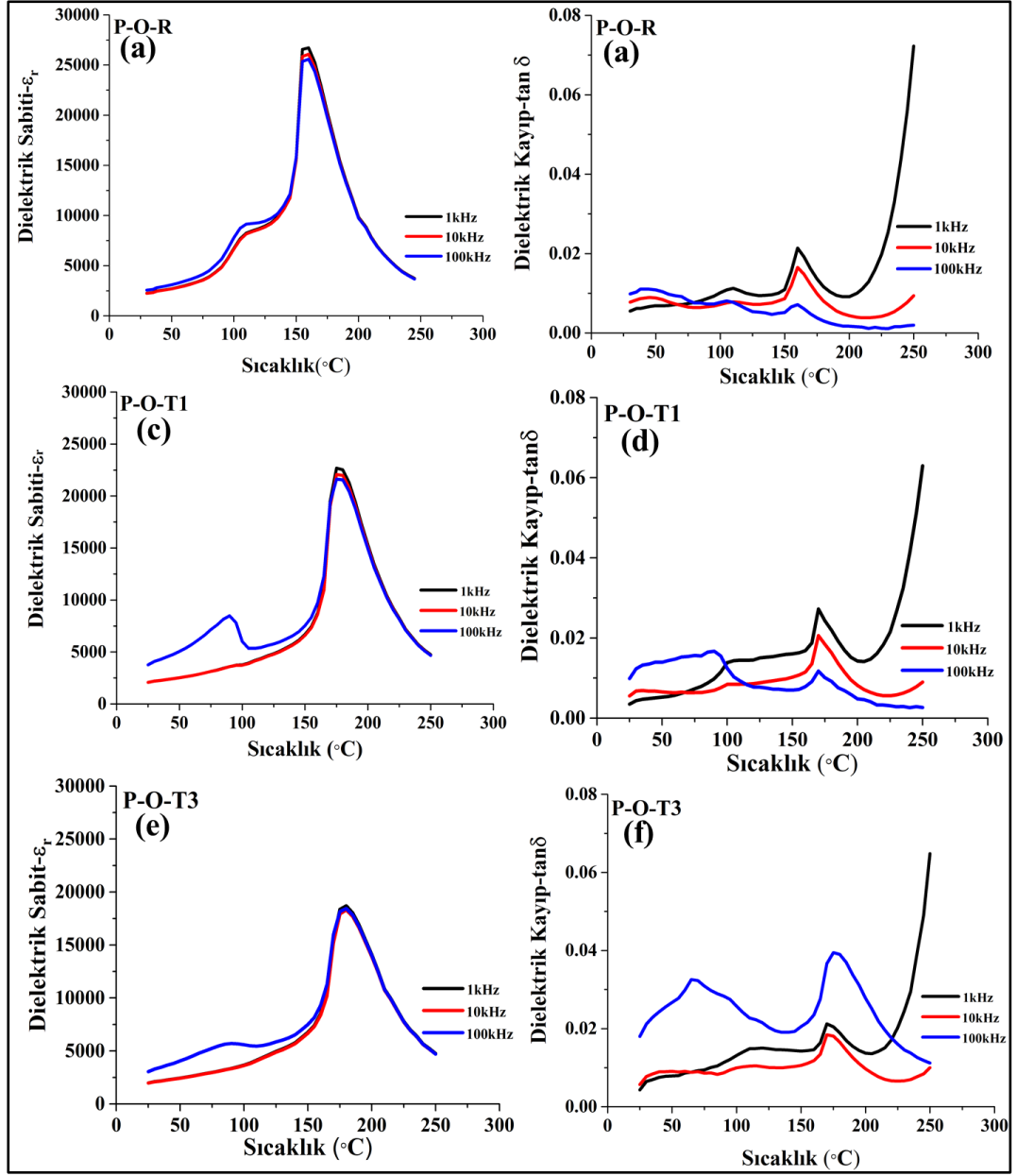
Tablo 4.3: 1150°C’de 2 saat ve 10 saat süresince oksijen atmosferinde sinterlenen BT şablon içermeyen ve hacimce %1 ve % 3BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin kutuplama sonrası % maksimum unipolar ve d_{33}^* yüksek alan yük katsayısı ve % histerisiz değerleri.

Kompozisyon	Sinterleme süresi	% Hacim BT oranı	% Histerisiz	d_{33}^* (pm/V)	Smak (%)
Oksijen Atm (1150°C-2 saat)					
P-O-R0	2 saat	-	9	364	0,12
P-O-T1	2 saat	1	10,1	865	0,26
P-O-T3	2 saat	3	4,4	667	0,2
Oksijen Atm (1150°C-10 saat)					
P-O-R0	10 saat	-	9	466	0,14
P-O-T1	10 saat	1	10,3	685	0,18
P-O-T3	10 saat	3	4	590	0,203

Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ölçümleri sadece sinterleme koşulları için optimum şartlar olarak belirlenen 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen seramikler için alınmıştır. 30 kV/cm elektrik alan altında kutuplanan dokusuz ve dokulu PMN-PT sistemleri için sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri 1kHz, 10kHz ve 100kHz frekanslarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Şekil 4.36’da a) dokusuz, hacimce c) %1 BT ve e) %3 BT kullanılarak doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ölçümlerine yer verilmiştir. PMN-PT sisteminin ikili faz diyagramında, düşük sıcaklıklarda rombohedral FE’den- tetragonal FE fazına bir geçişin olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasında, kutuplu şerit döküm ile hazırlanan dokusuz PMN-PT seramikler için faz geçiş sıcaklığı (T_{R-T}) ~120°C olarak ölçülürken, diğer bir faz dönüşümü, tetragonal ferroelektrik fazdan kübik paraelektrik faza dönüşüm gerçekleşmiş ve Curie sıcaklığı- T_c sıcaklığı 170°C olarak ölçülmüştür. 10 kHz frekanstaki maksimum dielektrik sabiti ise, (ϵ_r) ~26 260 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki molce excess %1 PbO içeren çalışmalar ile karşılaştırılabilir [Kwon et al., 2005]. PMN-PT’nin yapısındaki T_{R-T} ve T_{max} piklerinin PbO miktarı arttıkça kaydığı rapor edilmiştir. PbO eklenmesi, düşük dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve ayrıca yapıdaki nokta kusurları ile taneler arası fazların oluşmasına neden olur. Taneler arasında bu düzensizliklerin varlığı, gerilmelerin oluşmasına yol açmış ve tanelerin etrafındaki

uzay yüklerini stabilize edebilir, bu da ferroelektrik polarizasyonu kilitleyebilir ve böylece dipollerin normal sıcaklıktan daha yüksek olmasını sağlar [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b].

Şekil 4.36’de hacimce %1 şablon içeren PMN-PT seramiklerin 1kHz ve 10 kHz frekans değerinde ölçülen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümlerinde, ilk faz dönüşümü olan T_{R-T} faz dönüşümü, dokusuz PMN-PT seramiklerdeki gibi net olarak görülmemektedir. 1kHz ve 10kHz frekans değerlerindeki ölçümlerde 100°C çok zayıf bir eğim değişikliği gözlenmiştir. FE-FE faz geçişinin bastırılması BT şablon parçacıklarının sıkıştırma etkisine bağlanabilir. Bu etkiden kaynaklanan gerilmeler düşük sıcaklıktaki ilk FE fazını stabilize edebilir ve diğer FE fazına geçişi baskın hale getirebilir. BT şablon içeren dokulu PMN-PT’nin Curie sıcaklığı- $T_c \sim 180^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, mikroyapıda bulunan baryum titanatın, dokusuz PMN-PT ile kıyaslandığında T_c sıcaklığının üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Yan vd. (2013) çalışmasında da hacimce %5 BT ile doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerde ise herhangi bir işlem uygulanmayan rombohedral-tetragonal faz dönüşümü gözlenmezken, yorulma testi (fatigue) sonrası hem ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı 162°C’den 178°C değerine ötelenirken, hem de rombohedral-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığı belirgin hale gelmektedir. Yorulma testinden sonra 275°C sıcaklıkta 2 saat süre ile tavlama işlemi uygulanmasından sonra ise her iki faz geçiş sıcaklığı azalmış ancak ilk haline dönmemiştir. Oksijen boşluğu gibi kısmi yüklü kusurların kısmi olarak ortaya çıkması frekans dağılımını azaltır [Yan et al., 2013]. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde dokulu numunelerin dielektrik sabitinin maksimum değeri, dokusuz PMN-PT seramiklere oranla belirgin olarak azalma gözlenmiş ve maksimum ϵ_r değerinin 22 070 olarak belirlenmiştir. BT eklenmesiyle maksimum ϵ_r değerinin azalması, BT fazının karıştırılması veya Pb-boşluğu PMN-PT’de ikincil bir dielektrik faz olarak davranması ve dokulu örneklerde daha büyük tanelerin varlığına bağlanabilir. Tüm bu bulguları destekleyici bir sonuç olarak, BT içeriği hacimce %3 olduğunda T_c sıcaklığı 180°C olarak ölçülmesine rağmen, T_c sıcaklığında maksimum ϵ_r değeri 17 805 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, 1kHz, 10kHz frekanstaki ölçümlerde hacimce %3 BT içeren dokulu seramiklerde de %3 BT içeren örneklerde de T_{R-T} faz geçişine rastlanmamaktadır [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b].

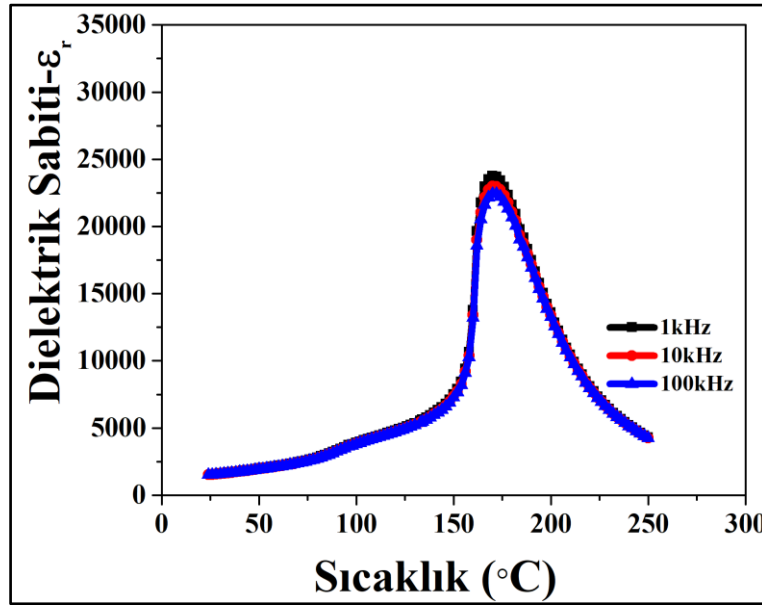


Şekil 4.36: a)-b) Dokusuz, hacimce c)-d) %1 BT ve e)-f) %3 BT kullanılarak doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçümleri.

Şekil 4.36 b)'de taneleri rastgele yönelmiş, hacimce d) %1 BT ve f) %3 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarında ait sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp ($\tan \delta$) kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Tüm örneklerde düşük frekanslarda artan sıcaklıkla birlikte artış gösteren $\tan \delta$ eğilimi görülmektedir. Ancak, dokusuz, hacimce %1 BT ve %3 BT içeren PMN-PT seramiklerin 10 kHz frekans değerindeki $\tan \delta$ grafikleri incelendiğinde oda sıcaklığında daha stabil bir davranış meydana gelirken, artan sıcaklık ile artma

eğiliminde olan $\tan \delta$, T_c sıcaklığı yakınında maksimum seviyeye ulaştıktan sonra tekrar azalma eğilimi göstermektedir.

Şekil 4.37’de hacimce % 1BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin kutuplama öncesi alınan sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümlerine yer verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi kutuplu numunelerdeki gibi T_{R-T} dönüşümü belirgin olarak gözlenmemektedir. Kutuplu numunelerde 100 kHz frekans değerindeki meydana gelen faz geçişi radyal moda karşılık gelen rezonans frekansından kaynaklanmaktadır. Dokulu seramiklerin rezonans frekansı (f_r) 122 kHz olarak ölçülmüş olup ve rezonans frekansına yakın frekans değerinde alınan sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümlerinde Şekil 4.36b) ve 4.36c)’deki etki gözlenmektedir.



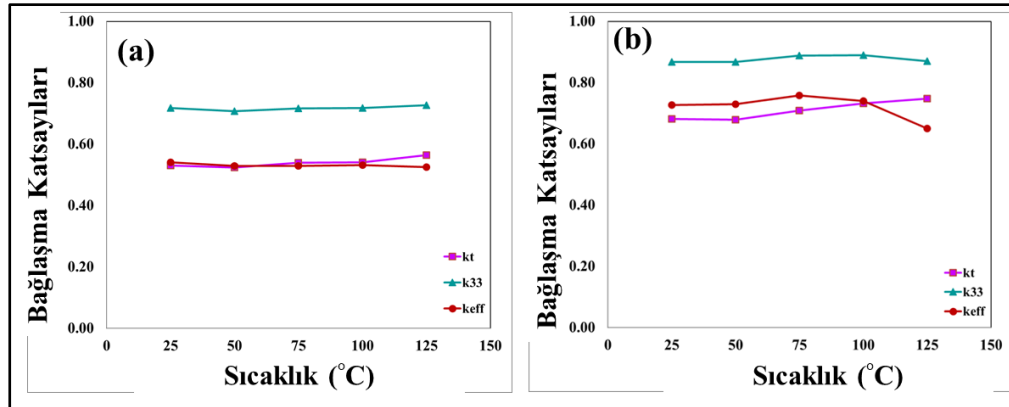
Şekil 4.37: Hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin kutuplama öncesi sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti davranışı.

Tablo 4.4’te diğer sinterleme koşullarına göre daha üstün özellikler sergileyen 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlen taneleri rastgele yönlenmiş, hacimce %1 ve %3 BT kullarak doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri detaylı olarak gösterilmektedir. Tablo 4.3’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde hacimce %3BT seramiklere oranla hacimce %1BT kullanılarak doku özelliği kazandırılan seramiklerin daha yüksek elektriksel ve elektromekaniksel özellikler sergilediği belirlenmiştir.

Tablo 4.4: Şerit döküm yöntemi ile üretilen 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen taneleri rastgele yönlenmiş ve hacimce %1, %3 BT içeren PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.

Kompozisyon	$\tan\delta$ (10kHz) %	ϵ_r (10kHz)	d_{33} (pC/N)	d^*_{33} (pm/V)	S (%) (30kV/cm)	Hst (%)	Q_m	k_p	T_C (°C)
Oksijen Atmosferinde Sinterleme (1150°C-2 saat)									
P-O-R	0,68	2188	405	364	0,11	9	63	0,65	175
P-O-T1	0,56	2068	690	865	0,26	10,1	144	0,81	175
P-O-T3	0,65	1913	595	667	0,2	4,4	106	0,76	180

Şekil 4.38’de a) taneleri rastgele yönlenmiş, b) hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak k_t , k_{33} ve k_{eff} gibi bağlaşma kat sayılarının değişimine yer verilmiştir. Şekil 4.38b) grafiğine bakıldığında doku oluşumun bağlaşma katsayılarına etkisi görülmekte ve yırca her iki sistemde de artan sıcaklığa bağlı olarak k_t haricindeki diğer kat sayılar azalma eğilimi göstermekte olup, 125°C sıcaklık değerinde daha belirgin olarak azalma gözlenmiştir

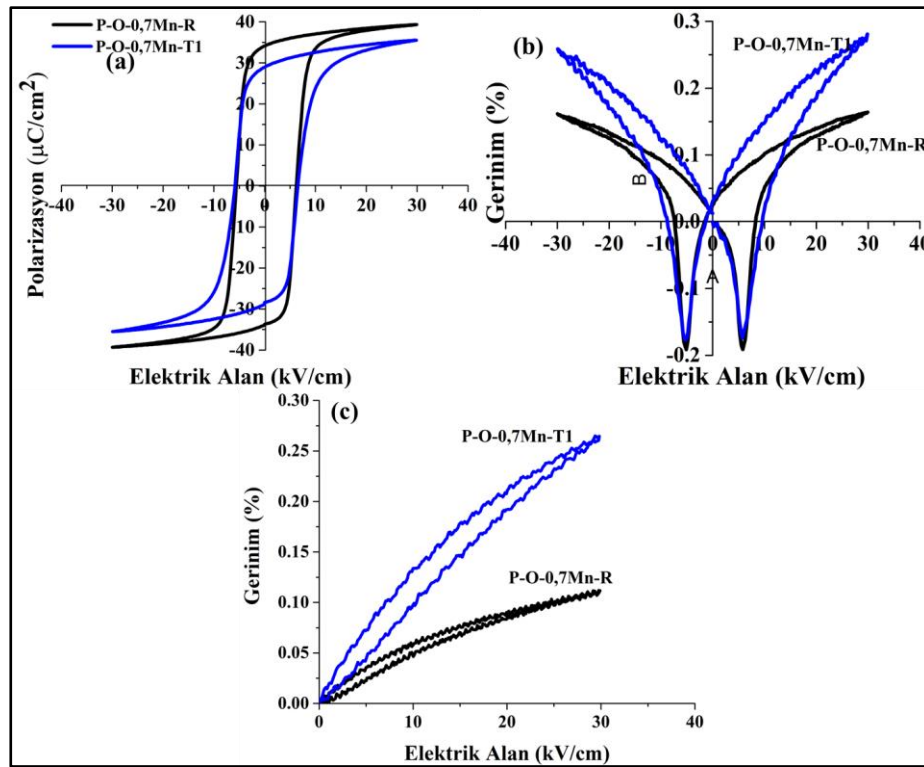


Şekil 4.38: 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenen a) taneleri rastgele yönlenmiş, b) hacimce %1BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı bağlaşma kat sayıları.

125°C sıcaklık değerinden sonra bu kat sayıların düşmesi artan sıcaklık ile T_c sıcaklığına yaklaştıkça piezoelektrik özelliklerin azaldığına işaret etmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkılarak hem taneleri rastgele yönlenmiş dokusuz hem de dokulu PMN-PT seramiklere kutuplama ve cihaz uygulamasında metal plakaya seramiklerin yapıştırma işleminde uygulanacak sıcaklık değerleri belirlenmiş ve 125°C’ye kadar bağlaşma kat sayıları sıcaklıktan bağımsız bir eğilim gösterdiği için

bu sıcaklık değeri aşılmadan 80°C’de yüzeye tam tutunma sağlayacak yapıştırıcı tercih edilmiştir.

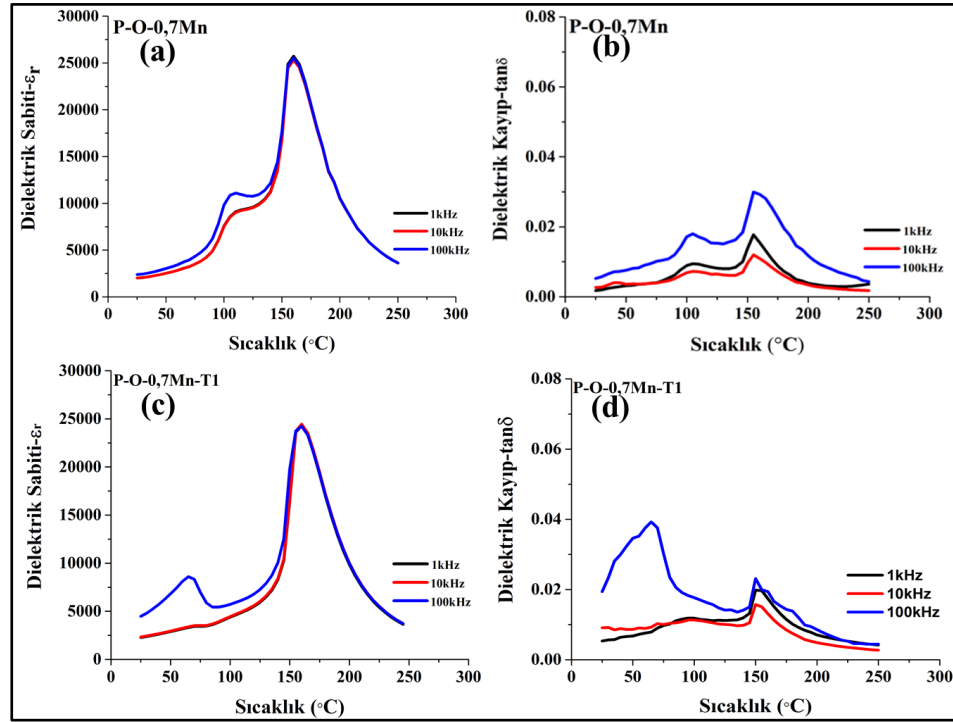
Şerit döküm yöntemi ile üretilen %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu PMN-PT seramiklerin, Şekil 4.39 a) P-E ve b) bipolar ve c) unipolar S-E eğrilerinin karşılaştırılması gösterilmektedir. Daha önce X-ışını kırım desenlerinden belirlenen yaklaşık olarak $f \sim 0,96$ doku oluşumunun elektriksel özellikler üzerinde etkileri belirgin olarak görülmektedir. Artan doku oranıyla hem bipolar hem de unipolar gerinim eğrileri yaklaşık olarak iki kat kadar artmıştır.



Şekil 4.39: Şerit döküm yöntemi ile üretilen %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu PMN-PT seramiklerin Şekil 4.35 a) P-E ve b) çift kutuplu ve c) unipolar S-E eğrilerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.40’da a) dokusuz, 0,7 Mn katkılı c) %1 BT içeren %0,7 Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiklerin 1kHz, 10kHz ve 100kHz frekans değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ölçümlerine yer verilmiştir. Taneleri rastgele yönlenmiş olan %0,7 Mn katkılı PMN-PT seramiklerde katkısız PMN-PT ile benzer rombohedral-tetragonal ve tetragonal-kübik faz olmak üzere benzer faz dönüşümleri gözlenmektedir. Ayrıca, tıpkı katkısız dokulu PMN-PT seramiklerde 1kHz ve 10kHz

frekanslarında ufak bir kambur şeklinde rombohedral-tetragonal faz geçişi, %0,7Mn katkılı, dokulu PMN-PT seramiklerde de gözlenmiştir.



Şekil 4.40: Şerit döküm ile hazırlanan %0,7 mol Mn katkılı, a) dokusuz, c) dokulu PMN-PT örneklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri ve b) dokusuz, d) dokulu dielektrik kayıpları.

%0,7 Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu PMN-PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp ölçümleri 1kHz, 10kHz ve 100kHz frekans değerlerinde Şekil 4.40b), d)' de gösterilmektedir. Her iki kompozisyon için artan sıcaklık ile dielektrik kayıp artarken maksimum değere ise T_c sıcaklığında ulaşarak, artan sıcaklık ile bu kez azalma eğilimine geçmiştir. %0,7Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş olan PMN-PT seramiklerde ise, hem dielektrik kayıp ölçümlerinden de rombohedral-tetragonal faz dönüşümü belirgin olarak görülmekte olup, bu faz geçiş noktasında da her bir frekans değerinde maksimum değere ulaşacak şekilde bir pik noktası gözlenmektedir. Tablo 4.5'de şerit döküm yöntemi ile üretilen %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu seramiklerin elektriksel ve eletromekaniksel özelliklerine yer verilmiştir. %0,7 mol Mn katkısı özellikleri geliştirilen PMN-PT sisteminin dokulu olarak üretildiğinde elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin daha da arttığı gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi EH uygulamalarında en önemli parametre olan d_{33}, g_{33} değeri hacimce % 1BT içeren dokulu seramiklerde 25999×10^{-12}

$15 \text{ m}^2/\text{N}$ olarak belirlenirken, %0,7 mol Mn katkılı hacimce %1BT ile doku özelliği kazandırılan PMN-PT seramiklerin $d_{33} \sim 31720 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ değerine ulaştığı görülmektedir.

Tablo 4.5: Şerit döküm yöntemi ile üretilen 1150°C 'de 2 saat süre ile sinterlenen %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.

Kompozisyon	$\tan\delta$ (10kHz) %	ϵ_r (10kHz)	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	S (%) (30kV/cm)	Hst (%)	Q_m	k_p	T_c ($^\circ\text{C}$)
Oksijen Atmosferinde Sinterleme (1150°C-2 saat)									
P-O-0,7Mn-R	0,27	2029	455	373	0,11	11,2	143	0,66	170
P-O-T1	1,94	2336	810	887	0,26	13,93	175	0,85	175

EH tasarımlarında piezoseramiklerden kaynaklanabilecek sorunların belirlenmesi ve ATILA Sonlu Elemanlar Analiz yöntemi ile tasarımların yapılabilmesi için katkısız, %0,7 Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve hacimce %1BT içeren dokulu PMN-PT standart elektromekaniksel matris özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. IEEE standartlarında belirtilen boyutlarda hazırlanan örneklerden empedans ve faz açısının frekansa bağlı olarak alınan ölçümler kullanılarak belirlenmiştir. Dokulu PMN-PT seramikler için elektromekaniksel özellikler kutuplu ferroelektrik seramikler için ∞m Curie simetri grubu kullanılarak hesaplanmıştır. Şerit döküm yöntemi ile üretilen katkısız ve %0,7 mol Mn katkılı ve dokulu PMN-PT seramiklerin elastik esneklik katsayıları (s_{ij}), piezoelektrik katsayıları (d_{ij}), dielektrik sabitlerine (ϵ_{ij}) Tablo 4.6'da yer verilmiştir. ϵ_{11} ve ϵ_{33} katsayıları taneleri rastgele yönlenmiş, dokulu ve %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramikler için dielektrik olarak yönden bağımsızdır. Elektromekaniksel özellikler ise Mn katkısı ve doku oluşumu ile belirgin olarak artmıştır. Esneklik katsayıları kutuplama doğrultusunda s_{33} katkısız ve %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerde doku oluşumu ile artmıştır. Taneleri rastgele yönlenmiş olan PMN-PT sisteminde s_{33} katsayısı $16,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ olarak belirlenirken, doku oluşumu ile $39,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ değerine ulaşılmıştır.

Tablo 4.6: Dokusuz, %0,7 mol Mn katkılı ve Dokulu PMN-PT seramiklerin IEEE standartlarına göre hazırlanan elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.

Özellikler	Katkısız		% 0.7 mol Mn-Katkılı	
	P-O-R	P-O-T1	P-O-Mn-R	P-O-Mn-T1
P (kg/m ³)	8060	8020	8170	8050
k_p	0,65	0,81	0,66	0,85
k_t	0,48	0,61	0,54	0,60
k_{31}	0,38	0,45	0,42	0,47
k_{33}	0,75	0,89	0,78	0,91
k_{15}	0,50	0,54	0,49	0,44
d_{31} (pC/N)	-160	-217	-178	-255
d_{15} (pC/N)	371	370	283	311
d_{33} (pC/N)	400	690	455	816
S_{11}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	10,4	15,1	10,2	14,0
S_{12}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	-3,4	-5,9	-2,9	-5,4
S_{13}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	-5,6	-11,4	-5,5	-10,3
S_{33}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	16,5	39,3	16,7	38,3
S_{44}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	30,2	31,8	27,4	25,4
S_{66}^E (x10 ⁻¹²) m ² /N	27,4	41,9	26,4	38,9
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	2764	2373	2084	2448
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1kHz)	2248	1866	2015	2413
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (10kHz)	2188	2072	2029	2336
Q_m	63	144	143	175
$\tan \delta$ % (10kHz)	0,7	0,6	0,3	0,9

4.5.1. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen PMN-PT Seramiklerin Empedans Spektroskopisi ve İletkenlik Analizleri

Ferroelektrik oksitlerin elektriksel ve dielektrik özellikleri yapıdaki kusur konsantrasyonu iyonik ve elektriksel iletkenlik ile tartışılabilir [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b]. Empedans spektroskopisi methodu, atomik ve mikroyapısal seviyelerde meydana gelen gevşeme (relaxation) etkilerinin belirlenmesinde de kullanılan bir tekniktir [Moulson and Herbert, 2003]. Ayrıca, bu ölçüm seramiklerin eş zamanlı elektriksel ve dielektrik karakterizasyonu için oldukça önemlidir [Li et al., 2005]. Nyquist diyagramında tanımlanan [y ekseninde imajiner kısmın negatifi ($-ImZ$) ve x ekseninde gerçek kısmın (ReZ)-her bir frekansa karşılık gelen nokta], kapasitif ve dirençli malzemelerin empedans verileri, yay şeklinde yarım daireye yol açar [Li et al., 2005]. Örneğin, bir polikristalin malzeme genellikle farklı zaman sabitleri ile tane ve tane sınırı özelliklerini gösteren birbirini takip eden iki yarım daire meydana gelir [Lanfredi and Rodrigues, 1999]. Empedans grafikleri, iletkenliğin ölçülmesinde, ara yüzey, tane sınırı ve tane sınırı etkilerinin karakterizasyonunda kullanılırken ve Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerjisi empedans verisinden belirlenir [Li et al., 2005]. Farklı gevşeme zamanı sabitlerine sahip olan ve seri olarak bağlanan bu tür iki devre Şekil 4.37’de gösterildiği gibidir [Moulson and Herbert, 2003]. Bu durumda, numunenin kütle (bulk) direnci (R_b) yarım dairenin yüksek frekans ile gerçek eksenin kesişme yeridir. Bu durumda, kütleli elektriksel iletkenlik (σ_b conductivity) Eşitlik 4.11 ile ifade edilebilir.

$$\sigma_b = 1/R_B * l/A \quad (4.11)$$

Bu ifade de l kalınlık ve A ise elektrot uygulanan örneğin yüzey alanıdır. Seramik malzemelerin elektriksel iletkenliği ısı ile aktif hale getirilir ve Arrhenius bağıntısı (Eşitlik 4.12) ile takip edilir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT} \quad (4.12)$$

σ_0 pre-exponential faktör ve malzemenin karakteristiği olan E_a , k ve T sırasıyla iletim için aktivasyon enerjisi, Boltzmann sabiti ve mutlak sıcaklıktır. Böylece, iletim için aktivasyon enerjisi (E_a), $\log \sigma x \frac{1}{T}$ grafiğindeki düz çizginin eğiminden hesaplanır.

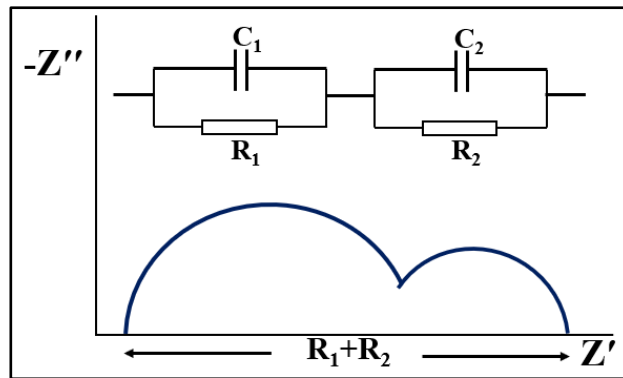
Dielektrik sabiti kompleks sayı olarak Eşitlik 4.13'deki gibi ifade edilebilir.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.13)$$

$$\varepsilon' = Z''/(2\pi f \epsilon_0 A/lZ^2) \quad (4.14)$$

$$\varepsilon'' = Z'/(2\pi f \epsilon_0 A/lZ^2) \quad (4.15)$$

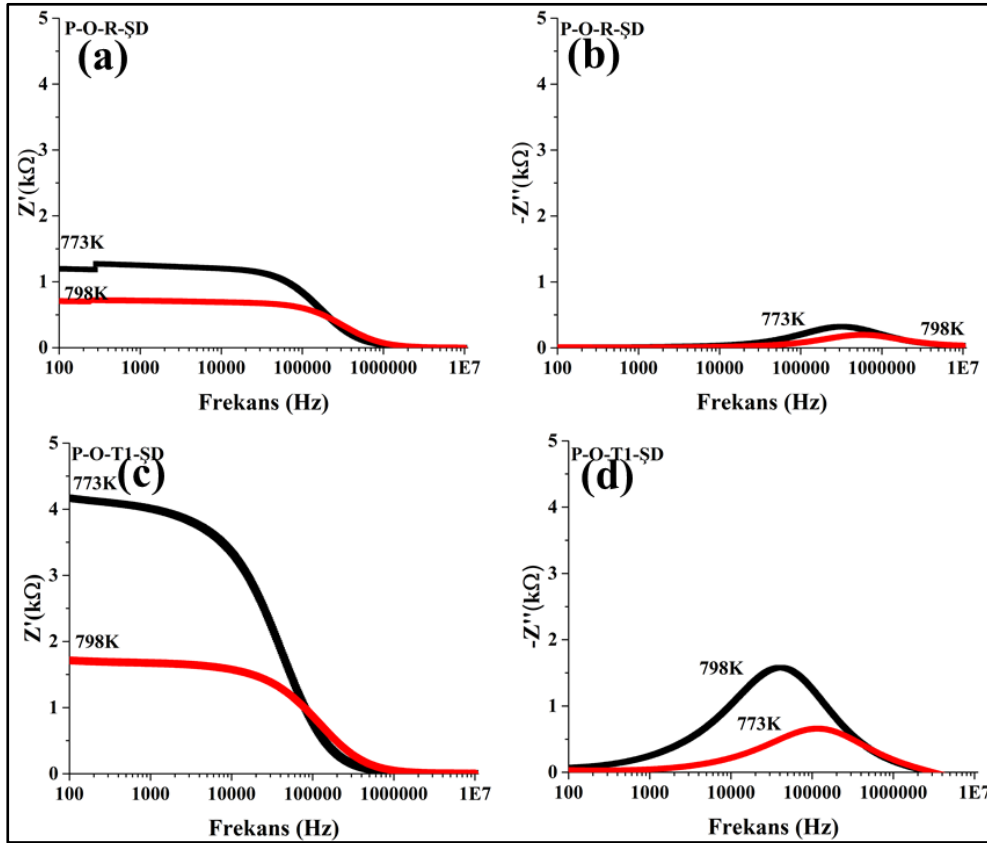
Z empedans, f frekansında ölçülen gerçektek (Z') ve sanal (Z'') parçalarıdır gelir [Lanfredi and Rodrigues, 1999].



Şekil 4.41: Bileşen değerlerine bağlı olarak seri-paralel RC devresi ve karşılık gelen frekans tepkisi.

Sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri PMN-PT seramikler için paraelektrik faz bölgesinde, 573K-798K sıcaklıkları arasında 50 K'lık sıcaklık farkları ile alınmıştır. EH uygulamaları için dielektrik kayıp önemli bir parametre olmakla birlikte, AC iletkenlik kaybının bir parametresi olması bakımından bu tez çalışmasında empedans spektroskopisi analizi önem kazanmaktadır. Ayrıca, empedans spektroskopisi analizleri, PMN-PT sistemindeki doku oluşumunun ve yapılan Mn katkısının iletkenlik ve direnç gibi elektriksel özelliklere etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b]. Şekil 4.42'de sırasıyla taneleri rastgele yönlenmiş a), b) ve hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin c), d) sırasıyla reel Z' ve sanal Z'' empedans değerleri 773 ve 795 K sıcaklık değerleri için karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Hem taneleri rastgele yönlenmiş, hem de dokulu PMN-PT seramikler için artan sıcaklıkla Z' , Z'' değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Bu grafikler incelendiğinde, empedasın reel Z'

değerlerinde gözlemlenen azalma AC iletkenliğinin hem artan sıcaklığa hem de frekansa bağlı olarak arttığını göstermektedir. Ayrıca sıcaklıklar arasındaki bu artış değerleri kurşun içermeyen sistemler arasında yaygın olarak araştırılan potasyum sodyum niyobat (KNN) sisteminden daha hızlı olmasına rağmen empedans seviyeleri, herhangi bir katkı yapılmayan KNN ve katkılı KNN sistemlerinden daha düşüktür. Elde edilen bu sonuç katkı yapılmayan doksuz ve dokulu PMN-PT sistemi için iletkenlik seviyesinin KNN sisteminden daha yüksek olduğu anlamına gelir [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b], [Menşur Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012c], [Gupta et al., 2005], [Li et al., 2018]. KNN sistemin T_c sıcaklığının yaklaşık olarak 650-700K aralığında olduğu göz önünde bulunduğunda PMN-PT sistemi için T_c (~450K) sıcaklığının çok fazla üzerine çıkmıştır.

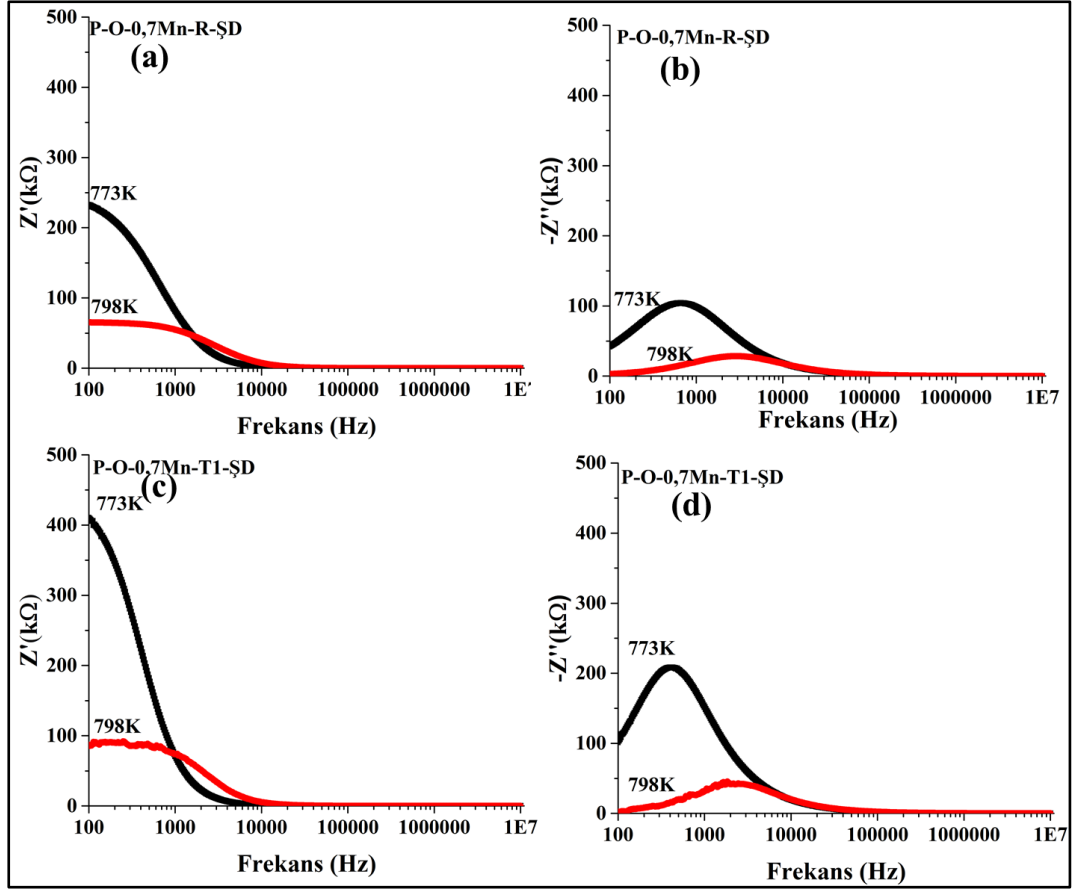


Şekil 4.42: a)-b) taneleri rastgele yönlenmiş ve c)-d) hacimce %1 BT içeren dokulu PMN-PT seramiklerin Reel empedans (Z') ve sanal (Z'') değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri.

Z'' -f grafikleri incelendiğinde dokulu seramiklerin, taneleri rastgele yönlenmiş PMN-PT seramiklere oranla Z'' değerinin tepe noktalarının daha düşük frekansta

gözlemlediği görülmektedir. 798 K sıcaklık değerinde dokulu PMN-PT seramiklerin maksimum noktalarına denk gelen empedans değerleri 0,658 k Ω , f_{mak} ise 11×10^4 Hz olarak bulunurken, dokusuz seramikler için ise empedans değeri 0,196 k Ω ve $f_{\text{mak}} \sim 5,84 \times 10^5$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar detaylı olarak Tablo 4.6’da verilmiştir. Herhangi bir katkı yapılmayan dokulu PMN-PT seramiklerin ölçüm sonuçlarına bakıldığında doku oluşumunun veya BT eklenmesinin AC iletkenliğin azalmasına yol açtığı sonucuna varılmaktadır. İletkenlik ikinci dereceden bir tensör özelliğidir ve kristalin fazların simetrisine bağlı olarak iletkenlik tetragonal ve rombohedral kristallerde iki kat sayı ile temsil edilirken, monoklinik yapıli kristallerde ise dört kat sayı ile temsil edilir. Bu durum, özelliklerde bir anizotropi olacağını ve iletkenliğin belirli kristalografik yönlerde doğal olarak daha yüksek olacağını gösterir. Bu, tek kristaller için de geçerli olmakla birlikte, kristalografik olarak dokulu bir seramiğin iletkenliğı de bu anizotropiyi gösterecektir. Diğer yönden, taneleri rastgele yönelmiş bir polikristalin seramik izotropik olacaktır.

İletkenlik çeşitli yönlerde kat sayıların ortalaması olacak olan tek bir kat sayı ile temsil edilebilir ve böylece belirli yönlerde tek kristal değerinden daha düşük olacaktır. Bunun yanı sıra, dokulu ve taneleri rastgele yönelmiş yapılarda tane sınırlarının özelliklerinin farkının iletkenlikte etkili olduğu sonucuna varılır [Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy, 2018b]. Şekil 4.43’de sırasıyla taneleri rastgele yönelmiş %0,7 mol Mn katkılı a), b) ve hacimce %1 BT içeren %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiklerin c), d) sırasıyla reel Z' ve sanal Z'' empedans değerleri 773 ve 795 K sıcaklık değerleri için karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Mn katkısının ise yüksek sıcaklıklara rağmen AC iletkenliğı azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönelen örnekler ile %0,7 mol Mn katkılı dokulu örnekler kıyaslandığında daha önce elde edilen sonuçlar ile paralel olarak doku oluşumu veya BT ile AC iletkenliğin azaldığı sonucuna varılabilir. 798 K sıcaklık değerinde %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramiklerin maksimum noktalarına denk gelen empedans değerleri 45,27 k Ω ve f_{mak} ise 1840 Hz olarak bulunurken, %0,7 mol Mn katkılı dokusuz seramikler için ise empedans değeri 28,4 k Ω ve $f_{\text{mak}} \sim 2810$ olarak belirlenmiştir. Katkısız, %0,7 Mn katkılı dokulu ve dokusuz her iki sistem içinde yüksek sıcaklıklarda sanal Z'' değerlerinin maksimuma ulaştıktan sonra azalması ise dielektrik gevşemeye (relaxation) işaret etmekte olup, Debye davranışından sapma meydana gelir [Menşur Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012c].



Şekil 4.43: a)-b) Taneleri rastgele yönlenmiş %0,7 Mn katkılı ve c)-d) %0,7 Mn katkılı hacimce %1 dokulu % 0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin Reel empedans (Z') ve sanal (Z'') değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri.

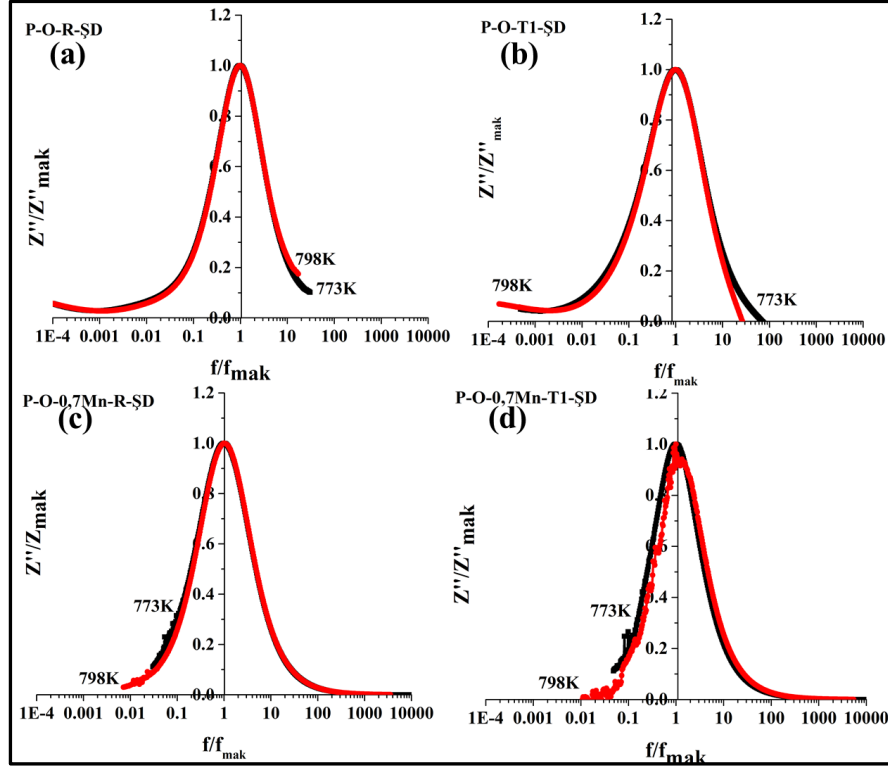
Normalize edilmiş frekansın (f/f_{mak}), normalize edilmiş sanal empedansın (Z''/Z''_{mak}) bir fonksiyonu olarak şerit döküm yöntemi ile üretilen a) katkısız, %1 BT içeren dokulu, c) %0,7 mol Mn katkılı, d) %0,7 mol Mn katkılı %1BT ile dokulu seramikleri için 773K ve 798K sıcaklık değerlerinde Şekil 4.44'te karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Normalize frekansın (f/f_{mak}), normalize sanal empedansının (Z''/Z''_{mak}) fonksiyonu ölçümler her iki sıcaklık değerlerinde de neredeyse simetrik olarak benzer maksimum pik noktaları sergilemektedir. Verilerin bu şekilde değerlendirilmesi, malzemenin dielektrik davranışının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmesine olanak sağlar. Ancak, eğrilerde meydana gelen ufak farklarda sıcaklığın etkisi ile farklı gevşeme (relaxation time) süresinin gözlenmesidir [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Rai et al., 2012]. Tablo 4.7'de her bir kompozisyon için her 773K ve 798K sıcaklık gevşeme sürelerini, f_{mak} ve Z''_{mak} değerlerini göstermektedir. Artan sıcaklık ile birlikte gevşeme frekansının artması nedeniyle, uzay yükleri gevşemek için

çok daha az zaman bulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda Z'' tepe değerleri daha net olarak gözlenmektedir. Bu durum, artan sıcaklıkla gevşeme frekansının daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği anlamına gelmektedir.

Her bir sistem için gevşeme süreleri sanal empedans Z'' -frekans grafiğinin maksimum frekans (f_{mak}) değerine karşılık gelen değerden Eşitlik 4.17 kullanılarak belirlenmiştir ve τ ise gevşeme süresidir. Empedansın sanal kısmı Z'' ve frekans grafiğinden hesaplanan τ ve sıcaklığın K biriminde tersine karşılık $\ln\tau$ grafiği çizilerek, grafikteki doğrusal fitin eğiminden yük taşıyıcılarının gevşemesi için gerekli aktivasyon enerjisi (E_g) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, komşu kafes bölgeleri arasında atlama (hopping) yoluyla yerdeğiştirmesinden sorumludur. Oksijen boşluklarının perovskit yapı içerisinde son derece hareketli iyonik kusurlar olduğu bilinmektedir. Böylece, uzay yüklerini yaratan kusurların artan hareketliliği ile, daha yüksek frekans seviyelerine kadar ac alanına uymaları ve daha kısa bir gevşeme süresine (relaxation) sahip olması beklenir. Tablo 4.7’de farklı sıcaklık değerlerine karşılık gelen gevşeme süreleri ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasına yer verilmiştir [Mensur-Alkoy et al., 2013].

$$2\pi f_{\text{mak}}\tau = 1 \quad (4.17)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (4.18)$$

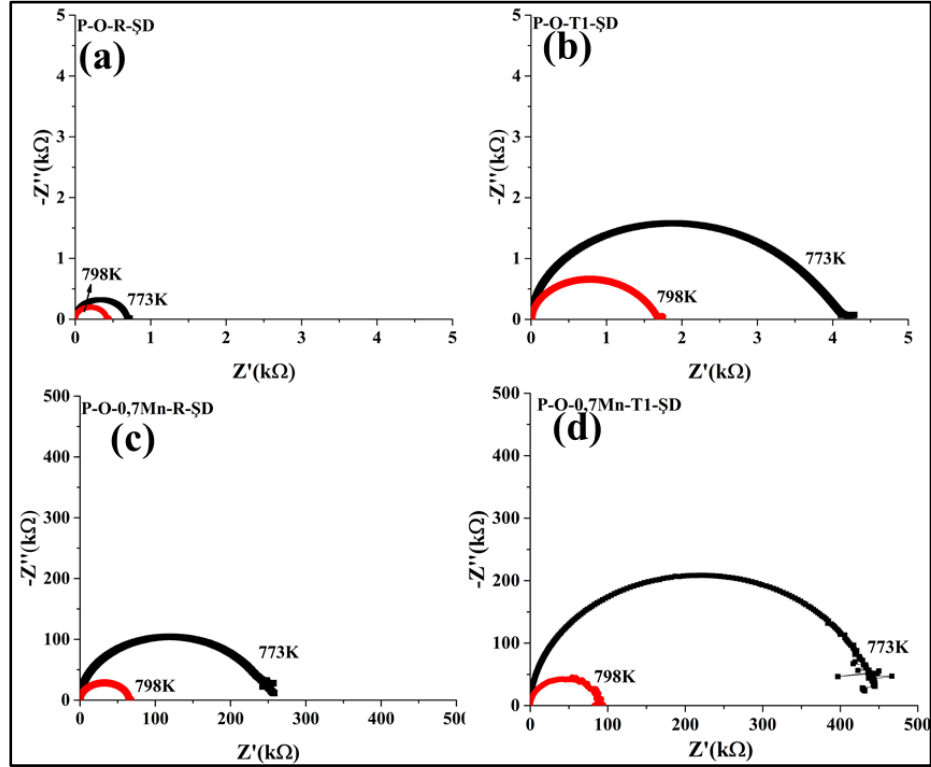


Şekil 4.44: Şerit döküm yöntemi ile üretilen a) katkısız, %1 BT içeren dokulu, c) %0,7 Mn katkılı, d) %0,7 Mn katkılı %1BT ile dokulu seramiklerin normalize frekansın (f/f_{mak}), normalize sanal empedansının (Z''/Z''_{mak}) fonksiyonu.

Daha öncede belirtildiği gibi bazı durumlarda yay şeklinde iki yarım daire gözlenebilir ve yüksek frekanslardaki ilk yarım daire tane içindeki özellikler ile, daha düşük frekanslardaki ikinci yarım daire ise, tane sınırı etkisi ile bağlantılır. Farklı sıcaklık değerlerindeki (723K-798K) Cole-cole eğrileri, Şekil 4.45a) katkısız ve c) %0,7 Mol katkılı, b) hacimce %1 BT içeren dokulu ve d) %0,7Mn katkılı hacimce %1BT içeren dokulu PMN-PT seramikler için gösterilmektedir. Burada yer verilmeyen daha düşük sıcaklıktaki eğriler henüz bir yay şeklini almazken, artan sıcaklık ile eğri yarıçapları azalmakta ve yay şeklini almaktadır. Katkısız ve dokulu seramiklerde 773K ve 798K sıcaklıklarında bir ana yüksek frekanslı yarım daire ve düşük frekanslarda bir kuyruğa sahip olacak şekilde görülebilir, ki bu ikinci yarım dairenin başlangıcıdır. Düşük frekanslı rejimdeki bir tanesi, tane sınır etkileri veya tamamen dirençli bir iletkenliğin başlangıcına atfedilirken, yüksek frekanslı yarım daire ise kütleli (bulk) gevşemeye denk gelir. %0,7 mol Mn katkılı örneklerde ise sadece tane etkisinden kaynaklanan tane etkisi gözlenmektedir. Şekil 4.41’de gösterildiği çok kristalli malzemeler gibi tane veya tane sınırı etkisi basit RC devresi ile gösterilmektedir. Bu veriden yola çıkarak, taneden etkisinden kaynaklanan R_b ve

tane sınırı ektikisinden kaynaklanan R_{ts} dirençleri Cole-Cole eğrilerinin Z' ile kesişmesi ile belirlenir [Moulson and Herbert, 2003]. Malzemenin gevşeme frekansı (f_0 relaxation), geometrik parametrelerden bağımsız olarak, yarım dairenin tepe noktasından bulunur ve $2\pi f_0 R_b C_b = 1$ şartını sağlar. Bu bağıntıdan aynı zamanda, malzemenin kütleli (C_b) hesaplanabilir ve kütleli dielektrik sabiti ϵ_b kullanılarak Eşitlik 4.19'dan belirlenebilir. Bu ifadede ϵ_0 ise vakumun geçirgenliğidir.

$$C_b = \epsilon \epsilon_0 A/l \quad (4.19)$$



Şekil 4.45: a) Katkısız, c) %0,7 mol Mn katkılı, hacimce % 1BT içeren dokulu b) katkısız, d) %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin farklı sıcaklıklardaki Cole-Cole eğrileri.

Tablo 4.7:Şerit döküm yöntemi ile üretilen katkısız ve %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerin R_b ve f_0 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri.

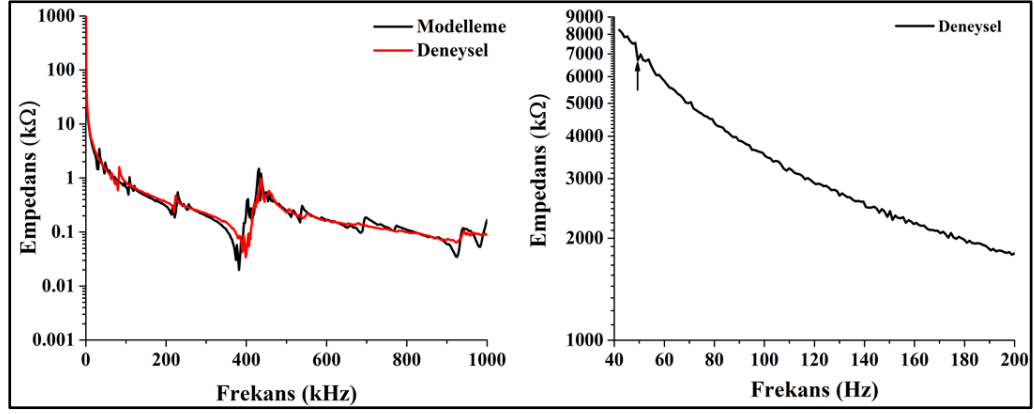
Kompozisyon (Şerit Döküm)	Sıcaklık (K)	f_{mak} (Hz)	τ (s)	Z'' (k Ω)	R_b (Ω)
P-O-R	773	$3,28 \times 10^5$	$4,85 \times 10^{-7}$	0,320	720×10^4
	798	$5,84 \times 10^5$	$2,72 \times 10^{-7}$	0,196	437×10^4
P-O-T1	773	41×10^3	$3,88 \times 10^{-6}$	1,578	$4,17 \times 10^3$
	798	11×10^4	$1,45 \times 10^{-6}$	0,658	$1,69 \times 10^3$
P-O-0,7Mn	773	661	$2,408 \times 10^{-4}$	104,07	$2,58 \times 10^5$
	798	2810	$5,66 \times 10^{-5}$	28,402	$6,72 \times 10^4$
P-O-0,7Mn-T1	773	412	$3,86 \times 10^{-4}$	208,386	$4,45 \times 10^5$
	798	1840	$8,65 \times 10^{-5}$	45,27	$9,30 \times 10^4$

4.6. PMN-PT Seramiklerden Unimorf Cihazların Tasarlanması, Modellenmesi, Portotip Üretimi ve Karakterizasyonları

Bu çalışmanın nihai hedefi, üstün özellik sergileyen dokulu PMN-PT esaslı seramikler kullanılarak unimorf cihazlarının üretilmesi, yapılan farklı tasarımların, performansa etkisinin belirlenmesi ve en sonunda ise elde edilen sonuçların ticari PZT-5H kullanılarak tasarlanan cihazlar ile kıyaslanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda, unimorf cihaz tasarımları yapılırken farklı seramik kalınlıkları (400 mikron, 700 mikron ve 1000 mikron), farklı esnek metalik altlık boyutları (35 mm, 87 mm, 80 mm), yük (0.1 gr) ve farklı direnç (10 Ω , 50 k Ω) uygulaması gibi farklı parametreler üzerinde çalışılmıştır. 0,7 Mn katkılı taneleri rastgele yönelenmiş ve dokulu %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT ile PZT-5H seramikler kullanılarak tasarımlar yapılmış ve titreşim esaslı test sistemi kullanılarak performans ölçümleri alınmıştır. Öncelikle ATILA programı ve GID arayüzü kullanılarak modelleme yapılmıştır. Böylece belirli rezonans değerlerine karşılık gelen hareket modları hakkında detaylı bilgi sahibi olunmuştur. Daha sonraki aşamada ise unimorf cihazların ölçüm cihazında mensetlenmiş şekilde LCR metre kullanılarak empedans ölçümleri alınarak, modelleme ve deneysel sonuçlar ile kıyaslanmıştır.

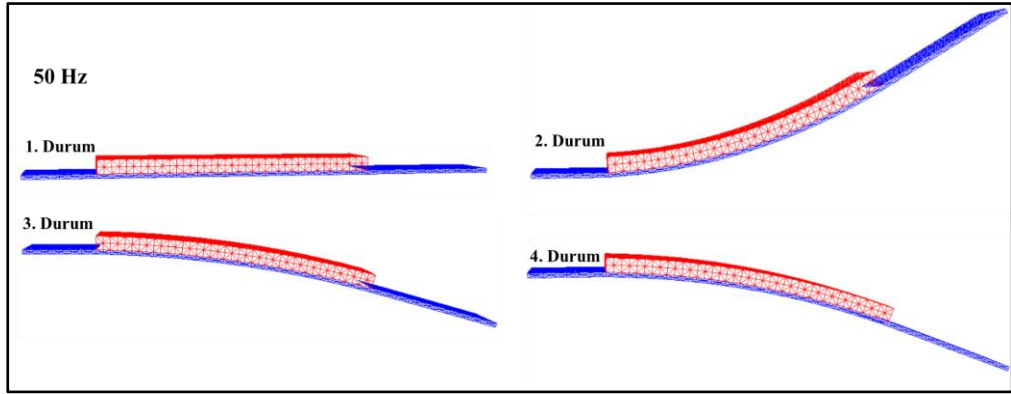
Öncelikle esnek metal gövdenin 35 mm ve PZT-5H esaslı seramiğin $w=4\text{mm}$, $l=20\text{mm}$, $t=1\text{mm}$ boyutlarında olduğu tasarım yapılmıştır. Her bir empedansa denk gelen hareket modları detaylı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.46a)'da yüksek frekansların tarandığı tasarım ve deneysel empedans ölçüm sonuçları kıyaslanmıştır. Metal esnek

pirinç gövdeye seramik başlangıçta Three Bond marka yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılmıştır. ATILA ile tasarım yapılırken yapıştırıcı tabakası ihmal edilerek tasarımlar yapılmış olup, gerçek sonuçlar ile kıyaslandığında ise bazı piklerin yapıştırıcı kaynaklı sönümlendiği görülmüştür. Şekil 4.46b)'de 35mm metal esnek gövde üzerine yapıştırılan 20x4x1 mm boyutlarına sahip PZT-5H seramik plaka ile kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın deneysel olarak belirlene empedans-frekans spektrumları karşılaştırılmıştır. Deneysel ile modelleme verileri kıyaslandığında düşük frekanslardaki ufak şiddetli bazı piklerin sönümlendiği görülürken, yüksek frekanstaki empedans spektrumlarındaki rezonans ve anti-rezonans piklerinin kaymış olduğu görülmektedir. Bu değerlerin farklı olmasının nedenleri; modellemede kullanılan metalik gövde özelliklerinin, ATILA sonlu elemanlar yazılımının veri tabanındaki alınmış olması olup, bu değerlerin metalik malzemenin gerçek değerlerini yansıtmıyor olmasından kaynaklanabilmektedir. Ayrıca, cihaz uygulmasında kullanılan piezoseramiklerin yüzey işlemleri el ile zımparalarak yapılmıştır. ATILA'da ise seramiklerin mükemmel paralellikte ve yapıda kusur barındırmadığı varsayılarak tasarımlar yapılmakta olup, deneysel olarak seramik boyutundan az miktarda bile sapma olması boyut özelliklerine bağlı olan empedans ölçümlerini etkilemektedir. Daha önce belirtildiği gibi, metale seramiği yapıştırma amacı ile kullanılan polimer esaslı yalıtkan tabaka tasarımda dikkate alınmamıştır. Bu yapıştırıcının özellikleri, sertliği gibi parametreler rezonans frekansında ötelemeye ve sönümlemeye neden olabilmektedir. Tüm bunlar göz önüne alındığında modelleme ile deneysel empedans spektrumları arasında oluşabilecek farklar muhtemeldir. Şekil 4.46b)'de unimorf cihazın deneysel olarak yapılan ölçümlerinde 42-200 Hz arası daha yavaş tarandığında 50 Hz civarında rezonans pikinin varlığı görülmektedir.



Şekil 4.46: 35mm metal esnek gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf, a) yüksek frekanstaki deney ve modelleme ile belirlenen, b) deneysel düşük frekanstaki empedans spektrumları.

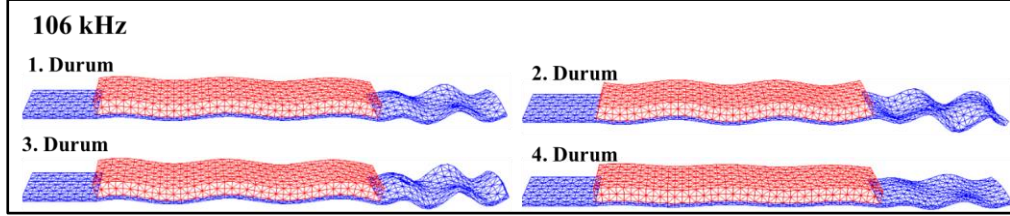
Şekil 4.47’de deneysel olarak ölçülen 50 Hz’deki rezonans frekansının, modellemedeki ATILA tasarımlarının bu frekans değerine karşılık gelen her bir davranış modlarının detaylı gösterinime yer verilmiştir. 1. Durumda başlangıç aşaması gösterilirken, 2. Durumda, 3. Durum ve 4. Durumda ise 50 Hz rezonans frekansında kademeli olarak genel hareketini göstermektedir.



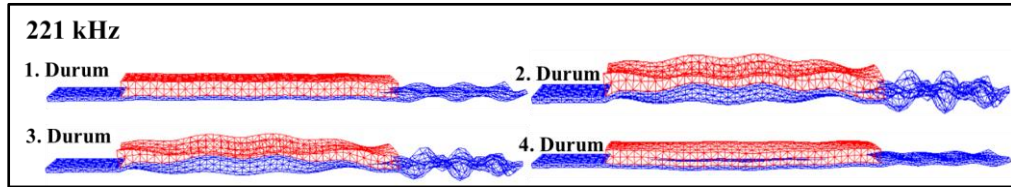
Şekil 4.47: PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 50 Hz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.

Şekil 4.48’da 106 kHz rezonans frekansına karşılık gelen ATILA tasarımındaki her bir davranış modlarının detaylı gösterinime yer verilmiştir. 1. Durumda başlangıç aşaması gösterilirken, 2. Durumda, 3. Durum ve 4. Durumda ise 106 kHz rezonans frekansında kademeli olarak hareketini göstermektedir. Deneysel ölçümlerde ise rezonans frekansı 80,170 kHz değerinde ölçülürken, modelleme ile bu frekans 106 kHz olarak belirlenmiş olup, rezonans frekansındaki kayma oranı yaklaşık olarak %

25'tir. Şekil 4.49'da ise 221 kHz rezonans frekansına karşılık gelen hareket modları detaylı olarak gösterilmektedir. Deneysel ölçümlerde ise rezonans frekansı 220,1 kHz olarak ölçülmüştür.

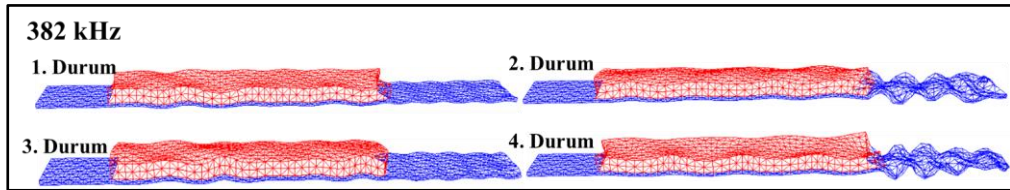


Şekil 4.48: PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 106 kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.



Şekil 4.49: PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 221 kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.

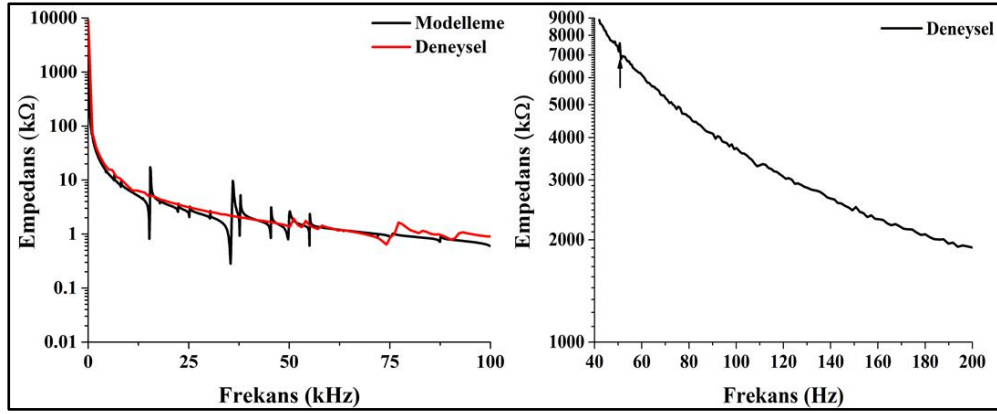
Şekil 4.50'de 382 kHz rezonans frekansına karşılık gelen ATILA tasarımındaki her bir davranış modlarının detaylı gösterimine yer verilmiştir. 1. Durumda başlangıç aşaması gösterilirken, 2. Durumda, 3. Durum ve 4. Durumda ise 382 kHz rezonans frekansındaki hareketini göstermektedir. Deneysel ölçümlerde ise rezonans frekansı 398,5 kHz olarak ölçülmüştür. Daha yüksek frekanslarda tasarımda gözlenen rezonans frekansları, deneysel ölçümlerde sönümlendikleri görülmüştür.



Şekil 4.50: 382 kHz frekans değerinde modelleme ile belirlenen hareket modları.

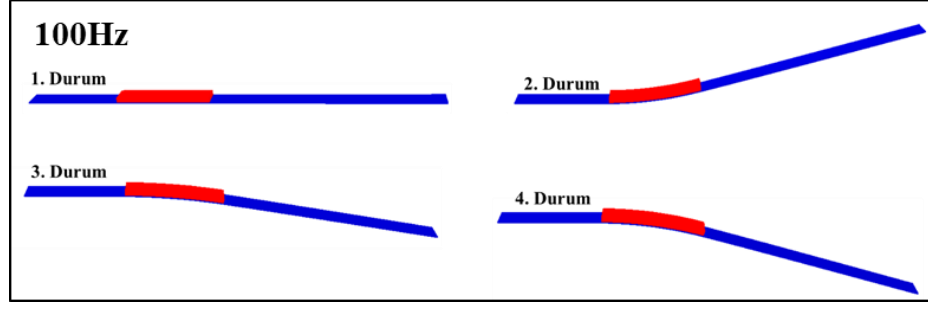
Diğer bir aşamada ise esnek metal gövdenin 87 mm ve PZT-5H esaslı seramiğin $w=4\text{ mm}$, $l=20\text{ mm}$, $t=1\text{ mm}$ boyutlarında olduğu tasarım yapılmıştır. Böylece tasarımlara metal uzunluğunun etkisi incelenmiştir. Şekil 4.51a)'da 87 mm metal

esnek gövde üzerine yapıştırılan 20x4x1 mm boyutlarına sahip PZT-5H seramik plaka ile kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın modelleme ve deneysel empedans-frekans spektrumları karşılaştırılırken, Şekil 4.51b)'de ise 42-200Hz frekans aralıklarında çok yavaş tarama ile alınan deneysel empedans spektrumlarına yer verilmiştir.



Şekil 4.51: 87mm metal esnek gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf, a) yüksek frekanstaki deney ve modelleme ile belirlenen, b) deneysel düşük frekanstaki empedans spektrumları.

Şekil 4.52'de 50 Hz frekans değerine karşılık gelen rezonans frekansının varlığı gözlenmektedir. Bu nedenle daha önce Şekil 4.47'te yer verildiği gibi ATILA ile yapılan modellemelerde öncelikle bu frekans değerine karşılık gelen hareket modları belirlenmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi unimorfun rezonans frekansına göre hareketi, daha önce 35 metalik gövde kullanılarak tasarlanan cihaz ile birebir benzerlik göstermektedir. Bu frekansta unimorf cihazında, maksimum oranda yukarı ve aşağı yer değişimi gözlenirken, 100 Hz frekans değerine gidildiğinde ise cihazın serbest ucunun hareketinin oldukça azaldığı görülmektedir. Şekil 4.53'de ise 75,3 kHz frekansına karşılık gelen hareket modları gösterilmektedir. Hareket incelendiğinde 35 mm metal kullanılarak tasarlanan unimorfun 106 kHz rezonans frekansındaki hareket ile birebir uyduğu görülmektedir. Bu sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, kullanılan metalik gövdenin uzunluğu 87 mm olduğunda 35 mm'e oranla daha yüksek frekanstaki farklı rezonans pikinin daha düşük frekanslara ötelenmiştir.

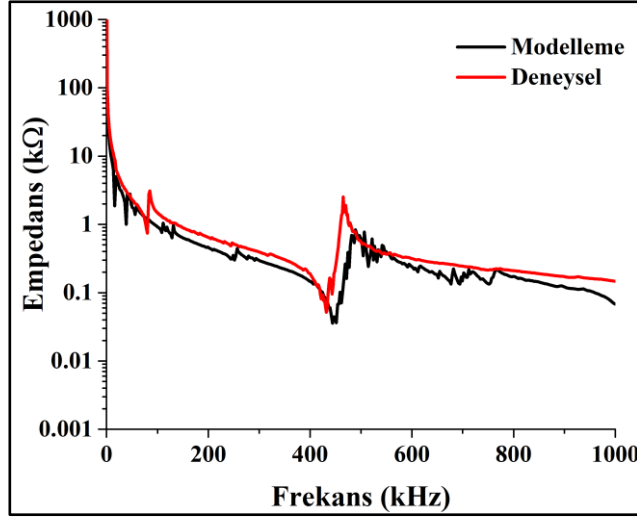


Şekil 4.52: PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 100 Hz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.

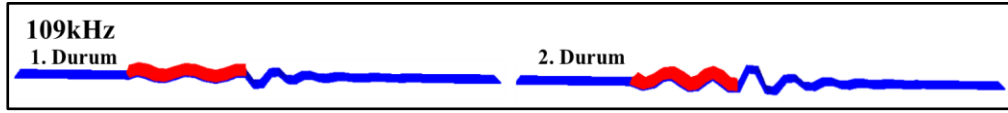


Şekil 4.53: PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihazın 75,3 kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.

Şekil 4.54’de 87 mm metal esnek gövde üzerine yapıştırılan 20x4x1 mm boyutlarına sahip PMN-PT seramik plaka ile kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın modelleme ve deneysel empedans-frekans spektrumları karşılaştırılmasına yer verilmiştir. Modellemede 109kHz olarak belirlenen rezonans spektrumu, deneysel olarak 80,1 kHz olarak ölçülmüştür. Bakıldığında modelleme ile deneysel arasında yaklaşık olarak % 26 civarında bir fark olup, bu farkın nedenleri daha önce detaylı olarak açıklanmıştır. Şekil 4.55’de ise 109kHz rezonans spektrumuna karşılık gelen hareket modları gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi, 87 mm metal gövde ve PZT-5H kullanılarak tasarlanan unimorf sisteminin 75kHz frekans değerine karşılık gelen hareket modu, aynı özellikte metal ve PMN-PT seramik kullanılarak tasarlanan unimorfun 109kHz frekans değerine karşılık gelen hareket modu ile oldukça benzerdir. Ayrıca, tasarımlarda 400 mikron kalınlığında piezoseramikler kullanılsa bile düşük ve yüksek frekanslarda rezonansa denk gelen hareket modları oldukça benzer olması nedeniyle bu unimorf cihazların hareket modlarına değinilmemiştir.



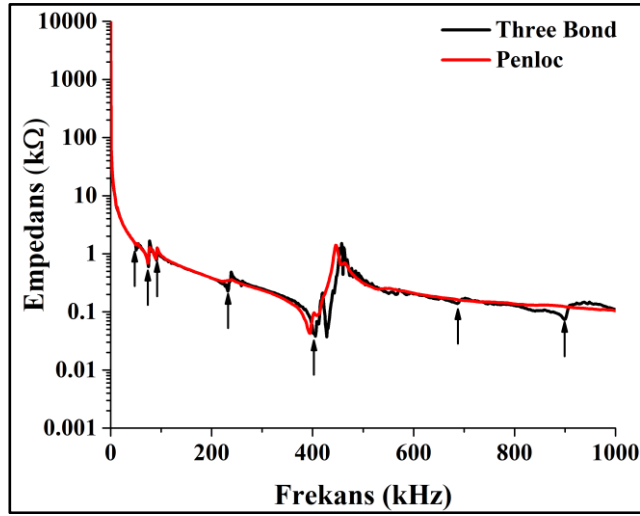
Şekil 4.54: 87mm metal esnek gövde üzerine 20x4x1 mm boyutlarında PMN-PT yapıştırılması ile üretilen unimorfun yüksek frekanstaki deney ve modelleme ile belirlenen empedans spektrumları.



Şekil 4.55: PMN-PT ile tasarlanan unimorf cihazın 109kHz rezonans frekansında modelleme ile belirlenen hareket modları.

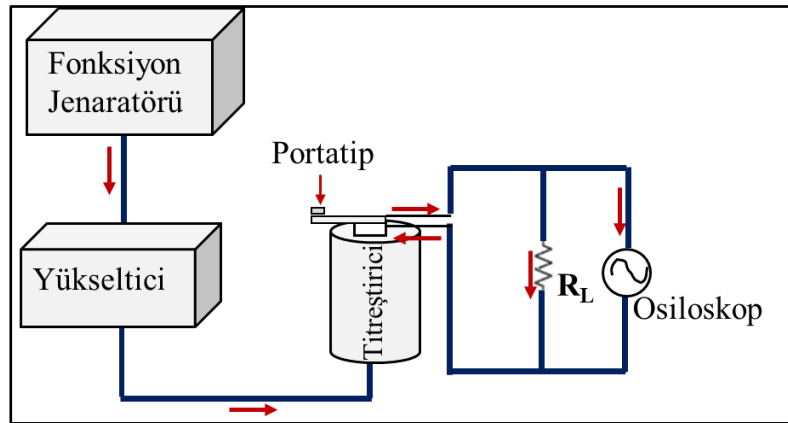
Seramiklerin metal yüzeyine yapıştırılmasında kullanılan polimer esaslı yapıştırıcılar da empedans spektrumunu daha önce belirtildiği gibi doğrudan etkilemektedir. İletken tabaka ise Ecolit marka gümüş esaslı yapıştırıcı ile sağlanmıştır. Ancak, bu gümüşün yapıştırma özelliği daha düşük olduğu ve asıl unimorfların performans ölçümlerinin gerçekleştirileceği titreşici (Vibration tester) düşünüldüğünde kuvvetli bir yapıştırıcının kullanılması gerektiği öngörüldüğünden iletkenliği sağlayacak şekilde az miktarda kullanılmış, seramiğin diğer kısmı ise titreşime dayanıklı Three Bond ve Penloc gibi yapıştırıcılar ile yapıştırılmıştır. Şekil 4.56'da 87 mm metal, 20x4x1mm boyutlarında PZT-5H ile tasarlanan unimorf cihaz uygulamasının Three Bond ve Penloc marka yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılması sonucu elde edilen empedans spektrumlarının kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi, Penloc marka yapıştırıcı empedans-frekans spektrumunda bazı piklerin sönümlenmesine neden olmuştur. Bu nedenle tasarlanan unimorfların seramiklerinin yapıştırma işleminde daha da hassasiyet sağlayan ve 80°C'de 24 saat

süre ile bekletildikten sonra tamamen yapışma işlemi sağlayan Three Bond marka yapıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.56: 87 mm metal gövde, 20x4x1 mm boyutlarında PZT-5H ile üretilen unimorf cihazda seramiğin yapıştırılmasında iki farklı yapıştırıcı etkisinin deneysel olarak belirlenen empedans-frekans spektrumlarının kıyaslanması.

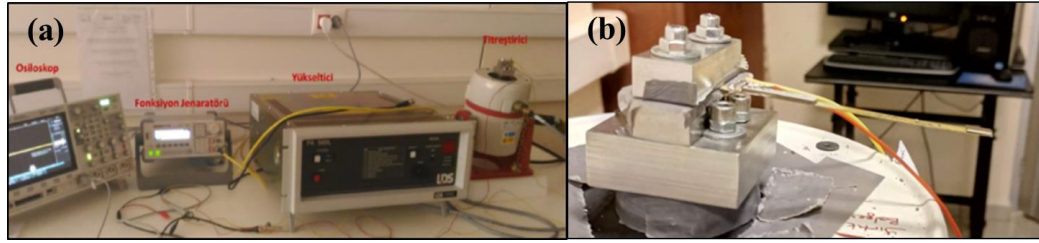
PZT-5H ve PMN-PT seramikler kullanılarak tasarlanan unimorf cihazların karakterizasyonunda kullanılan titreşim esaslı test sistemine ve cihazların bağlantılarını gösteren diyagrama Şekil 4.57’de yer verilmiştir.



Şekil 4.57: Piezoelektrik seramik kullanılarak tasarlanan unimorf cihazların karakterizasyonunda kullanılan titreşim esaslı test sistemi ve cihazların bağlantılarını gösteren diyagram.

Şekil 4.58a)’da tasarımı yapılan unimorf cihaz uygulamalarının titreşim esaslı test sisteminde ölçüm alınırken çekilmiş görüntüsüne yer verilmiştir. Şekilden

görüldüğü gibi yükselticiden (PA 500L, LDS) gelen sarı kablo yardımıyla fonsiyon jenaratöründeki (Rigol DG 1022) kanal 1' bağlanır. Titreşticiye (LDS, V4obM4.CE) numune tutma aparatı ile yerleştirilen unimorf cihaz ise doğrudan osiloskobun (Agilent D50-X 2024A) kanal 1'ine bağlanmıştır. Öncelikle fonksiyon jenaratöründen 0,5 V_{PP} (peak to peak) voltaj uygulandıktan sonra, yapılan frekans taraması (1-300Hz) ile osiloskoptan gözlenen çıkış voltajı kaydedilmektedir. Belirli rezonans frekans değerinde maksimum genlikte titreşerek, maksimum çıkış voltajına ulaşıldığı görülmektedir. Rezonans frekansının yük uygulanması ve metalik altlığın boyutları ile belirgin olarak değiştiği görülmektedir. Şekil 4.58b)'de ise unimorf cihazların titreştirici üzerine mesnetlenmiş görüntüsüne yer verilmiştir.



Şekil 4.58: a) Piezoelektrik esaslı enerji hasatı uygulamaları için tasarlanan unimorf yapıların test sistemi, b) cihazların titreştirici üzerinde mesnetlenmiş görüntüsü.

Literatür çalışmalarında, EH esaslı unimorf ve bimorf tasarımlarında genellikle metalik altık olarak tercih edilen metallerin fiziksel özellikleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Lim vd. (2013) çalışmasında, SUS304 paslanmaz çelik, bakır ve pirinç altık kullanılarak tasarlanan çarpı şeklinde dönüştürücüden alınan çıkış voltajı-frekans grafiği incelendiğinde, SUS304 paslanmaz çelik, bakır ve pirinç kullanılan tasarımların rezonans frekansları sırasıyla 42, 30 ve 28 Hz'dir. Rezonans frekansı malzeme içerisinde sesin yayılma hızı ile orantılıdır. Bakıldığında, SUS304 paslanmaz çeliğin, bakır ve pirincin ses hızları sırasıyla 15,245 km/s, 11,104 km/s ve 10,542 km/s'dir. Pirinçte sesin yayılma hızı diğerlerine oranla daha düşük olması nedeniyle rezonans frekansı daha düşüktür. Esnek metalik gövdede sesin yayılma hızı Eşitlik 4.19 ile gösterildiği gibi olup, eşitlikteki Y young modülüs, ρ ise yoğunluktur.

$$v = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (4.19)$$

Tablo 4.8: Genellikle unimorf ve bimorf tasarımlarında metal esnek gövde olarak kullanılan esnek gövdelerin fiziksel özellikleri.

Metalik Malzeme	Yoğunluk (kg/cm³)	Young Modülü (GPa)	Poisson oranı	Ses hızı (km/s)
Pirinç	8270	92	0,33	10,547
Bakır	8920	110	0,34	11,104
SUS304	8080	193	0,31	15,245

Pirinçte sesin yayılma hızı, diğer metalik altlıklara oranla daha düşük olduğu için rezonans frekansı daha düşüktür. Bu nedenle, tez çalışmasında unimorf cihaz tasarımları yapılırken diğer metalik altlıklara oranla daha düşük rezonans frekansına ulaşılmış olan pirinç altlık tercih edilmiştir. Yapılan tasarımlarda pirinç plakanın kalınlığı (300 µm) sabit tutulmuştur. Unimorf cihaz uygulamaları isimlendirilirken kullanılan seramik türleri, kullanılan esnek metalik gövdenin boyutları ve kullanılan seramik kalınlığına göre yapılmış ve bu isimlendirme Tablo 4.9’da verilmiştir. İsimlendirmede kullanılan öncelikle seramiğin türü, ikinci olarak kullanılan esnek metalik gövdenin uzunluğu ve son olarakta seramiklerin kalınlığı esas alınarak bir isimlendirme yoluna gidilerek, unimorf cihazlardan daha kolay anlaşılır şekilde bahsedilmesi sağlanmıştır.

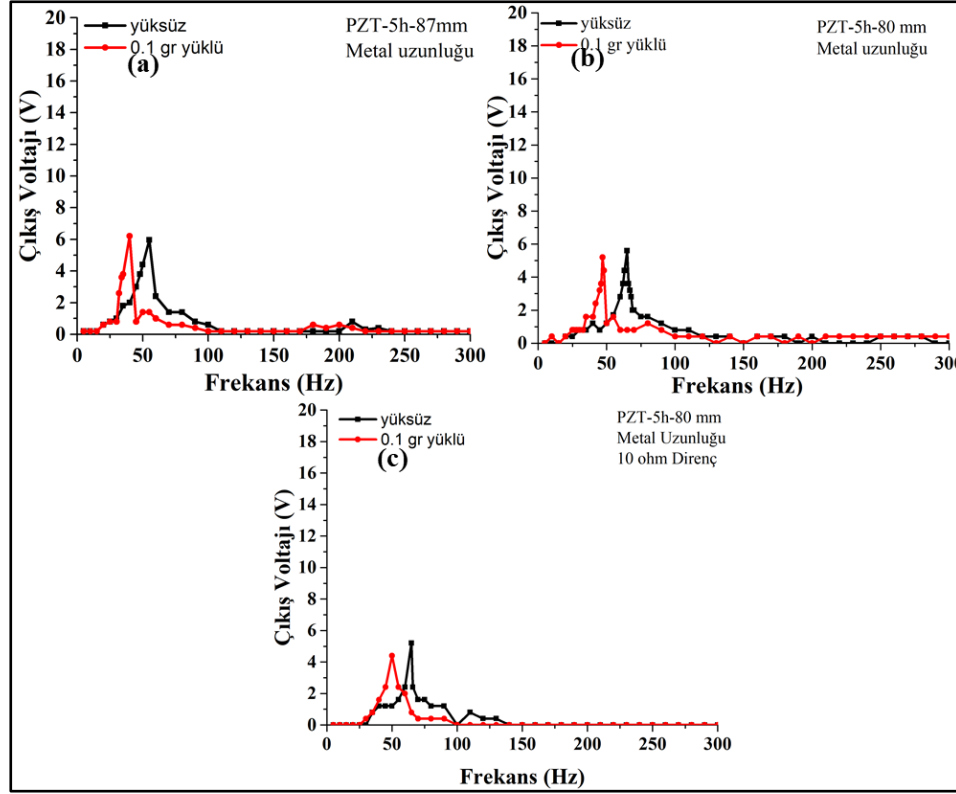
Tablo 4.9: Unimorf cihaz uygulamalarında kullanılan isimlendirme parametreleri.

Tasarlanan Cihaz Adı	Piezoseramik Türü	Seramik Boyutu (mmxmm)	Seramik Kalınlığı t_{piezo} (µm)	Metal Kalınlığı t_{metal} (µm)	Metal Uzunluğu L_{metal} (mm)	Dokusuz/ Dokulu
PZT-5H-87-1	PZT-5H	20x4	1000	300	87	-
PZT-5H-80-1	PZT-5H	20x4	1000	300	80	-
P-R-0,7Mn-87-1	% 0,7 mol Mn	20x4	1000	300	87	Dokusuz
P-D-0,7Mn-87-1	% 0,7 mol Mn	20x4	1000	300	87	Dokusuz
P-D-0,7Mn-87-0,7	% 0,7 mol Mn	20x4	700	300	87	Dokulu
P-D-0,7Mn-87-0,4	% 0,7 mol Mn	20x4	400	300	87	Dokulu

Lim vd. (2013) çalışmasında, SUS304 esnek metal plakanın kalınlığı 500 µm, 400 µm, 300 µm, 200 µm ve 150 µm olacak şekilde yapılan tasarımların, frekans-çıkış voltajı ölçümleri incelendiğinde esnek metal gövde kalınlığı azalırken rezonans

frekansının azaldığı belirlenmiştir. 500 μm , 300 μm ve 150 μm kalınlıklı SUS304 plakalar kullanılarak tasarlanan dönüştürücülerin rezonans frekansları sırasıyla yaklaşık olarak 48 Hz, 30 Hz ve 18 Hz olarak ölçülmüştür. Ancak, 300 μm kalınlıklı SUS304 kullanılan tasarımda çıkış voltajı 5,3V olurken, 150 μm kalınlığına sahip esnek metalik gövde de ise çıkış voltajı 3,8V olarak ölçülmüştür. Literatürdeki bu çalışma dikkate alındığında, bu tez çalışmasında 300 μm kalınlığına sahip pirinç plaka tercih edilmiştir [Lim et al., 2013]. Unimorf cihaz uygulamaları isimlendirilirken kullanılan seramik türleri, kullanılan esnek metalik gövdenin boyutları ve kullanılan seramik kalınlığına göre bir isimlendirme yapılmıştır. Adlandırmada kullanılan öncelikle seramiğin türü, ikinci olarak kullanılan esnek metalik gövdenin uzunluğu ve en son ise seramiklerin kalınlığı esas alınarak bir isimlendirme yoluna gidilerek, unimorf cihazlardan daha kolay anlaşılır şekilde bahsedilmesi sağlanmıştır.

Şekil 4.59’de titreşim esaslı ölçüm düzeneği kullanılarak alınan 87 mm ve 80 mm metalik altlık üzerine 20mmx4mmx1mm boyutlarına sahip PZT-5H seramiğin yapıştırılması ile tasarlanan unimorf cihazların yüksüz, yük ve direnç uygulanarak alınan ölçümleri gösterilmektedir. Alınan ölçüm sonuçları Tablo 4.10’da detaylı olarak gösterilmektedir. Uygulanan yük ile rezonans frekansının daha düşük frekanslara ötelendiği görülmektedir. Ayrıca direnç uygulanarak alınan ölçümler ile çıkış voltajında belirgin olarak azalma meydana gelmiştir.



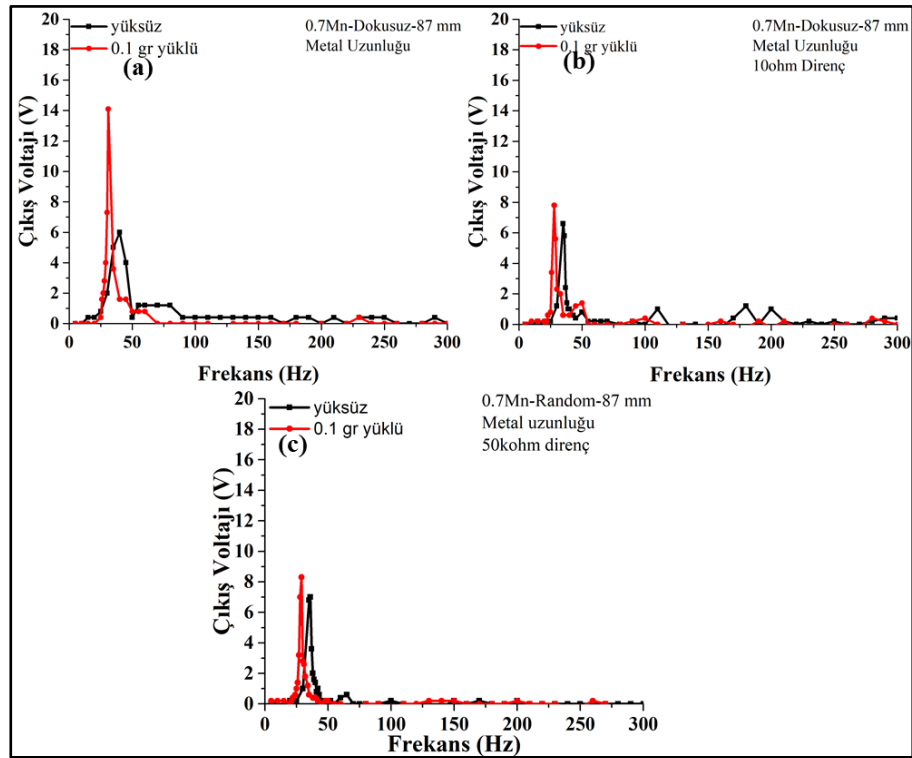
Şekil 4.59: a) PZT-5H-87-1 kodlu unimorf tasarımın yüksüz ve 0,1 gr yüklü, b) PZT-5H-80-1 tasarımının 0,1 gr yüklü ve yüksüz, c) PZT-5H-80-1 tasarımının 10 ohm direnç bağlanarak 0,1 gr yüklü ve yüksüz ölçüm sonuçları.

Tablo 4.10: PZT-5H kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.

Cihaz Tasarımı	l_{metal} (mm)	w_{metal} (mm)	t_{metal} (µm)	l_{piezo} (mm)	w_{piezo} (mm)	t_{piezo} (µm)	Yük (gr)	Çıkış Voltajı (V)	Direnç	Rezonans Frekans (fr)
PZT-5H-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	5,96	-	55
PZT-5H-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	6,2	-	40
PZT-5H-80-1	80	4	300	20	4	1000	-	5,6	-	65
PZT-5H-80-1	80	4	300	20	4	1000	0,1	5,2	-	47
PZT-5H-80-1	80	4	300	20	4	1000	-	5,2	10 ohm	65
PZT-5H-80-1	80	4	300	20	4	1000	0,1	4,4	10 ohm	50

87 mm pirinç plaka üzerine %0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş olan 1000 µm kalınlığında PMN-PT seramik kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın titreşim esaslı ölçüm düzeneği kullanılarak alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.60'da gösterilmektedir. Bu ölçümler sırasında unimorf cihaza 0,1 gr yük ve 10 ohm, 50 kohm direnç bağlanarak cihazın yüksüz ve yük uygulanması ile performans özellikleri

kıyaslanmış olup, bu sonuçlara Tablo 4.11’de yer verilmiştir. Yük uygulanması ile beklenildiği üzere çıkış voltajı artarken, rezonans frekansının düştüğü görülmektedir.



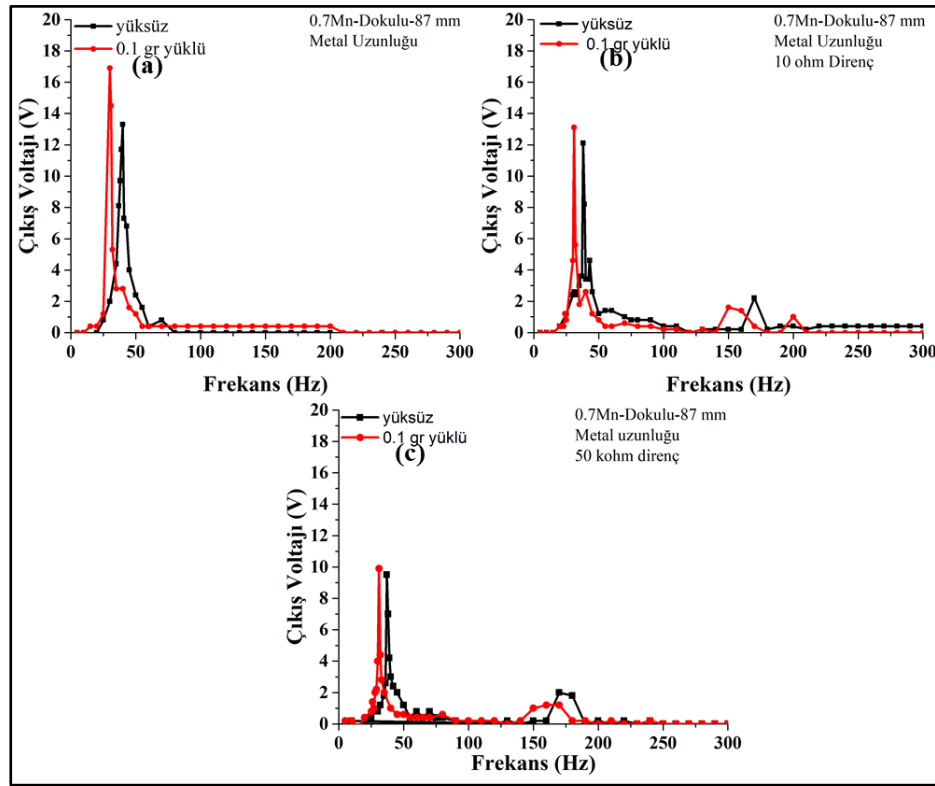
Şekil 4.60: P-R-0,7Mn-87-1 isimli unimorf tasarımın a) yüksüz ve 0,1 gr yüklü, b) 10 ohm direnç bağlanarak yüksüz ve 0,1 gr yüklü, c) 50kohm direnç bağlanarak yüksüz ve 0,1 gr yüklü ölçüm sonuçları.

Tablo 4.11: % 0,7 mol Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş PMN-PT kullanılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.

Cihaz Tasarımı	l_{metal} (mm)	w_{metal} (mm)	t_{metal} (μm)	l_{piezo} (mm)	w_{piezo} (mm)	t_{piezo} (μm)	Yük (gr)	Çıkış Voltajı (V)	Direnç	Rezonans Frekans (fr)
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	6	-	40,6
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	14,1	-	31
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	6,6	10 ohm	35
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	7,8	10 ohm	28
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	7	50 kohm	36
P-R-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	8,3	50 kohm	29

Şekil 4.61’da 87 mm pirinç plaka üzerine 0,7Mn katkılı dokulu 1000 μm kalınlığında PMN-PT seramik kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın titreşim esaslı ölçüm düzeneği kullanılarak alınan ölçüm sonuçlarına yer verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde diğer sistemlerde olduğu gibi uygulanan yük rezonans frekansında

düşme meydana gelirken, direnç bağlanması ile ise daha düşük çıkış voltajları elde edilmektedir. Ölçüm sonuçları Tablo 4.11’de verilmiştir.



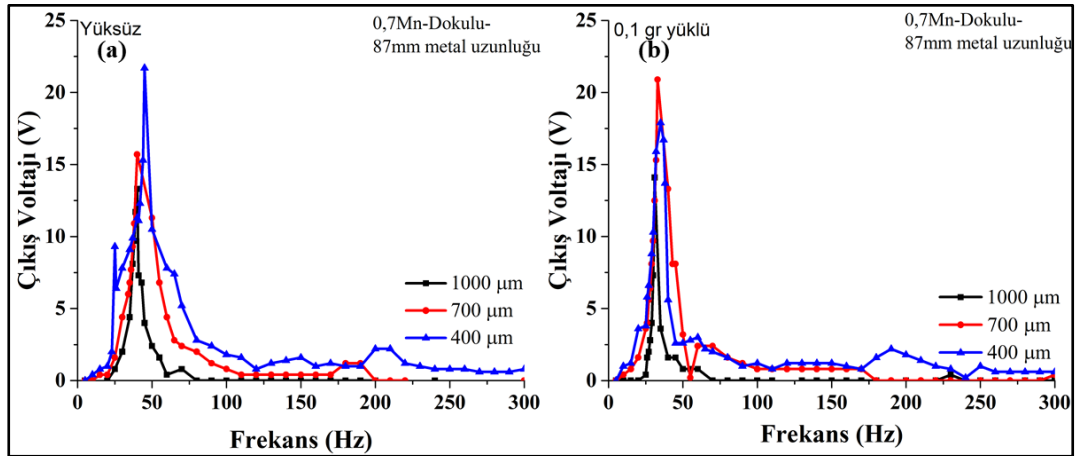
Şekil 4.61: P-D-0,7Mn-87-1 isimli unimorf tasarımlarının yüksüz, 0,1 gr yüklü a) dirençsiz, b) 10 ohm direnç ve c) 50 kohm direnç bağlanması ile ölçülen çıkış voltajlarının kıyaslamalı gösterimi.

Tablo 4.12: 0,7Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.

Cihaz Tasarımı	l_{metal} (mm)	w_{metal} (mm)	t_{metal} (μm)	l_{piezo} (mm)	w_{piezo} (mm)	t_{piezo} (μm)	Yük (gr)	Çıkış Voltajı (V)	Direnç	Rezonans Frekans (fr)
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	13,5	-	45
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	17,4	-	34
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	12,1	10 ohm	38
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	13,1	10 ohm	31
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	7	50 kohm	38
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	9,9	50 kohm	31

Cihaz tasarımlarında kullanılan seramik kalınlığı ölçülen çıkış voltajını doğrudan etkilemektedir. Lim vd. (2013) çalışmasında kullanılan seramiklerin kalınlıkları azaldığında çıkış voltajının arttığı rapor edilirken, rezonans frekansında

belirgin değişimlerin gözlenmediği belirlenmiştir. 700 μm kalınlığa sahip piezoseramik kullanıldığında çıkış voltajı 4,3 V olarak ölçülürken, 200 μm kalınlığında ise çıkış voltajı 9,3 V'tur. Literatürdeki bu sonuçlar doğrultusunda bu tez çalışmasında da farklı kalınlıkta piezoseramikler kullanılarak tasarlanan unimorfların performans ölçümleri kıyaslanmıştır. Şekil 4.63'te 87 mm metal üzerine yapıştırılan 400 μm , 700 μm ve 1000 μm kalınlık 0,7 Mn dokulu PMN-PT seramikler kullanılarak tasarlanan unimorf cihazların yüksüz ve 0,1 gr yük uygulanarak karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir. Seramik kalınlığının azalması ile çıkış voltajında artış gözlemlenirken, rezonans frekansında belirli bir değişlik gözlenmemiştir. Bu ölçüm sonuçlarının detaylı olarak gösterimine Tablo 4.11'de yer verilmiştir. Görüldüğü gibi yük uygulanması ile rezonans frekansı daha düşük değerlere ötelenmiştir. Seramik kalınlığının azalması ile Tablo 4.12'de rapor edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir. Ancak, seramik kalınlığı incelen cihaz uygulamalarında ($\sim 400 \mu\text{m}$) ölçüm esansında uygulanan titreşim nedeniyle esnek metalik gövdeden ayrılmalar daha fazla meydana gelmiş olup, özellikle aynı cihazdan ölçüme devam edilmesi için tekrar yapıştırılarak 1 gün süre beklenilmiştir.

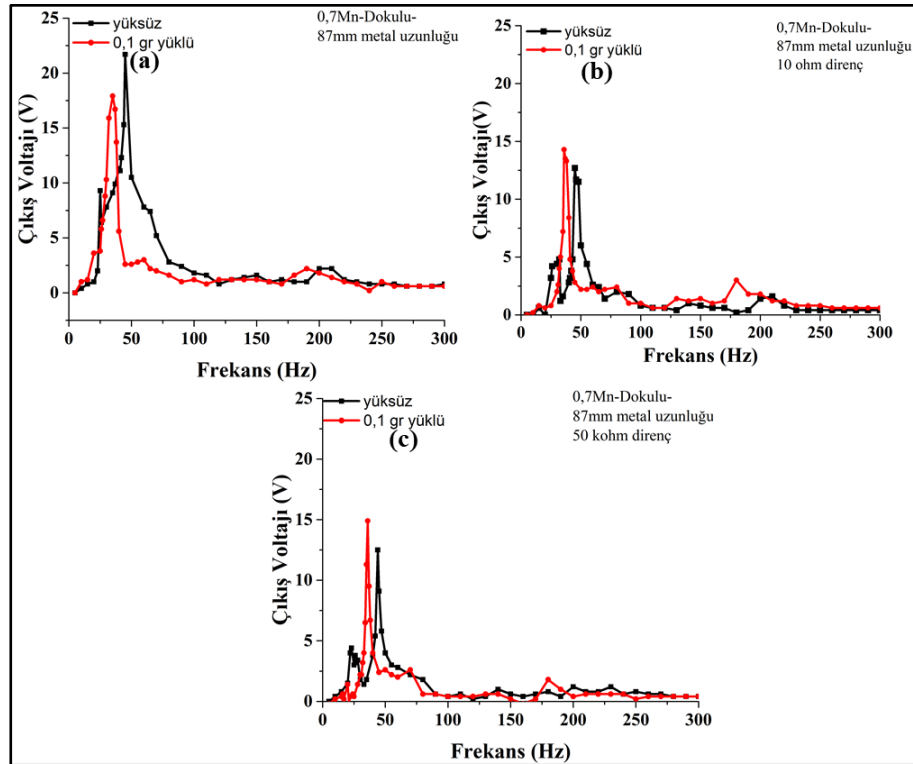


Şekil 4.62: P-D-0,7Mn-87-1, P-D-0,7Mn-87-0,7 ve P-D-0,7Mn-87-0,4 isimli unimorf tasarımlarının çıkış voltajlarının a) yüksüz, b) 0,1 gr yüklü kıyaslamalı gösterimi.

Tablo 4.13:Farklı kalınlığa sahip %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.

Cihaz Tasarımı	l_{metal} (mm)	w_{metal} (mm)	t_{metal} (μm)	l_{piezo} (mm)	w_{piezo} (mm)	t_{piezo} (μm)	Yük (gr)	Çıkış Voltajı (V)	Direnç	Rezonans Frekans (fr)
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	-	13,5	-	45
P-D-0,7Mn-87-1	87	4	300	20	4	1000	0,1	17,4	-	34
P-D-0,7Mn-87-0,7	87	4	300	20	4	700	-	15,7	-	40
P-D-0,7Mn-87-0,7	87	4	300	20	4	700	0,1	20,9	-	33
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	-	21,7	-	50
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	0,1	17,9	-	37

Şekil 4.61’de 400 μm kalınlığında %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT seramikler kullanılarak tasarlanan unimorf cihazın yüksüz, 0,1 gr yük uygulanarak ve 10 ohm, 50 kohm direnç bağlanarak alınan ölçümler karşılaştırmalı olarak gösterilmekte olup, bu sonuçlara detaylı olarak Tablo 4.14’de yer verilmiştir. Genel olarak yükleme direncinin değiştirilmesi ile çıkış voltajında belirgin olarak azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.63: P-D-0,7Mn-87-0,4 isimli unimorf tasarımlarının yüksüz, 0,1 gr yüklü a) dirençsiz, b) 10 ohm direnç ve c) 50 kohm direnç bağlanması ile çıkış voltajlarının kıyaslamalı gösterimi.

Tablo 4.14: Dokulu %0,7 mol Mn katkılı dokulu PMN-PT kullanılarak tasarımı yapılan unimorfların tasarım özellikleri ve ölçüm sonuçları.

Cihaz Tasarımı	l_{metal} (mm)	w_{metal} (mm)	t_{metal} (μm)	l_{piezo} (mm)	w_{piezo} (mm)	t_{piezo} (μm)	Yük (gr)	Çıkış Voltajı (V)	Direnç	Rezonans Frekans (fr)
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	-	21,7	-	45
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	0,1	16,7	-	37
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	-	12,7	10 ohm	45
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	0,1	14,3	10 ohm	37
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	-	12,5	50 kohm	44
P-D-0,7Mn-87-0,4	87	4	300	20	4	400	0,1	14,9	50 kohm	36

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında son dönemde oldukça yaygın olarak araştırılan piezoelektrik esaslı enerji hasatı (PEH) uygulaması yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak tartışılmıştır. Tez çalışması genel hatları ile kompozisyon seçimi, piezoseramiklerin üretimi ve elektriksel ve elektromekanik standart özelliklerinin belirlenmesi ve SEA yöntemi ile cihaz tasarımlarının yapılması, elde edilen deneysel sonuçlar ile doğrulanması ve performans değerlerinin ticari PZT seramiklerden tasarlanan cihazlar ile kıyaslanması bakımından literatürde özgün bir yere sahiptir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde seçilen PMN-PT sisteminin detaylı olarak elektriksel ve elektromekanik karakterizasyonları yapılmış olup, özelliklerin geliştirilmesi için sistematik olarak Mn katkısı yapılmıştır. PMN-PT sistemine % 0,2- %0,7 mol oranında Mn yapıldığında Mn'nin 2^+ , 3^+ veya 4^+ oksidasyon durumunda olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, bir eş değerlikli veya alıcı katkı olarak görev yaparak, seramiğe yumuşak karakter kazandırdığı belirlenmiştir. Ayrıca oksijen atmosferinde sinterleme ile A konumunda V''_{pb} boşluğu oluşumu azalırken, piezoelektrik bağlaşma kat sayısı (k_p) ve dielektrik sabitinin artmasını sağladığı görülmektedir. Diğer yönden, B konumunda V_o boşluğunun artması ise, mekanik kalite faktörünü (Q_m), zorlayıcı elektrik alanı artırırken, tane büyümesini engellediği literatür araştırmalarından gözlenmiştir. Katkısız ve Mn katkılı pres ile hazırlanan seramikler hem normal atmosferik koşullarda hem de oksijen atmosferinde sinterlenmiş olup yapısal, elektriksel ve elektromekanik özellikler kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde oksijen atmosferi ile sinterleme ile tane boyutunun arttığı, k_p ve dielektrik sabitinin artarken, mekanik kalite faktörünün azaldığı belirlenmiş olup, sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir. Ayrıca, EH uygulamaları için en önemli parametre olan $d_{33}.g_{33}$ (FOM kat sayıları) katkısız seramiklerde $6952 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ olarak belirlenirken, %0,7 mol Mn katkılı PMN-PT seramiklerde ise bu değerler $9533 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ seviyelerine ulaşmıştır. Oksijen atmosferinde sinterleme ile %0,7 Mn katkılı PMN-PT seramiklerde beklenildiği üzere $d_{33}.g_{33} \sim 10242 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ gibi daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. Ayrıca, oksijen atmosferinde sinterleme ile hem yapısal hem de elektriksel, elektromekanik özellikler karalı hale getirilmiştir. Oksijen atmosferinde sinterlenen örnekler kutuplama işlemi esnasında elektriksel olarak bozunmaya uğramazken, atmosfer koşullarında sinterlenenler daha

zor kutuplanma işlemi uygulanmıştır. PMN-PT sisteminin özelliklerinin geliştirilmesi aşamasında tanelerinin <001> yönünde yönlendirilerek dokulu olarak üretilip, elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin geliştirilmesinde şablonlu tane büyümesi ve şerit döküm yöntemlerinin bir arada kullanılması ile sağlanmıştır.

Dokulu seramiklerin üretiminde çekirdekleyici olarak kullanılan BT şablon parçacıkları ise üç aşamalı ETS ve TKD yöntemleri ile sentezlenmiştir. I. Aşamada sentezlenen BiT şablon parçacıkları $\sim 6-10 \mu\text{m}$ boyutunun yanısıra daha büyük kristallerin var olduğu gözlenmiş olup, II. aşamadaki BaBiT şablon parçacıkları ise daha ufak tanelerin yanı sıra $10\mu\text{m}$ aşan şablon parçacıklar ETS yöntemi ile üretilmiştir. III. Aşamada ise BT şablon parçacıkları TKD ile sentezlenmiş boyut dağılımı yaklaşık olarak $\sim 6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$ (l x w x t) belirlenmiş olup, X-ışını analizi ve EDX analizleri sonucunda HNO_3 ile yıkandıktan sonra bu aşamada genellikle gözlenen BiOCl ikincil fazını içermeden kübikten ziyade tetragonal perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir. Hacimce %1, %3 BT şablon parçacıkları içeren PMN-PT seramikler 1150°C 'de 2, 6 ve 10 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonuçları hacimce %3 BT şablon içeren 1150°C 'de 10 saat süre ile sinterlenen PMN-PT seramiklerin doku oranı $f \sim 0,96$ oranına ulaşılmasına rağmen, 10 saat gibi uzun sinterleme süresinde kurşun kaybı kompanse edilememiştir. Ayrıca, yüksek orandaki şablon miktarı, PMN-PT matrisinde sabit olarak kalan şablonlar sıkıştırma (clamping) etkisine neden olmaktadır. Yüksek şablon oranı ile ortaya çıkan gerilmeler sonucunda, elektriksel özellikler olumsuz etkilenmektedir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, bu çalışmada PMN-PT sistemi için doku oluşumunda optimum BT oranı hacimce % 1 ve sinterleme koşulları ise 1150°C 'de 2 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, kuru pres ile hazırlanan katkısız PMN-PT sistemi ile kıyaslandığında EH uygulamalarında kullanımının daha iyi sonuçlar verebileceği düşünülen %0,7 Mn katkılı seramiklerde hacimce % 1BT kullanılarak dokulu olarak üretilmiştir. Hacimce % 1BT ile doku özelliği kazandırılan %0,7 Mn katkılı PMN-PT sisteminde $f \sim 0,96$ doku oranına ulaşılmıştır. EH cihaz uygulamaları olan d_{33}, g_{33} değeri yaklaşık olarak $\sim 25999 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 'dan yapılan %0,7 Mn katkısıyla ise $\sim 31720 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ seviyesine ulaşmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi bu tez çalışmasında, %0,7 Mn katkılı, hacimce % 1BT ile doku özelliği kazandırılan PMN-PT'nin EH uygulaması için tasarlanacak unimorf cihazlar için en uygun adaydır. EH tasarımlarında piezoseramiklerden kaynaklanacak

sorunların belirlenmesi için IEEE standartlarında numuneler hazırlanarak, standart elektromekaniksel matrisleri belirlenmiştir. Ayrıca, SEA yöntemi ile modelleme yapılarak unimorf cihazların her bir empedans frekansına karşılık gelen hareket modları belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ölçüm sırasında geniş bir frekans aralığını taramak yerine, odaklanılması gereken frekans aralığı hakkında bilgi vermiş olup, ölçüm süresini azaltmıştır. Bu tez çalışmasında, rezonans frekansının sesin malzeme içerisinde yayılma hızı (10,542 km/s) ilişkili olması bakımından daha düşük rezonans frekansına ulaşılması için esnek metalik altlığın türü olarak pirinç tercih edilmiştir. Pirinç metal gövde kalınlığı 300µm ve metal plaka uzunluğu 87 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Öncelikle PZT-5H seramiğinden tasarlanan cihaz uygulaması için farklı metalik gövde uzunluğu (87mm, 80mm) çalışması yapılmış ve beklenildiği üzere daha kısa metal plaka ile tasarlanan cihazda daha yüksek rezonans frekansına (65 Hz) ulaşıldığı gözlenmiştir. Elde edilen bu verilerden yola çıkılarak esnek metalik gövde uzunluğu daha düşük rezonans frekansına ulaşılan 87 mm uzunluğunda olacak şekilde tasarımlar yapılmıştır. Ayrıca, dokulu %0,7Mn katkılı PMN-PT sistemi için farklı seramik kalınlığının çıkış voltajına etkisi incelenmiş olup, seramik kalınlığı azaldıkça (400 µm) iken çıkış voltajının artarak 21,7 V olduğu, 700 µm ve 1000 µm kalınlıklarında sırasıyla 15,7 V ve 13,5 V değeri gibi daha düşük voltaj çıkış değerine ulaşıldığı gözlenmiştir. Ayrıca, tasarlanan cihaz uygulamasına ölçüm esnasında dışarıdan 10Ω, 50 kΩ direnç uygulanarak çıkış voltajına direncin etkisi belirlenmiş ve aynı zamanda, 0,1 gr yükte uygulanmıştır. Yük uygulaması yapıldığında genel olarak maksimum çıkış voltajının ölçüldüğü rezonans frekansının daha düşük frekans değerlerine ötelendiği görülürken, genel olarak direnç uygulanmasının rezonans frekasına net olarak etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca yük uygulaması ile rezonans frekansının daha düşük frekans değerlerine ötelendiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasının sonucunda ortaya çıkan bulguları genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Yumuşak karakter sergileyen PMN-PT ve Mn katkılı PMN-PT seramikleri normal atmosferik koşullarda ve oksijen atmosferinde ikincil faz içermeyen üretilmiştir.

- Yapılan Mn katkısı ile PMN-PT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin yanısıra d_{33} , g_{33} değerleri geliştirilmiştir.
- BT şablon parçacıkları PMN-PT seramikleri dokulu olarak üretmeye uygun olarak sentezlenmiştir.
- Şerit döküm ile üretilen dokusuz ve dokulu PMN-PT seramiklerin elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve matrisleri özel boyutlarda hazırlanmış numunelerden rezonans metodu ile IEEE standartlarına göre belirlenmiştir.
- Elde edilen standart matris kullanılarak ATILA sonlu elemanlar analiz programında EH uygulaması olan unimorf, PZT-5H ve dokusuz PMN-PT için tasarımlar yapılmış ve çalışma frekansları ve bu frekanslara denk gelen hareket modları belirlenmiştir.
- Dokusuz, dokulu PMN-PT ve PZT-5H kullanılarak tasarlanan unimorf cihazlara titreşim uygulanarak maksimum çıkış voltajları ve rezonans frekansları belirlenmiş olup, yapılan dokulu tasarımlar PZT-5H ile kıyaslanmıştır.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında piezoelektrik esaslı enerji hasatı uygulamasında MFS sınırı yakınında üstün özellik sergileyen PMN-PT sisteminin öncelikle elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri geliştirilme aşamasından sonra unimorf adı verilen tek plaka halinde piezoseramik ve metalik altlık kullanılan cihaz tasarlanmıştır. Daha önce belirtildiği gibi piezoelektrik yük katsayısı ve voltaj kat sayısı gibi özelliklerinin geliştirilmesi hususunda %0,7 Mn katkısı yapılmış ve diğer katkı miktarlarına oranla daha üstün özellikler sergilediği belirlenmiştir. Bu katkı miktarı ile daha yumuşak karakter sergileyen PMN-PT sisteminin cihaz uygulaması yapılmıştır. %1 mol Mn gibi daha yüksek mol oranlarında PMN-PT sisteminin elektriksel olarak sert karakter sergilediği bilinmektedir. Tez çalışmasının devamı niteliğinde olabilecek bir çalışma kapsamında PMN-PT sistemine %1-2 mol oranında Mn katkısı yapılarak elektriksel olarak sert karakter sergileyen piezoseramiklerin cihaz performansına etkisi kıyaslanabilir. Ayrıca, bu tez çalışmasında literatürden metalik altlık olarak en uygun alternatif olarak belirlenen pirinç yerine bakır, paslanmaz çelik ve alüminyum gibi farklı altlıklar kullanılarak seçilen altlığın rezonans frekansına ve çıkış voltajına etkisi belirlenebilir. Bu tez çalışmasında tasarımlarda hem kalın (1000 μm) hem de daha ince (400 μm) kalınlıktaki piezoseramikler kullanıldığı için daha 300 μm kalınlığındaki pirinç esnek metalik gövde tercih edilmiştir. Farklı altlık kalınlıklarında cihaz tasarımı yapılarak metalik gövdenin kalınlığının rezonans frekansına etkisi incelenebilir. Çalışmada sadece PZT-5H için uygulanan farklı metalik gövdenin uzunluğu (80 mm), %0,7Mn katkılı taneleri rastgele yönlenmiş ve dokulu PMN-PT seramikler kullanılarak aynı tasarım yapılarak, çıkış voltajı incelenebilir. Ayrıca, bu çalışmada ölçüm esnasında dışarıdan 10 Ω , 50 k Ω direnç bağlanarak ölçümler alınmış ve bu dirençlerin çıkış voltajına etki ettiği belirlenmiştir. Daha sonraki aşamalarda ise farklı dirençler kullanılarak ölçümler tekrarlanarak, farklı dirençlerin çıkış voltajına etkisi kıyaslanabilir. Cihaz tasarımında kullanılan piezoseramiğin özelliklerinin geliştirilmesi aşamasında, son dönemlerde <001> doğrultusunda doku özelliği kazandırma işleminde yaygın olarak kullanılan $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) şablon parçacıkları 0,675PMN-0,325PT sistemine doku kazandırma işleminde kullanılabilir. Ayrıca, dokulu olarak üretilen, T_c sıcaklığı PMN-PT sistemine oranla daha yüksek ($\sim 230^\circ\text{C}$) ve son dönemde yeni nesil malzeme olarak adlandırılan PIN-PMN-PT üçlü

sisteminin karakterize edilerek, cihaz uygulaması yapılarak elde edilecek çıkış voltajlarının PMN-PT sistemi ile kıyaslanması bu tez çalışmasının bir sonraki basamağını oluşturabilir. PIN-PMN-PT sisteminin daha yüksek T_c sıcaklığına sahip olması bakımından metalik altlığa yapıştırma esnasında PMN-PT'ye oranla daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışılmasına olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adhikari S., Friswell M. I., Inman D. J., (2009), “Piezoelectric energy harvesting from broadband random vibrations”, *Smart Materials and Structures*, 18, (11), 115005,1-7.
- Akça E., (2016), “Çevre Dostu KNN Ferroelektrik Seramiklerin Yüksek Güç Ultrasonik Uygulamaları İçin Modifikasyonu”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- Al-Ashtari W., Hunstig M, Hemsell T., Sextro W., (2013), “Enhanced energy harvesting using multiple piezoelectric elements: Theory and experiments”, *Sensors and Actuators A*, 200,138– 146.
- Alkoy Menşur E., (2007), “Katkılı ve Katkısız Antiferroelektrik Kurşun Zirkonat İnce Film Sığaçların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- Alkoy S., Dursun S., (2012) “Processing and properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramic fibers-texture development”, *Journal of American Ceramic Society*., 95 (3), 937-945.
- Ananta S., Brydson R., Thomas N.W., (1999), “Synthesis, formation and characterisation of MgNb_2O_6 powder in a columbite-like phase”, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 355-362.
- Andriopoulou S., (2012), “A review on energy harvesting from roads”, 39. TSC-MT, (12), 17.
- ANSI-IEEE, (1988), IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std 176-1987, American National Standard Institute-Institute of Electrical and Electronics Engineers.
- Beeby S. P., Tudor M.J., White N. M, (2006), “Energy harvesting vibration sources for microsystems applications,” *Measurement Science and Technology*, (7) R175–R195.
- Berksoy-Yavuz A., Alkoy-Mensur E., (2018a), “Enhanced soft character of crystallographically textured Mn-doped binary $0.675[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $0.325[\text{PbTiO}_3]$ ceramics”, *Journal of Electronic Materials*, 47 (11), 6557-6662.
- Berksoy-Yavuz A., Mensur-Alkoy Ebru (2018b), “Electrical properties and impedance spectroscopy of crystallographically textured $0.675[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $0.325[\text{PbTiO}_3]$ ceramics”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 13310-13320.
- Brosnan, K.H (2007), “Processing, Properties, and Application of Textured $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 ceramics ”, Doctoral Thesis, The Pennsylvania State University.

Bruno J. C., Cavalleiro A. A., Zaghete M. A., Cilense M., Varela J. A., (2006), "Characterization of the columbite precursors and (1-x)PMN-xPT powders prepared by Ti-modified columbite route", *Ferroelectrics*, 339, 227-234.

Carter C. B., Norton M. G., (2007), "Ceramic Materials: Science and Engineering", 1st Edition, Springer Science & Business Media.

Cavalleiro A.A., Zaghete M.A., Paiva Santos C.O, Varela J.A., Longo E., (1999), "Influence of synthesis and processing parameters of the columbite precursor on the amount of perovskite PMN", *Materials Research*, 2 (4), 255-260.

Chang, Y., Wu, J., Sun, Y., Zhang, S., Wang X., Yang, B., Messing, G. L., Cao W., (2015), "Enhanced electromechanical properties and phase transition temperatures in [001] textured $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ternary ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, 107, 082902-1-5.

Chen S.-Y., Wang C.-M., Cheng Syh-Yuh., (1991), "Reaction kinetics of perovskite phase formation in lead zinc magnesium niobate ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, 74 (10), 2506-2518.

Damjanovic D., (1998), "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Reports on Progress Physics*, 61, 1267-1324.

Damjanovic D., (2006), "Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials", In: I. Mayergoyz, G. Bertotti, Editors, "The Science of Hysteresis, Volume 3", Elsevier, 337-452.

Dan L., Yan Y., Zhou H., (2007), "Synthesis of micron-scale platelet BaTiO_3 ", *Journal of American Ceramic Society*, 90 (4), 1323-1326.

Dhakar L., Liu H., Tay F.E., Lee C., (2013), "A new energy harvester design for high power output at low frequencies", *Sensors and Actuators A*, 199, 344– 352.

Dineva P.S., Gross D., Müller R., Rangelov T., (2014), "Piezoelectric Materials: Dynamic Fracture Of Piezoelectric Materials", "Solid Mechanics and Its Applications", Springer,

Dursun S., 2017, "Kristalografik Dokuya Sahip Piezoseramiklerin Ultrasonik Motor Uygulamaları", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Dursun S., 2010, "Kurşun İçermeyen Tungsten Bronz Yapılı Ferroelektrik Seramik Fiberlerde Doku Oluşumu ve 1-3 Kompozitlerin Elektriksel Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Fan H., Park G.-T., Choi J.-J., Kim H.-E., "Effect of annealing atmosphere on domain structures and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based ceramics", *Applied Physics Letters*, 79 (11), 1658-1660.

Fengbing S., Qianng L., Haisbeng Z., Chunbong L., Shixi Z., Dezhong S., (2004), "Phase formation and transition in the lead magnesium niobate-lead titanate system", *Materials Chemistry and Physics*, 83, 1, 135-139.

Gupta S. M., Pandit P., Patro P., Kulkarni A. J., Wadhawan V.K., (2005), "A comparative dielectric relaxation study of PMN-PT and PMN-PZ ceramics using impedance spectroscopy", *Material Science Engineering B*, 120, 194-198.

Iannacci J., (2017), "Microsystem based energy harvesting (EH-MEMS): Powering pervasivity of the internet of things (IoT)-A review with focus on mechanical vibrations", *Journal of King Saud Science*, 1018-3647.

Ibrahim S.W., Ali G.W., (2012), "A review on frequency tuning methods for piezoelectric energy harvesting systems", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4, 062703.

ICDD, (2011), Powder diffraction file, JCPDS No:041-0482, International Centre for Powder Diffraction Data.

Izyumskaya N., Alivov Y. and Morkoc H., (2009), "Oxides and more oxides: High- K oxides, ferroelectrics, ferromagnetics, and multiferroics", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 34:89-179.

Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H., (1971), "Piezoelectric Ceramics", 1st Edition, Academic Press.

James A. R., Kwon S., Messing G. L., Trolier Mc-Kinstry S., (2003), "Improved dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -32.5 PbTiO_3 ceramics and [001] textured PMN-PT", morphotropic phase boundary perovskites, high strain piezoelectrics, and dielectric ceramics", In: Guo R., Nair M.K., Wong-Ng W., Bhalla A., Viehland D., Suvorov D., Wu C., and Hirano S.-I., Editors, *The American Ceramic Society*, 199-209.

Ji J., Fang B., Zhao X., Zhang S., Du Q., Ding J., Luo H., (2018), "Effects of nano-sized BCZT on structure and electrical properties of KNN-based lead-free piezoceramics", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 29, 4422-4431.

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., Ounaies Z., (2001), "Piezoelectric Ceramics Characterization", Technical Report No: NASA/CR-2001-211225, NASA Langley Research Center, USA.

Zawilski K. T., Custodio M. C. C., DeMatte R. C. I, Lee S.-G., Monteiro R. G., Odagawa, H., Feigelson R. S., (2003), "Journal of Crystal Growth", 258, 353.

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

Kelly J., Leonard M., Tantigate C., Safari A., (1997), "Effect of composition on the electromechanical properties of $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ", *Journal of American Ceramics*, 80 (4), 957-64.

Khalid A., Redhewal A., Kumar M., Srivastav A., (2015), "Piezoelectric vibration harvesters based on vibrations of cantilevered bimorphs: A review", *Materials Sciences and Applications*, 6, 818-827.

Kim H., Priya S., Uchino K., and Newnham R. E., (2005), "Piezoelectric energy harvesting under high pre-pressed cyclic vibrations", *Journal of Electroceramics*, 15, (1), 27-34.

Kim H.S., Kim J.-H., Kim J., (2011), "A review of piezoelectric energy harvesting based on vibration", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 12, (6), 1129-1141.

Kim J.-J., Kim B.-K., Song B.-M., and Kim D.-Y., (1987), "Effect of sintering atmosphere on isolated pores during the liquid-phase sintering of MgO-CaMgSiO_4 ", *Journal of American Ceramic Society*, 70, (10), 734-737.

Kimura M., Ando A., (2017), "Lead Zirconate titanate-based piezoceramics", In: Kenji Uchino, Editor, *Advanced Piezoelectric Materials*, Second Edition, 102

Kimura T., (2006), "Application of texture engineering to piezoelectric ceramics-a review", *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 114, (1), 15-25.

Kwon S., Sablosky E.M., Messing G.L., (2001), "Low-temperature reactive sintering of 0.65PMN-0.35PT", *Journal of American Ceramic Society*, 84 (3), 648-50.

Sabolsky, E. M., James, A. R., Kwon, S., Trolier-McKinstry, S., Messing, G. L. (2001), "Piezoelectric properties of $\langle 001 \rangle$ textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics", *Applied Physics Letters*, 78, (17), 2551-2553

Kwon S., Sabolsky E. M., Messing G. L., Trolier-McKinstry S., (2005), "High strain, $\langle 001 \rangle$ textured 0.675 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.325\text{PbTiO}_3$ ceramics: templated grain growth and piezoelectric properties", *Journal of the American Ceramic Society*, 88, (2), 312-317.

Lanfredi S., Rodrigues A. C. M., (1999), "Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO_3 ", *Journal of Applied Physics*, 86, (4), 2215-2219.

Lee S.M., Lee S.H., Yoon C.B., Kim H.E., Lee W.K., (2007), "Low-temperature sintering of MnO_2 -doped PZN-PZT piezoceramics", *Electroceram*, (18), 311-315.

Li C., Hong D., Kwon K., Jeon J., (2013), "A multimode relayed piezoelectric cantilever for effective vibration energy harvesting", *Japanese Journal of Applied Physics*, (52), 05020.

Li Y.-M., Chen W., Zhou J., Xu Q., Gu X.-Y., Liao R.-H., (2005), “Impedance spectroscopy and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ ceramics”, *Physica B*, 365, 76-81.

Lim J.-H., Jeong S.-S, Kim N.-R., Cheon S.-K., Kim M.-H., Park T.-G., (2013), “Design and fabrication of a cross-shaped piezoelectric generator for energy harvesting”, *Ceramics International*, 39, 641-645.

Lim J.-H., Park C.-H., Kim J.-W, Jeong S.-S., Kim M.-H., Park T.-G., (2013), “Generating characteristic of a cross-shaped piezoelectric generator depending on elastic body material and leg length”, *Journal of Electroceramics*, 30, (1-2), 108-112.

Lotgering F., (1959), “Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9, (2), 113-123.

Marin A., Yan Y., Priya S., (2012), “Combinatory piezoelectric and inductive vibration energy harvester”, Application of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), Intl Symp.

Mathers A., Moon K.S., Yi. J., (2009), “A vibration-based PMN-PT energy harvesters”, *IEEE Sensors Journal*, 9(7), 731-739.

Mensur-Alkoy E., Berksoy-Yavuz A., (2012), “Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper oxide added potassium sodium niobate ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 59 (10), 1121-1128.

Mensur-Alkoy E., Berksoy-Yavuz A., Alkoy S., (2013), “Electrical properties and impedance spectroscopy of lithium modified potassium sodium niobate ceramics”, *Ferroelectrics*, 447, (1), 95-107.

Messing G. L., Trolier-McKinstry S., Sabolsky E. M., Duran C., Kwon S., Brahmaroutu B., Park P., Yilmaz H., Rehrig P. W., Eitel K. B., Suvaci E., Seabaugh M., Oh K. S., (2004), “Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, (2), 45-96.

Messing G.L., Poterala S., Chang Y., Frue T., Kupp E. R., Watson III B. H., Walton R.L., and Brova M. J., (2017), “Textured-engineering ceramics-property enhancements through crystallographic tailoring”, Focus Issue: Achieving Ceramics and Coating Properties through Innovative Processing, 32, (17).

Mgbemere H.E., Hinterstein M., Schneider (2012), “Structural phase transitions and electrical properties of $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ -based ceramics with Mn”, *Journal of American Ceramic Society*, (32), 4341-4352.

Moon J. H., Jang H. M., (1991), "Effects of sintering atmosphere on densification behavior and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ", *Journal of American Ceramic Society*, 76, (2), 549-52.

Moulson A., Herbert J., (2003), "Piezoelectric Ceramics", "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", Second Edition, 339-410.

Newnham R. E., (2005), "Properties of Materials-Anisotropy, Symmetry and Structure", Oxford University Press.

Nobre M. A. L., Lanfredi S., (2003), "Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy", *Catalysis Today*, 78, (1-4), 529-538.

Noheda B., Cox D.E., Shrine G., Gao J., and Ye Z.-G. (2002), "Phase diagram of the ferroelectric $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ", *Physical Review B*, 66, 054104: 219-23.

Ozeren Y., Mensur-Alkoy E., Alkoy S., (2014), "Sodium niobate particles with controlled morphology synthesized by hydrothermal method and their use as templates in KNN fibers", *Advanced in Powder Technology*, 25, (6), 1825-1833.

Park J. C., Park J.Y., (2013), "Asymmetric PZT bimorph cantilever for multi-dimensional ambient vibration harvesting", *Ceramics International*, 39, 653-657.

Park S.-E., Shrout T. R., (1997), "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *Journal of Applied Physics*, 82, (4), 1804-1811.

Priya S., (2007), "Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers", *Journal of Electroceramics*, (19), 165-182.

Priya S., (2010), "Criterion for material selection in design of bulk piezoelectric energy harvesters", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 57, (12), 2610-2612.

Priya S., Song H.-C., Zhou Y., Varghese R., Chopra A., Kim S.-G., Kanno I., Wu L., Ha D. S., Ryu J., Polcawich R.G., (2017), "A review on piezoelectric energy harvesting: materials, methods, and circuits", *Energy Harvesting and Systems*, 4, (1), 3-39.

Rai R., Coondoo I., Rani R., Bdikin I., Sharma S., Kholkin A.L., (2013), "Impedance spectroscopy and piezoresponse force microscopy analysis of lead free $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$ ceramics", *Current Applied Physics*, (13), 430-440.

Ren Z., and Ye Z.-G., (2014), "Effects of Mn-doping on PIN-PMN-PT ceramics with mpb composition", *Ferroelectrics*, 464, 130-135.

Riaz A., Fariha M., and Sourav B., (2017), "A review on energy harvesting approaches for renewable energies from ambient vibrations and acoustic waves using piezoelectricity", *Smart Materials and Structures*, (26), 085031.

Richter T., Denneler S., Schuh C., Suvacı E., Moss R., (2008), “Textured PMN-PT and PMN-PZT”, *Journal of American Ceramic Society*, 91, (3), 929-933.

Rittidech A., Chaisangk L., Tipakornitikul R., Bongkarn T., (2007), “Investigation of phase formation and transtion of (1-x)PMN-xPT in Morphotropic Phase Boundary”, *Ferroelectrics*, 355, 77-83.

Roundy S., Wright P.K., and Rabaey J., (2003), “A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes”, *Computer Communications*, 26, 1131-1144.

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.

Poterale S. F., S. Trolier-McKinstry, R. J. Meyer, G. L. Messing, (2011), “Processing, texture quality, and piezoelectric properties of $\langle 001 \rangle_c$ textured $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{TiO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 110, 014105.

Saadon S. and Sidek O., (2011), “A review of vibration-based MEMS piezoelectric energy harvesters”, *Energy Conversion and Managemenet*, 52, 500-504.

Seabaugh M. M., Vaudin M. D., Cline J. P, Messing, G. L. (2000), “Comparison of texture analysis techniques for highly oriented $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8), 2049- 54.

Sabolsky E.M., Trolier-McKinstry S., Messing G.L., (2003), “Dielectric and piezoeletric properties of $\langle 001 \rangle$ fiber-textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.325PbTiO_3 ceramics ”, *Journal of Applied Physics*, 93, (7), 4072-4080.

Sahul R., (2014), “Effect of Manganese Doping on PIN-PMN-PT Single Crystals for High Power Applications”, *Doctoral Thesis, The Pennsylvania State University*.

Sherrit S., Mukherjee B. K., (2012), “Characterization of piezoelectric materials for transducers”,in: S. S. N. Bharadwaja, R. A. Dorey, Editors, *Dielectric and Ferroelectric Reviews*, 175-244

Shrout T. R., Zhang S. J., (2007), “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?”, *J Electroceram*, 19, (1), 113-126.

Shukla A., Chouldary P. N. P, (2011), “Impedance and modulus spectrospy characterization of $\text{La}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ PbTiO_3 nanooceamcis”, *Current Applied Physics*, 11, 414-422.

Siang J., Lim M. H., Leong M. S., (2018), “Review of vibration-based energy harvesting technology: Mechanism and architectural approach” *International Journal of Energy Research*, 1-28.

Sil I., Mukherjee S., Biswas K., (2017), "A review of energy harvesting technology and its potential applications", *Environmental and Earth Science Research Journal*, 4, (2), 33-38.

Sojan S., Kulkarni R.K., (2016), "A comprehensive review of energy harvesting techniques and its potential applications", *International Journal of Computer Applications*, 139, (3), 0975-8887.

Suh D.-H., Lee D.-H., Kim N.-K., (2002), "Phase developments and dielectric/ferroelectric response in the PMN-PT system", *European Ceramic Society*, 22, 219-23.

Swartz S.L., Shrout T.R., (1982), "Fabrication of perovskite lead magnesium niobate", *Materials Research Bulletin*, 17, (10), 1245-1250.

Toprak A., Tigli O., (2014), "Piezoelectric energy harvesting: State- of -the -art and challenges", *Applied Physics Review*, 1, 031104.

Tressler J.F., Alkoy S., Newnham R.E., (1998), "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials", *Journal of Electroceramics*, 2, (4), 257-272.

Trolier-McKinstry S., (2008), "Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials". In: A. Safari, E. K. Akdoğan, Editors, "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Springer.

Uchino K., (2017a), "High-Power Piezoelectrics and Loss Mechanisms", In: Kenji Uchino, Editor, "Advanced Piezoelectric Materials, Second Edition", 730.

Uchino K., (2017b), "Relaxor Ferroelectric-Based Ceramics", In: Kenji Uchino, Editor, "Advanced Piezoelectric Materials", Second Edition, 127.

Uchino K., (2017c), "The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective", In: Kenji Uchino, Editor, "Advanced Piezoelectric Materials", Second Edition, 38.

Web 1, (2018), <http://www.ferropermpiezo.com/files/files/Ferroperm%20Catalogue> (Erişim Tarihi:1/09/2018).

Web 2, (2018), <http://www.americanpiezo.com/piezo-theory> (Erişim Tarihi:1/09/2018).

Wei C., Jing X., (2017), "A comprehensive review on vibration energy harvesting: Modelling and realization", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 1-18.

Yan Y., Cho K. -H., Priya Y., "Templated grain growth of <001>-textured 0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.325PbTiO₃ piezoelectric ceramics for magnetic field sensors", *Journal of the American Ceramic Society*, 94, (6), 1784-1793.

Yan Y., Wang Y. U, Priya S., (2012), "Electromechanical behavior of [001]-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics", *Applied Physics Letters*, 100, 1929005.

Yan Y., Zhou Y., Gupta S., Priya S., (2013), “Fatigue mechanism of textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ”, *Applied Physics Letters* 103, 082906.

Yan Y., Yang L., Zhou Y., Cho K.-H., Heo J.S., Priya S., (2015), “Enhanced temperature stability in $\langle 111 \rangle$ textured tetragonal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ”, *Journal of Applied Physics*, 118, 104101.

Yoon H.S., Washinhton G., Danak A., (2005), “Modelling, optimization, and design of efficient initially curved piezoceramic unimorphs for energy harvesting applications”, *Journal of Intelligent Systems and Structures*, 6, (10), 877-888.

Vaudin M.D., (2000), “Texture in electronic applications introductions and overview”, *Introduction and Overview NIST*, 10th October.

Zhang S., Alberta E. F., Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., (2005), “Elastic, piezoelectric, and dielectric characterization of modified $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 52, (11), 2131-2139.

Zhang S., Li F., (2012), “High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: Status and perspective”, *Journal of Applied Physics*, 111, 031301.

Zhang Y., Lupascu D. C., Aulbach E., Baturin I., Bell A., Rödel J., (2005), “Heterogeneity of fatigue in bulk lead zirconate titanate”, *Acta Materialia*, (53), 2203-2213.

Zhang Y., Song Z., Lv M., Yang B., Wang L., Chen C., Feng L., (2017), “Comparison of PMN-PT transparent ceramics processed by three different sintering methods”, *a*, 28, 15612–15617.

Zhao W., Jing L.E., Liu Z., and Zhou H., (2012), “Synthesis of high-aspect-ratio BaTiO_3 platelets by topochemical conversion and fabrication of textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-32.PbTiO}_3$ ceramics”, *Bulletin Korean Chemical Society*, 33, (7), 2305.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Berksoy Yavuz, 1985 yılında Bulgaristan'da dünyaya gelmiştir. Lise öğrenimini 2003 yılında Pendik (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'nde tamamlamıştır. 2004 yılında Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimini 2011 yılında tamamlamış ve Gebze Teknik Üniversite'sinde doktora öğrenimine başlamıştır. 2012-2015 yılında ENS Piezoaygıtlar Ltd. Şti.'de Ar-Ge sorumlusu olarak çalışmıştır. Yüksek lisans ve doktora eğitimi süresince Prof. Ebru Menşur Alkoy yürütücülüğünde TÜBİTAK 109M038, 112M791 ve 17M086, Prof. Sedat Alkoy yürütücülüğünde ise TÜBİTAK 110M627 araştırma projelerinde proje asistanı olarak görev almıştır. Son olarak Prof. Ebru Menşur Alkoy yürütücülüğünde FA9550-18-1-0450 nolu AFOSR (Air Force Office of Scientific Research) projesinde doktora bursiyeri olarak görev almıştır. Doktora tezini Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği A.B.D.'nda Aralık 2018'de tamamlayarak doktora derecesini almıştır. SCI kapsamında dergilerde yayınları bulunmaktadır. Ulusal ve Uluslararası konferanslarda sözlü sunumlarda bulunmuştur.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Berksoy-Yavuz A., Alkoy-Mensur E., (2018), “Enhanced Soft Character of Crystallographically Textured Mn-Doped Binary $0.675[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.325[\text{PbTiO}_3]$ Ceramics”, Journal of Electronic Materials, 6557-6566.

Berksoy-Yavuz A., and Mensur-Alkoy Ebru (2018), “Electrical Properties and impedance spectroscopy of crystallographically textured $0.675[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.325[\text{PbTiO}_3]$ ceramics”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 13310-13320.

Berksoy-Yavuz Ayşe, Menşur-Alkoy E., and Alkoy S., (2017), “Processing of <001> Oriented Textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.325\text{PbTiO}_3$ ”, International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2017, Istanbul-TURKEY, October 26-27 2017