T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP PİEZOSERAMİKLERİN ULTRASONİK MOTOR UYGULAMALARI

SİNAN DURSUN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP PİEZOSERAMİKLERİN ULTRASONİK MOTOR UYGULAMALARI

SİNAN DURSUN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

ULTRASONIC MOTOR APPLICATIONS OF CRYSTALOGRAPHICALLY TEXTURED PIEZOCERAMICS

SİNAN DURSUN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sinan Dursun 'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE : Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz

ÜYE : Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

ÜYE : Doç. Dr. Burç MISIRLIOĞLU

ÜYE : Doç. Dr. Cleva W. OW-YANG

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmanın amacı kristalografik dokuya sahip olarak üretilen üstün özellikli piezoelektrik seramikleri sonlu elemanlar analizi ile tasarımı yapılan yeni bir ultrasonik motor (USM) tasarımında kullanmak ve üretilen prototip cihazların temel ölçümlerini yapmaktır. USM uygulamasında kullanılacak seramiklerin hem sert hem de yumuşak piezoelektrik özellik göstermesi için seramiklerin üretimi iki temel yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için seçilen piezoelektrik seramiğe yapılacak uygun bir katkılama ile sert, seramiğin mikro yapısını kristalografik olarak yönlendirme ile de yumuşak karaktere sahip özellik kazandırılmıştır. Tez çalışması başlıca 5 temel bölümden oluşmakta ve bu bölümlerin her biri belirli bir amaca yönelik kendi içinde çalışmalar ve sonuçlar/iyileştirmeler içermektedir. İlk olarak USM uygulamasında kullanılacak seramik malzemenin seçilmesi amaçlanmıştır. Tek kristal özellikleri yüksek olan $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ –$PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ (PMN-PZT) esaslı piezoelektrik malzemesi verilen bir üçlü denge diyagramından seçilerek elektriksel özellikleri araştırılmıştır bunun sonucunda kristalografik yönlenmeye uygun olan seramik seçilmiştir. İkinci bölümde ise seçilen PMN-PZT seramiğine MnO_2 katkılaması yapılarak yüksek güç uygulaması için sert karaktere sahip olması sağlanmıştır. Daha sonraki bölümde kristalografik olarak <001> yönelimine sahip olarak dokulu seramik üretiminde kullanılacak tek kristal şablon parçacıkların üretimi ve faz, morfolojik büyümeleri ve kristalografik yönlenmeleri karakterize edilmiştir. Üretilen $BaTiO_3$ (BT) plakasal şablonları dokulu PMN-PZT üretiminde kullanılmıştır. Dokulu seramiklerin elektrik ve elektromekanik karakterizasyonu yapılarak üstün özellik gösteren dokulu seramik yüksek güç uygulaması için seçilmiştir. Dördüncü bölümde ise üretilen dokulu seramiklerin yüksek güç karakterizasyonu yapılarak ticari PZT4 seramiği ile yarışabilir düzeyde performans gösterdiği tespit edilmiştir. Son bölümde ise sonlu elemanlar analizi ile tez çalışmasına özgün altıgen stator'e sahip ultrasonik motor tasarımı yapılmıştır. Dokulu seramikler kullanılarak üretimi gerçekleştirilen prototip USM'ler 74.5 kHz' de 305 rpm dönme hızına ve 91 kHz' de doğrusal hareket edebilmektedirler.

Anahtar Kelimeler: Dokulu seramikler, Ultrasonik motor, Yüksek güç karakterizasyonu, Şablon parçacıklar, Elektriksel ve elektromekanik özellikler.

SUMMARY

The aim of this study is piezoelectric ceramics that produced with crystallographic textured with superior properties for use the application of an ultrasonic motor (USM) which designed by finite element analysis and to make basic measurements of the produced prototip devices. The production of ceramics were carried out with two basic approaches in order to used the ceramics in USM application which have both hard and soft piezoelectric properties. It was achieved to the selected piezoelectric ceramics have hard and soft combinatory by crystallographic orientation and an appropriate dopant addition. This thesis study was established five main sections which each of these sections include specific purpose to improvement study and results. In the first section, it is aimed to select ceramic material to be used in ultrasonic motor application. The $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ –$PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ (PMN-PZT) based piezoelectric material with high single crystal properties were investigated by choosing from a ternary equilibrium phase diagram as a result of ceramics were selected suitable for crystallographic orientation. In the second part, the selected PMN-PZT ceramics are made MnO_2-doped to increased hard character for high power application. The following section, it was characterized phase, morphological and crystallographic orientations of single crystal template particles which were used in production of the textured ceramics. Fabricated $BaTiO_3$ (BT) platelets were used in the production of textured PMN-PZT ceramics. The textured ceramics were used for high power application which selected and examined by electrical and electromechanical characterization of the textured ceramics. In the fourth part, High power characterization of textured ceramics was performed and it was determined that textured ceramics perform under high power condition at a competitive level with commercial PZT4 ceramics. In the last part, ultrasonic motor design was achieved, as originally hexagonal stator was done by using finite element method. The prototype ultrasonic motors, which were fabricated by using textured ceramics, could allowed move a rotational and linearly speed of 305 rpm at 74.5 kHz and at 91 kHz.

Key words: Textured ceramics, Ultrasonic motor, High power characterization, Template particles, Electrical and electromechanical properties.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca her konuda desteklerini, bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen danışmanlarım Prof. Dr. Sedat Alkoy ve Doç. Dr. Ebru Menşur Alkoy'a gerek akademik hayatta gerekse doktora çalışmamda derin bilgi ve tecrübelerini benimle her zaman paylaşan Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz'a,

Tezin gerçekleştirilebilmesi için gerekli maddi kaynağın önemli bir kısmı, 1649B031402083 başvuru numaralı TÜBİTAK 2211C "Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı" daha sonra 114M518 numaralı TÜBİTAK 1005 "Ulusal Yeni Fikirler ve Ürünler Araştırma Destek Programı" kapsamında ve son olarak da 1059B141500775 başvuru numaralı TÜBİTAK 2214A "Doktora sırası yurt dışı araştırma burs" destekleri alınarak karşılanmıştır. Bu nedenle TÜBİTAK'a vermiş olduğu maddi destekten dolayı,

Doktora çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Erdem Akça, M. Yunus Kaya, Mehmet Konyar ve Ayşe Berksoy-Yavuz, Mustafa Ünsal Ünver'e,

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan ve eğitim öğretim hayatım boyunca vermiş oldukları maddi-manevi sonsuz desteklerinden dolayı başta sevgili annem Raife Dursun, babam Aşur Dursun ve kardeşlerim Çiğdem Dursun, Şeyma Dursun'a,

Ve son olarak akademik hayatın zor ve stresli çalışma koşullarında desteğini her zaman her yerde hissettiren ve her şartta yanımda olan tezimin son altı ayında özlemlerini çektiğim sevgili eşim Burcu Dursun ile ona olan sevgimin ve duygularımın tarifini yazamadığım doktora tezimin tamamlanmasında bana en büyük gücü veren canım oğlum Selim Efe Dursun' a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLOLAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Özgün Değeri	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1. Elektroseramikler	6
2.2. Piezoelektrik Özellikler	6
2.3. Ferroelektrik Özellikler	11
2.3.1.Ferroelektrik Histerisiz Çevrimine Etki Eden Faktörler	17
2.4. Yüksek Güç Uygulamaları	26
2.4.1. Devamlı Ölçüm Modu (Continuous Mode)	27
2.5.Yüksek Güç Uygulamaları için Üstün Özellikli Piezoelektrik Malzeme Geliştirilmesi	29
2.5.1. Ultrasonik Motorlar için Piezoelektrik Malzeme Gereksinimi	30
2.6. Tek Kristal Şablon Parçacık Üretimi	33
2.6.1. Perovskite Yapıya Sahip Kurşunsuz Piezoseramikler	33
2.7. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi	34
2.8. Ultrasonik Motor Gereksinimi ve Geleneksel Motorlardan Farkı	35
2.8.1. Ultrasonik Motorların Sınıflandırılması	39
2.8.2. Doğrusal Ultrasonik Motorlar	42
2.8.3. Dönel Ultrasonik Motorlar	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	47
3.1. PMN-PZT Toz Sentezi ve Karakterizasyonları	47
3.2. Anizometrik Şablon Parçacıklarının Sentezlenmesi	51

3.2.1. Çubuksu Morfolojiye Sahip Tek Kristal Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi 52
3.2.2. Plakasal Morfolojiye Sahip Tek Kristal Şablonların Sentezlenmesi 53
3.2.2.1. $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) Şablonların Sentezi 53
3.2.2.2. $BaTiO_3$ (BT) Şablonların Sentezi 55
3.3. Dokulu Piezoseramiklerin Üretilmesi 57
3.4. Dielektrik, Ferroelektrik ve Piezoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi 59
3.5. Yüksek Güç Karakterizasyonu 62
3.6. Altıgen ve Dörtgen Prizma Geometrili Ultrasonik Motor Üretimi ve Karakterizasyonu 63
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 65
4.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PZT) Esaslı Tozların Üretimi ve Faz Analizleri 65
4.1.1. $MgNb_2O_6$ Tozunun Faz Analizi 65
4.1.2. PMN-PZT Kompozisyon Seçimi ve Kalsinasyon İşlemleri 66
4.1.3. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ (PMN-PZT) Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Faz Analizi 69
4.1.4. PMN-PZT Piezoseramiklerin Elektronik/Elektromekanik Karakterizasyonu 72
4.2. MnO_2 katkılı Piezoelektrik Seramiklerin Faz Analizi ve Elektronik/Elektromekanik Karakterizasyonu 87
4.3. Anizometrik Şablon Parçacıkların Sentezi Optimizasyon Sonuçları 99
4.3.1. Tungsten Bronze Yapısına Sahip $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) Şablonların Faz ve Mikro Yapı Analizi 100
4.3.2. Perovskite Yapısına Sahip Na0.5Ba0.5TiO3 (NBT) Şablonların Üretilmesi ve Karakterizasyonu 103
4.3.2.1. NBT Şablonların Faz Analizi ve Mikro yapı Karakterizasyonu 103
4.3.2.2. NBT Şablonların Yapısal Analizi ve Kristalografik Oryantasyonu 108
4.3.3. Perovskite Yapısına Sahip $BaTiO_3$ (BT) Şablonların Faz ve Mikro Yapı Karakterizasyonu 111

4.4. <001> Kristalografik Dokuya Sahip C1 Seramiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu 118
4.4.1. Dokulu Mikro Yapıya Sahip PMN-PZT Seramiğin/Mikroyapı ve Elektronik/Elektromekanik Karakterizasyonu 119
4.4.2. MnO_2 Katkılı Dokulu PMN-PZT Piezoelektrik Seramiklerin Faz-Mikroyapı ve Elektronik Karakterizasyon Sonuçları 129
4.5. <001> Kristalografik Dokuya Sahip Seramiklerin Yüksek Gü. Karakterizasyon Sonuçları 137
4.6. Ultrasonik Motor Sonlu Elemanlar Analiz ve Sürme İşlemlerine İlişkin Sonuçları 146
4.6.1. Kübik Geometrili Motorun Sonlu Elemanlar Analiz (SEA) Sonuçları 149
4.6.2. Altıgen Geometrili Motorun Sonlu Elemanlar Analiz Sonuçları 153
4.6.3. Ultrasonik Motor Prototiplerinin Sürülmesi ve Performans Ölçümleri 158
4.6.3.1. Kübik Geometrili USM'un Sürme Sonuçları 161
4.6.3.2. Altıgen Geometrili USM'lerin Sürme Sonuçları 164
5. GENEL SONUÇLAR 172

KAYNAKLAR 174
ÖZGEÇMİŞ 186
EKLER
Diğer Ekler (CD)

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
°	:	Derece
°C	:	Santigrat derece
°K	:	Kelvin
2θ	:	XRD yatay ekseni
A	:	Plaka alanı
Å	:	Angström (10^{-10} m)
a, b, c	:	Kafes parametreleri
C	:	Kapasitans
C_0	:	Eş değer devredeki numunenin elektriksel kapasitansı
C_1	:	Eş değer devredeki kapasitans
c_{ij}	:	Elastik esneklik (compliance)
C_w	:	Curie sabiti
D	:	Yük yoğunluğu
dB	:	Desibel
d_{ij}	:	Piezoelektrik yük katsayısı
d_{33}^*	:	Dinamik piezoelektrik yük katsayısı
E	:	Elektrik Alan
E_c	:	Zorlayıcı elektrik alan
$\overline{E_c}$	:	Ortalama zorlayıcı elektrik alan
E_c^+	:	Pozitif eksendeki zorlayıcı elektrik alan
E_c^-	:	Negatif eksendeki zorlayıcı elektrik alan.
E_{int}	:	İçsel dipolar elektrik alan
f_0	:	Admitansın faz açısının sıfır olduğu frekans
f_1, f_2	:	Rezonans/antirezonans frekansları pikinin 3dB sağı ve solundaki frekanslar
f_a	:	Anti-rezonans frekansı
f_m, f_n	:	Empedans değerinin minimum ve maksimum olduğu frekanslar
f_r	:	Rezonans frekansı
Hz	:	Hertz

k_{eff}	:	Etkin elektromekanik bağlaşma katsayısı
kHz	:	Kilohertz
k_{ij}	:	Tensörel elektromekanik bağlaşma faktörleri
k_p	:	Düzlemesel elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_t	:	Kanlık elektromekanik bağlaşma katsayısı
l	:	Numune boyu
L_1	:	Eş değer devredeki indüktans
mT	:	Mili Tesla
Ø	:	Numune çapı
P	:	Polarizasyon
$P_{akustik}$	:	Akustik güç yoğunluğu
P_D	:	Elektriksel dipol polarizasyonu yaratmaktadır
P_p	:	Doyum polarizasyonu
P_r	:	Kalıcı polarizasyon
P_s	:	Kendiliğinden polarizasyon
Q	:	Elekrtositriktif sabit
Q_m	:	Mekanik kalite faktörü
r	:	Efektif iyonik yarı çap
s_{ij}	:	Elastik katılık (stiffness)
$S_{max:}$	:	Maksimum elektrik alan altındaki gerinme
$S^{+}_{\max}$	:	Pozitif elektrik alan altındaki maksimum gerinme
$S^{-}_{\max}$	:	Negatif elektrik alan altındaki maksimum gerinme
S^{+}_{min}	:	Pozitif elektrik alan altındaki minimum gerinme
S^{-}_{min}	:	Negatif elektrik alan altındaki minimum gerinme
t	:	Numune kalınlığı
tanδ	:	Dielektrik kayıp
$\tan\delta_m$	:	Mekanik kayıp
T_c	:	Curie sıcaklığı
T_{cw}	:	Dielektrik sabitin Curie-Weiss kuralına uymaya başladığı sıcaklık
T_d	:	Depolarizasyon sıcaklığı.
T_f	:	Doğrusal çekmenin maksimum değere ulaştığı sıcaklık
T_{max}	:	Maksimum dielektrik sabitin elde edildiği sıcaklık
$T_{R\rightarrow T}$	:	Rhombohedral-tetragonal faz geçiş sıcaklığı

T_{onset}	:	Doğrusal çekmenin başladığı sıcaklık
T_{θ}	:	Curie-Weiss sıcaklığı
ν_{rms}	:	Titreşim hızı
$V_O^{\bullet\bullet}$	:	Oksijen Boşluğu
$V_A^{'}$	:	A-konumu boşlukları
$W_{kayıp}$	:	Rezonanstaki güç kaybı
x	:	Mekanik gerinme
X	:	Mekanik gerilme
Y_i^E	:	Elastik modül
Z	:	Empedans
Z^*	:	Kompleks empedans.
Z_m	:	Rezonanstaki empedans
ΔS^+	:	Pozitif elektrik alan altındaki gerinme farkı
ΔS^-	:	Negatif elektrik alan altındaki gerinme farkı
$\Delta\mu$	:	Kimyasal potansiyel
ε	:	Dielektrik geçirgenlik
ε'	:	Dielektrik sabitin gerçek kısmı
ε''	:	Dielektrik sabitin sanal kısmı
ε^*	:	Kompleks dielektrik sabit
ε_0	:	Vakumun geçirgenliği
ε_{max}	:	Maksimum dielektrik sabit
μ_e	:	Elektronik kimyasal potansiyeli
ρ	:	Yoğunluk
bkz.	:	Bakınız
DC	:	Doğru akım
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi
DTA-TG	:	Diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz
EPR	:	Elektron paramanyetik rezonans
JCPDS	:	Difraksiyon data kartı
KDP	:	KH_2PO_4
KNN	:	$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$
MFS	:	Morfotrofik faz sınırı
PZT	:	$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
YSZ	:	Y_2O_3 stabilize ZrO_2

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Temel simetri üzerinde piezoelektrik ve alt grubunun ilişkisi.	7
2.2:	Piezoelektrik ters ve düz etkinin malzemeye uygulanan basma ve çekme kuvvetleri etkisinde ve voltaj altında gösterimi.	9
2.3:	Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellik ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.	9
2.4:	Malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü.	11
2.5:	Perovskite kristal yapısı ve perovskite birim hücrelerin çarpılması ile oluşan tetragonal, ortorombik ve rombohedral yapılar.	12
2.6:	Ferroelektrik kristallerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve kendiliğinden polarizasyonunu gösteren şematik çizim a) Perovskite $BaTiO_3$ (BT), b) KH_2PO_4 (KDP) c) Rochelle tuzu ($KNaC_4H_4O_6$-$4H_2O$).	13
2.7:	Perovskite kristal yapısında ki $BaTiO_3$ birim hücresi. a) T > Tc polar olmayan paraelektrik (kübik) faz, b) T < Tc iyonların yer değişimi c) birim hücre yapısının değişmesi ile kendiliğinden polarizasyonun yönünün değişimi.	14
2.8:	Ferroelektrik BT kristalinin sıcaklığa göre faz değişimi ve muhtemel polarizasyon yönlerini gösteren çizim.	15
2.9:	Ferroelektrik histerisiz döngüsü ve döngüye eşlik eden domain domain çevrimi ve gerilme-elektrik alan eğrisi.	16
2.10:	Domain duvarlarının basit çizim gösterimi. a) Ters yönde polarizasyona sahip dipolleri ayıran 180° domain duvarı, b) 90° domain duvarlarını gösteren çizim.	17
2.11:	PZT katı çözeltisine ait ikili faz diyagramı.	18
2.12:	Nb- katkılı PZT seramiğin rhombohedral, tetragonal ve MFS yakınlarındaki ferroelektrik histerisiz döngüsü.	19
2.13:	Oda sıcaklığında sert PZT seramiğine ait polarizasyon-elektrik alan histerisiz döngüleri.	21

2.14: PZT kristalinin birim hücresinin alıcı ve verici katkı ile katkılanması sonucu oluşan kusur dipolleri a) alıcı dopant Fe3+, b) Nb^{5+} verici dopant. 21
2.15: Sert ve yumuşak PZT'ye ait ferroelektrik histerisiz döngüsü. 22
2.16: <001>, <110>, <111> kristalografik yönlenmeye sahip PMNT30 tek kristaline ait b) <001> yönünde yönlendirilmiş NB-BT dokulu seramiğinin ferroelektrik histerisiz. 23
2.17: Kutuplu PMN-PT tek kristalinin a) [001], b) [011] ve c) [111] yönlerinde muhtemel domain durumlarının çizimi. 24
2.18: Farklı şartlarda katkılanmış ve ısıl işlem yapılmış seramiklere ait ferroelektrik histerisiz döngüleri. a) Sert, b) katkısız ve c) yumuşak (atomca % 1 Nb katkılı) farklı şartlarda quench işlemi yapılmış PZT (58/42) seramiği. 26
2.19: Deneyel olarak belirlenmiş admitans frekans sektrumunda a) sabit voltaj ve b) sabit akım koşullarında yüksek güç karakterizasyon grafikleri. 28
2.20: Sert NKN piezoelektrik seramiğin Voltage (Vrms) ve Akım (Arms) değerleri ve sert PZT8 piezoelektrik seramiğin empedans frekans spektrumu. 29
2.21: Perovskite şablonların topo-kimyasal dönüşüm yöntemiyle üretimine ait gösterim. 34
2.22: Şerit döküm yöntemi ve Doctor Blade ile şablonların şerit döküm yönünde yönlendirilmesi. 35
2.23: Farklı Ultrasonik Motor tiplerinin farklı uygulamalarda kullanımı gösterilmiştir. 36
2.24: USM temel yapısı ve çalışma prensibi ve dönme harekete sahip örnek bir motorun yapısı ve bileşenleri. 37
2.25: EM motor ve piezomotor arasındaki verimlilik-güç, verimlilik-motor boyutu gösteren grafik. 39
2.26: Temel bir durağan dalga tipi USM çalışma prensibi ve durağan dalga tipine sahip bir USM' nin doğrusal hareket şeklini gösteren grafik. 41
2.27: Temel bir hareketli dalga tipi USM çalışma prensibi ve hareketli dalga tipine sahip bir USM. 42

2.28: Doğrusal harekete sahip minyatür motor örneği. a) Baltan eyleyicisinin bileşenleri, b) sonlu elemanlar analizi mesh gösterimi, c) monte edilmiş bir prototip, ve d) boyut karşılaştırması amacıyla 0.5 mm kalem ucu ile birlikte gösterimi. 42
2.29: Morita ve arkadaşlarının titanyum tüp üzerine kapladıkları ince PZT film ile ürettikleri ilk tasarımları ve aynı tasarımın kütlesel formda bir PZT tüp kullanılarak geliştirilen versiyonu. 43
2.30: Dönme hareketine sahip Koç'un tasarladığı ultrasonik motor. a) Motorun yan ve üstten görünüşü, b) motoru oluşturan bileşenler, c) bağlantıları tamamlanmış motorun görüntüsü. 44
2.31: Squiggle motor bileşenleri ve motorun hareket şekli. 45
2.32: Dönme ve doğrusal harekete sahip ultrasonik motorun bileşenlerinin gösterimi. 46
2.33: Tunçdemir tarafından geliştirilen silindir çubuk şeklinde basit yapılı dönel USM. 46
3.1: Tez çalışmasının ana hatlarını gösteren akım şeması. 47
3.2: Columbite $MgNb_2O_6$ tozunun üretim akım şeması. 48
3.3: PMN-PZ-PT bileşimlerine ait üçlü faz diyagramı ve belirli bir bölgeden seçilen PMN-PZT kompozisyonların gösterimi. 49
3.4: PMN-PZT kompozisyonlarının üretim süreçlerine ait akış şeması. 50
3.5: Ergiyik tuz sentez yöntemi ile tek kristal şablon parçacıkların üretimine ait akış diyagramı. 53
3.6: NBT plakasal şablon parçacıkların sentezlenmesine ilişkin akış şeması. 55
3.7: Anizometrik $BaTiO_3$ plakaların üretimine ilişkin akış şeması. 56
3.8: Dokulu piezoelektrik seramiklerin üretilmesine ilişkin görseller. 58
3.9: Bağlaşma katsayılarının hesaplanabilmesi için kullanılan titreşim modları ve geometrik boyutlar. 61
3.10: Yüksek güç karakterizasyon sistemini ve sistemdeki cihazların bağlantıları gösteren diyagram. 63
3.11: Altıgen ve kübik ultrasonik motor gövdeleri. 64
4.1: 1150°C Columbite $MgNb_2O_6$ tozuna ait X-ışını kırınım deseni. 66

4.2: PMN-PZT kompozisyonların seçildiği bölgeyi gösteren PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramı, seçilen kompozisyonların açık formülleri ve kısa isimleri. 67

4.3: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonuna ait XRD desenleri. 68

4.4: 1200°C' de 2 saat sinterlenen PMN-PZT kompozisyonlarına ait seramiklerin X-ışını kırınım desenleri. a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5, f) C6. 69

4.5: 1200°C' de 2 saat sinterlenen a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 ve f) C6 kompozisyonlarının $2\theta \approx 38^{o}$ civarındaki rhombohedral (-111)/(111) pik ayrışmasını gösteren XRD desenleri. 70

4.6: Seçilen PMN-PZT kompozisyonların; C1, C2, C3, C4, C5, C6, Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E), b) Bipolar Gerinme-Elektrik Alan (S-E) histerisiz davranışları. 73

4.7: Unipolar gerinme – elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. a) C3, b) C4, c) C5, d) C1, e) C6, f) C2. 73

4.8: Farklı kristal yapıya sahip PZT seramiklerin ferroelektrik histerisiz ve gerinme eğrileri. a) ve b) Rhombohedral $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$ ve c) ve d) 42/58 Tetragonal $Pb(Zr_{0.42}Ti_{0.58})O_3$. 77

4.9: PMN-PZT denge diyagramından belirli bir aralıktan seçilen C1-C6 kompozisyonlarına ait quench işlemine bağlı olarak karşılaştırmalı bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histeriz döngüleri. a) C3, b) C4, c) C5, d) C1, e) C6, f) C2. 79

4.10: Üç farklı ısıl işlem uygulanan BNT-15BT:1Fe kompozisyonlarına ait bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histeriz döngüleri. 82

4.11: C1-C6 PMN-PZT örneklerine ait bipolar (%) gerime - elektrik alan (S-E) eğrileri. 83

4.12: C1-C6 PMN-PZT örneklerinin unipolar gerinme-elektrik alan (S-E) eğrileri. 84

4.13: Molce % 2 MnO_2 katkılaması yapılan C_1 kompozisyonundaki tozun farklı sıcaklıklardaki 2 saat kalsinasyonu sonucu alınan XRD desenleri: a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C. 88

4.14: Farklı oranlarda % molce MnO_2 içeren 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş C_1 kompozisyonlarına sahip seramiklere ait XRD desenleri: a) 0, b) 0,5, c) 1,0, d) 1,5, e) 2,0. 90

4.15: 1200°C'de 2 saat sinterlenen ve molce a) %0, b) % 0,5, c) % 1, d) % 1,.5, e) % 2 oranlarında MnO_2 katkısı içeren seramiklerin kırık yüzeylerinin SEM mikrografları. 92

4.16: 1200°C'de 2 saat sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun farklı oranlarda % molce MnO_2 içeren seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri. 94

4.17: 1200°C'de 2 saat sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun farklı oranlarda % molce MnO_2 içeren seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. 95

4.18: 1200°C'de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun dielektrik kayıp (%tan δ), dielektrik sabiti $(\varepsilon)_r$ ve kalıntı polarizasyon değeri (Pr, $\mu C/cm^2$) değerlerinin farklı MnO_2 oranlarına göre değişimi. 96

4.19: 1200°C'de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun mekanik kalite faktörü (Q_m) ve piezoelektrik yük sabitinin (d_{33}, pC/N) farklı MnO_2 oranlarına göre değişimi. 98

4.20: Sentezlenen BNN tek kristal parçacıklara ait X-ışını kırınım deseni. 101

4.21: Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen BNN tek kristal çubuksu morfolojiye sahip şablonlara ait SEM görüntüleri. a) 1200°C'de 4saat, b) 1200°C'de 6 saat ve c) 1300°C'de 6 saat. 102

4.22: Farklı morfolojide şablonların kullanılması ile seramiklerin üstün özellik yönleri. a) Tungsten bronze yapı <001> yönlü çubuksu şekilde şablonlar, b) <001> plakları ile üretilen dokulu seramiklerin üstün özellik yönleri. 103

4.23: BiT, NbiT ve NBT partiküllerinin X-ışını kırnım desenleri a) $Bi_4Ti_3O_{12}$, b) $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ve $Na_{0.5}Bi_{0.5}T_iO_3$ şablonlarına ait c) molce % 0 mol, d) % 25 e) % 90 mol fazladan Na_2CO_3 içeren $Na0_{.5}Bi_{0.5}TiO_3$. 106

4.24: III. aşamada üretilen NBT partiküllerinin SEM mikro-fotoğrafları. 107

4.25: Molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT şablonların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. 108
4.26: NBT şablonlarından alınan EBSD tarama görüntüleri ve kristalografik yönlenme haritaları. 109
4.27: NBT şablonlarından alınan EBSD tarama görüntüleri ve kristalografik yönlenme haritaları. 110
4.28: Molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT şablondan alınan TEM mikrofotografları. b) Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü c) aynı bölgeden alınan "seçilmiş alan elektron kırnım deseni (SAED). 111
4.29: $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) öncül şablonların X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüsü. 113
4.30: Sadece su ile yıkanan $BaTiO_3$ (BT) plakasal parçacıklarının X-ışını kırınım deseni ve SEM fotoğrafı. 114
4.31: BT plakaların hacimce farklı oranlarda ve sürelerde HNO_3 ile yıkama sonrası elde edilen X-ışınları kırınım deseni. 115
4.32: Farklı hacimlerde ve farklı yıkama şartlarında BT şablon parçacıklarının mikro yapısına ilişkin SEM görüntüleri. 116
4.33: Tetragonal ayrışmaya sahip yüzey kalitesi iyileştirilmiş (001) BT plaklarına ait X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüsü. 117
4.34: 1150°C' de hacimce % 1, %3 ve %5 $BaTiO_3$ şablon içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) seramiğinin X-ışınları kırınım deseni. a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterleme işlemi yapılan C1 seramiği. 121
4.35: 1150°C'de 6 saat sinterleme işlemi yapılan PMN-PZT seramiklerin SEM görüntüleri. a,b) şablon içermeyen PMN-PZT seramiklerin sinterlenmiş ve kırık yüzeylerinin 2 saat c,d) 2 saat, e,f) 6 saat, g,h) 10 saat süreyle sinterlenmiş SEM görüntüleri. 123
4.36: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT bipolar P-E grafikleri. 124
4.37: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 şablon içeren Quench edilmiş 126

PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen bipolar gerinme - elektrik alan grafikleri.

4.38: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 BT şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen unipolar gerinme - elektrik alan grafikleri. 128

4.39: 1150°C'de 6 saat sinterlenen BT şablon içeren ve içermeyen taneleri rast gele yönlenmiş PMN-PZT seramiğinin X-ışını kırınım deseni. 131

4.40: 1150°C'de 6 saat sinterlenen, hacimce % 3 BT şablon ve molce a) %1, (C1-3BT-1Mn) b) %1.5, (C1-3BT-1.5Mn), c) (C1-3BT-2Mn) % 2 MnO_2 içeren PMN-PZT seramiklerin SEM görüntüleri. 132

4.41: Taneleri rast gele yönlenmiş ve farklı miktarlarda molce % MnO2 içeren dokulu ve dokusuz PMN-PZT seramiklere ait a) bipolar P-E, b) bipolar %S-E, c) unipolar %S-E histerisiz döngüleri. 133

4.42: 1150°C'de 6 saat sinterlenen C1 seramiklerinde dielektrik sabiti ve dielektrik kayıpların sıcaklığa bağlı değişimi. a-d) C1-0BT-0Mn, b-e) C1-0BT-0Mn-Quench, c-f) C1-3BT-1.5Mn %3 şablon ve %1.5 mol MnO_2. 135

4.43: Dokulu (C1-3BT-1.5Mn) ve dokusuz (C1-0BT-0Mn) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerinin a) mekanik kalite faktörünün (Q_m), b) düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p)'nın sıcaklığa göre değişimi. 136

4.44: Yüksek güç karakterizasyonu yapılan k_{31} titreşim moduna sahip seramiklerinin seramiklerin boyutları. 138

4.45: HiPoCS' sisteminin ölçüm alındığı sırada çekilmiş görüntüsü. 139

4.46: Butterworth Van Dyke eşdeğer devresinden türetilen 3dB metoduna göre Rezonans/Anti rezonans frekanslarından hesaplanan Qa ve Qb değerleri. 140

4.47: k_{31} titreşim moduna ait PMN-PZT esaslı seramiklerin farklı titreşim hızlarında empedans-frekans spektrumu a) R-0Mn (C1-0BT-0Mn) b) T-1.5Mn (C1-3BT-1.5Mn). 141

4.48: Piezoelektrik seramiklerin sahip olduğu mekanik kaite faktörlerinin titreşim hızına göre değişimi. a) Dokulu PMN-PZT ve ticari PZT4, b) Dokulu ve dokusuz PMN-PZT karşılaştırılması. 143
4.49: PMN-PZT ve ticari PZT seramiklerinin artan titreşim hızı ile rezonans frekansının kayması. 144
4.50: Seçilmiş bazı seramiklerin başarım ölçüsünün (Figure of merit) farklı titreşim hızlarına göre değişimi. 145
4.51: PMN-PZT ve PZT4 seramiklerinin a) değişen titreşim hızlarına göre sıcaklık ölçümü, b) Mekanik kalite faktörünün mekanik enerji yoğunluğuna göre değişimi. 146
4.52: Mashimo ve Toyoma tarafından (2010) tasarlanan 14 mm boyutlara sahip kübik prizma geometrisinde dönel ve doğrusal harekete sahip motorun tasarımı ve kullanılan malzemelerin tablosu. 148
4.53: 4 adet PZT4 piezoelektrik seramik kullanılan kübik geometrili statörün ve üzerine yapıştırılacak piezoelektrik seramiklerin çizimi ve özelliklerini gösteren tablo. 149
4.54: ATILA sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan Kübik geometrili PZT4 Seramiğinden yapılan USM motor. Polarize yönleri şekil üstünde gösterilmiştir. Plakalar arası faz farkı 90 derecedir. 150
4.55: Sonlu elemanlar analizi ile a) 15 mm kübik geometrili 4 adet PZT seramiğin kullanıldığı USM motor gövdesi ve b) 72 kHz'de dönme hareketinin gösterimi. 152
4.56: ATILA sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan Kübik geometrili PZT4 Seramiğinden yapılan USM motor. Polarize yönleri şekil üstünde gösterilmiştir. Plakalar arası faz farkı 0 derecedir. 153
4.57: 6M-PZT4 motor gövde ve PZT4 seramiklerin boyutlarını gösteren şekil ve tablo. 154
4.58: 6M-PZT motorun-piezoelektrik seramik plakalar arası faz farkı 90 derece olduğunda ki empedans-frekans grafiği. 155
4.59: 6M-PZT 6M-PZT motorun- piezoelektrik plakalar arası faz farkı 0 derece. Tüm seramiklerin dış yüzeylerinin kutuplama yönleri pozitif stator e temas eden yüzeyleri ise negatif yöndedir. 156

4.60: Altıgen geometrili PZT4 seramiklere sahip USM- plakalar arası faz farkı 0 derece. Ardışık piezoelektrik PZT4 seramiklerinin polarizasyonları içeriden dışarıya diğerininki ise dışarıdan içeriye doğrudur. 158
4.61: Prototipleri yapılan USM' lerin HIOKI LCR metre ile empedans-frekans ve faz açısı – frekans grafiklerinin alınmasını gösteren ölçüm düzeneği. 159
4.62: Kübik ve Altıgen gövdeye sahip USM' lerin sürme (drive) işlemlerinin ve performans ölçümlerinin yapıldığı düzenek. 160
4.63: 4M-PZT ve 6M-PZT motorların sürme işlemi için seramiklerin bağlantı şekilleri. 161
4.64: 15 mm'lik kübik (4M-PZT4) USM nin PZT seramikler, stator ve stator içende rahatça hareket edebilen mil (rotor) görüntüleri ve USM nin Empedans (kΩ) - Frekans (kHz)- grafiği. 162
4.65: Dokulu seramiklerden yapılan Kübik geometrili USM' nin Empedans-Frekans grafiği a) 4M-T-standa bağlı-mil yok, b) 4M-T-standa bağlı-mil. 164
4.66: Dokulu seramiklerden prototipi yapılan Altıgen USM' nin kablo bağlantıları yapılmış mili yerleştirilmiş sürme işlemi için hazır görüntüsü. 165
4.67: Motor içindeki milin pozisyonuna göre motorun rezonans/anti rezonans piklerinin değişimini gösteren grafik. 166
4.68: 6M-T dokulu altıgen motorun mil ile frekansa bağlı dönme hız ölçüm grafiği ve dönme esnasında alınan fotoğrafı. 167
4.69: Yükleme ile sürme işlemi yapılan dokulu seramiklere sahip altıgen USM. 168
4.70: 6M-T, 6M-R, 6M-PZT4 prototip USM'lerin HIOKI LCR metre ile ölçümleri sonucunda faz açısı- frekans grafikleri ve faz açıları. 169
4.71: Dokulu ve dokusuz PMN-PZT ve ticari PZT4 den yapılan USM'lerin dönme hızlarının frekansa göre karşılaştırılması. 170

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	PZT sistemine yapılan farklı katkılar ve katkıların özelliklerine etkileri.	20
2.2:	Sert PZT8 orta sert PZT4 ve yumuşak PZT5A'nın dielektrik ve elektromekanik özellikleri.	30
2.3:	Ultrasonik motorların avantajları ve dezavantajları.	38
3.1:	MFS yakınlarında seçilen 6 farklı PMN-PZT kompozisyonun genel formülü.	49
4.1:	PMN-PZT Kompozisyonların isimlendirilmeleri, açık formülleri ve bu kompozisyonların mol oranları.	67
4.2:	1200°C' de 2 saat sinterlenen PMN-PZ-PT seramiklerine ait ağırlık kayıpları, kalınlık değişimleri, çekme ve deneysel yoğunluk ölçüm sonuçları.	70
4.3:	Morfotropik faz yakınlarında farklı yerlerden seçilen Zhang ve ark. (2007) tarafından büyütülen PMN-PZT tek kristal kompozisyonlarının dielektrik, piezoelektrik ve elektromekaniksel özelliklerinin PMN-PT tek kristali ile karşılaştırılması.	71
4:4:	C1-C6 PMN-PZT kompozisyonlarının bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	74
4.5:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna sahip C1 seramiğinin elektriksel özelliklerinin literatürde yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılması.	75
4.6:	C1-C6 kompozisyonlarına sahip PMN-PZT seramiklerinin 20 kV/cm elektrik alan altındaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.	80
4.7:	C1, C2, C3, C4, C5 ve C6 seramiklerinin elektrik/elektromekanik özellikleri.	86
4.8:	1200°C' de 2 saat sinterlenen C1 kompozisyonu ve ticari PZT4'nin elektronik ve elektromekanik karşılaştırılması.	87

4.9: Molce farklı (%0 - %2) katkılama yapılan C_1 kompozisyonuna sahip örneklerin 1200°C'de 2 saat sinterlenmesi sonrası meydana gelen % ağırlık kaybı, radyal çekme ve deneysel yoğunluk sonuçları. 89

4.10: 1200°C'de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun % molce MnO_2 miktarına göre elektriksel özellikleri. 99

4.11: Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen tek kristal BNN parçacıklarının boyut analiz tablosu. 103

4.12: 1150°C'de 2 saat, 6 saat, 10 saat sinterlenmiş BT şablon parçacık içermeyen (C1R) ve %1, %3, %5 BT şablon içeren (C1V1,CV3,C1V5) PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) seramiklerinin % maksimum unipolar gerinme, d_{33}^{*}(pm/V=pC/N) ve % histerisiz değerleri. 129

4.13: Kristalografik <001> yönünde yönlendirilmiş %3 $BaTiO_3$ içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerin molce %1 ,%1.5 ve %2 katkı oranlarının ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri üzerinde etkisi. (d_{33}: berlincourt, d_{33}^{*}:yüksek alan unipolar %S-E eğrisinden hesaplanan). 134

4.14: Ticari PZT4, Dokulu (C1-3BT-1.5Mn) ve dokusuz (C1-0BT-0Mn), molce %1.5 MnO_2 içeren (C1-0BT-1.5Mn) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerinin mekanik kalite faktörünün (Q_m) ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p)'nin sıcaklığa göre değişimi. 137

4.15: Altıgen stator'e sahip hazırlanan prototip motorların ve performans ölçümlerinin karşılaştırılması: C1-T : C1-3BT-1.5Mn, C1R-: C1-0BT-0Mn. 171

1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte global ölçekte gelecek 25 yıl içinde, medikal uygulamalardan savunma sanayine, görüntüleme sistemlerinden uzay uygulamalarına ve daha bir çok alanda kullanılan robotik ve mekatronik sistemlere ihtiyaç giderek artacaktır. Bu nedenle, milli hedefler düşüldüğünde yüksek teknoloji üretmek isteyen Türkiye'nin hassas hareket kabiliyetine sahip (mikrometre mertebesinde), küçük boyutlu (cm - mm arası), elektromanyetik etkileşime girmeyen, küçük boyutlarda verimliliği yüksek (elektromanyetik motorların tersine) motorlara ihtiyacı artacaktır. Geleneksel motorların karmaşık yapısı ve temel kısıtlamalarından dolayı, 1 cm^3 den küçük olarak üretildiğinde yeterli enerji verimliliğini sağlayamamaktadır. Bu nedenle yüksek güce sahip ultrasonik enerjiyi kullanarak geliştirilen ultrasonik motorlar (USM) geniş ilgi uyandırmıştır. 1980'lerden beri yeni motor konsepti olarak geliştirilmekte olan USM'ler küçük boyutlarda üstün özelliklere sahiptir. Bir USM'de piezoelektrik malzemelerin ters piezoelektrik etkisi kullanılır ve elastik gövdenin titreşimlerine göre hareket ortaya çıkar temel alınır [Uchino, 2008]. USM'lerin ana bileşeni olan piezoelektrik malzemeler maruz kaldıkları mekanik bir etkiye elektriksel bir tepki veren ve tersi olarak, elektriksel bir girdiye de mekanik bir tepki veren malzemelerdir. Bu motorların tasarımı ve üretiminde genellikle taneleri rastgele yönlenmiş poli kristalin piezoseramikler veya nadiren de piezoelektrik tek kristaller (single crystal) çeşitli geometrilerde ve formlarda kullanılmaktadır.

Diğe taraftan literatürde kristalografik olarak belirli bir yönde yönlendirilmiş mikro yapıya sahip üstün özellikli piezoseramiklerin [Alkoy and Dursun, 2013] üzerine birçok özgün çalışma bulunmasına rağmen dokulu seramiklerin aygıt uygulaması literatürde ve uygulamada çok büyük eksiklik olarak göze çarpmaktadır. Bunun temel nedeni dokulu seramiklerin üretim yöntemlerinin yarattığı sınırlamalar nedeniyle bu seramiklerin ancak ince kesitlerde üretilebiliyor olmasıdır. Dolayısıyla ince kesitli seramiklerin kullanılabileceği özel uygulamalar dokulu seramiklerin kullanıma girmesine olanak verebilir. Doku kazandırılmış seramiklerin tek kristalleri ile yarışabilecek düzeyde özellik gösterdiği ve üretimi çok daha ucuz olduğundan dokulu seramikler ile üretilen ultrasonik motorların bilime, teknolojiye ve ekonomiye çok büyük faydalar sağlayacağı düşünülmektedir.

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Özgün Değeri

Bu doktora çalışmasındaki temel amaç piezoelektrik seramiğe doku kazandırılarak dokusuz örneğine göre daha üstün özellikler gösteren piezoelektrik seramiğin yine tez kapsamında tasarımı yapılan ultrasonik motor uygulamasının yapılması ve ticari piezoelektrik seramik ile yapılan USM ile karşılaştırılmasıdır.

Bir yüksek güç uygulaması olan ultrasonik motorlar manyetik alandan etkilenmediği için genellikle uydularda, sağlık alanında görüntüleme cihazlarında (MRI gibi), hassas ve hızlı tepki süresi nedeniyle çok hassas savunma uygulamalarında kullanılmaktadır.

Yüksek güç uygulama cihazları rezonans frekansında ve büyük alternatif sinyal altında çalıştırıldığında cihazın aktif bileşeni olan piezoelektrik malzemede ısınma meydana gelir. Cihaz içerisinde piezoelektrik elementlerin ısınması elektrik ve elektromekanik özelliklerin bir anda düşmesine yol açarak cihazın çalışma frekans kararlığın bozulmasından cihazın doğru bir şekilde çalışmamasına kadar ilerleyebilir. Bu nedenle piezoelektrik malzemelerin ısınmaya karşı dirençli olması aynı zamanda da uygulanan elektrik enerjisini mekanik enerjiye etkili şekilde çevirebilme özelliğine sahip olmalıdır. Başka bir deyişle yüksek sürme voltajı koşullarında piezoelektrik malzemenin ısınma problemlerine karşı yüksek mekanik kalite faktörüne ve diğer taraftan da yüksek elektromekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Fakat mekanik kalite faktörü ve elektromekanik özellikler birbirini tüketerek büyüyen özelliklerdir. Örneğin genellikle USM uygulamasında kullanılan sert karakter PZT yüksek mekanik kalite faktörüne sahip olmasına rağmen (Q_m =1000) piezoelektrik yük katsayısı (d_{33} = 225 pC/N) ve elektromekanik bağlaşma katsayıları (k_{31} = 0.3, k_{33} = 0.64) ise nispeten düşüktür. Bu nedenle yüksek güç uygulamaları için hem sert hem de yumuşak özellik gösterebilen malzeme geliştirilmesi bu çalışmanın temel motivasyonlarından biridir. Böyle bir seramiği geliştirmek için iki farklı seramik süreç stratejisi uygulanmıştır bunlar; 1) seçilen bir piezoelektrik sistem için uygun katkılama bileşiği yapılarak mekanik kalite faktörünün artırılması, 2) katkılama yapılan sistemi uygun şablonlar kullanarak kristalografik yönde dokulu mikro yapıda üreterek elektromekanik özelliklerin artırılması amaçlanmıştır. Bunun için tek kristal değerleri oldukça yüksek olan $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ esaslı poli-kristalin malzeme seçilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramında belirli bir aralıkta 6 farklı kompozisyon seçilmiştir. Seçilen bu kompozisyonların elektronik ve elektromekanik özellikleri belirlenerek 6 farklı kompozisyon içinden dokulu seramik üretimi için 0.4 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – 0.25 $PbZrO_3$ – 0.35 PT kompozisyonu prototip olarak seçilmiştir. Prototip kompozisyonuna sert karakter özelliği için MnO_2 katkısı yapılmıştır. Üstün özellikli dokulu mikro yapıya sahip piezoelektrik malzeme üretimi içinse öncelikle şablon tek kristal parçacıklar üretilmiştir. İğnesel ve plakasal üretilen şablonların faz, morfolojik ve kristalografik olarak incelemeleri yapılarak şablonların mikro yapısal kalitesi artırılmıştır.

Yüksek güç uygulamalarında seramik malzemeler rezonans frekansında yüksek AC voltaja maruz kaldıklarından dolayı seramiklerde ısınma problemleri ortaya çıkar. Piezoelektrik malzemelerde ısınma problemi piezoelektrik özelliklerin kaybedilmesine yol açabilir. Bu nedenle tez kapsamında geliştirilen üstün özellikli dokulu seramiklerin ve ticari PZT4 seramiğinin yüksek güç karakterizasyonu TÜBİTAK 2214A "Doktora sırası yurt dışı araştırma burs" desteği ile A.B.D'de Pennsylvania devlet üniversitesinde Prof. Dr. Kenji Uchino danışmanlığında yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı yüksek AC voltajı altında <001> kristalografik yönlenmeye sahip PMN-PZT seramikleri ile ticari PZT4 seramiğin, farklı titreşim hızları altında empedans frekans spektrumunun değişimini incelemektir.

Dokulu seramikler kullanılarak yapılan bir ultrasonik motor uygulaması bilgimiz dahilinde henüz literatürde olamayan bir çalışma başladığıdır. Esasına bakıldığında USM çalışanlar araştırmacılar USM'de kullandıkları seramikleri ticari olarak temin edip motor karakterizasyonuna yoğunlaşırlarken, yüksek güç uygulamaları için seramik prosesi çalışanlar ise literatürde var olan bir tasarım üzerinden seramiklerin performansını karşılaştırırlar. Fakat bu çalışmanın en önemli özgün yanı ve hedefi üstün özellikli dokulu seramiklerin üretilerek yeni bir tasarımla ve literatürdeki benzerlerine göre daha basit sürme şartlarına sahip USM geliştirilmesidir. Geliştirilen altıgen stator'e sahip USM'da aynı sürme koşullarında sadece frekans değiştirilerek dönme, öteleme ve spiral hareketleri elde edilmektedir. Bunun yanında üstün özellikli seramiklerin geliştirilen USM'de performans artışına yol açtığı görülmüştür.

Bu tez çalışması konusu oldukça özgün dür. Bundan dolayı tez çalışmasında sırası ile TÜBİTAK 2211C "Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı" daha sonra

TÜBİTAK 1005 “Ulusal Yeni Fikirler ve Ürünler Araştırma Destek Programı”ndan ve son olarak da TÜBİTAK 2214A “Doktora sırası yurt dışı araştırma burs” destekleri alınmıştır. Tez konusunun önemi ve literatürde dolduracağı boşluk aşağıda özetlenmiştir;

- Bir ultrasonik motor tasarımının sonlu elemanlar analizi ile geliştirilmesi ve ticari piezoseramikler ile tasarımın doğrulanması,
- Ultrasonik motor uygulamasına uygun özelliklerde bir piezoelektrik seramik bileşimin seçilmesi ve geliştirilmesi,
- Bu bileşimin dokulu olarak elde edilmesi için gerekli tek kristal şablon parçacıkların sentezlenmesi,
- Şablonlu tane büyütme ve şerit döküm yöntemleri ile seçilen piezoelektrik seramik bileşimin dokulu olarak üretilmesi,
- Elde edilen dokulu seramiklerin, optimize edilen USM tasarımında kullanılması yoluyla yeni nesil bir USM üretilmesi,
- Performans testleriyle bu USM’un muadillerinden daha üstün bir performans gösterdiğinin doğrulanması hedeflenmektedir.

Ayrıca bu tez çalışması;

i) Literatürde dokulu seramikler ile ilgili aygıt uygulama çalışmalarında var olan büyük bir boşluğu dolduracak,
ii) Ulusal ölçekte San-Tez, TEYDEB gibi endüstriyel uygulama ayağı olan projelere ve ticari uygulamalara öncülük edebilecek,
iii) Bilgi iletişim, Havacılık, medikal, robotik ve savunma gibi ileri teknoloji gerektiren alanlarda ihtiyaç duyulan mm boyutlarındaki manyetik ortamdan etkilenmeyen motorların geliştirilmesi ve üretim teknolojilerine ilişkin bir altyapı ve uzmanlığın oluşmasını sağlayacaktır.

Tez çalışmasında ulaşılması planlanan temel hedefler;

- Belirli bir uygulama (USM) için özel tasarlanmış ve geliştirilmiş seramik bileşimi,

- Bu bileşimde üretilmiş ve kristalografik olarak doku kazandırılmış ince seramik plakalar,
- Dokulu seramikler ile üretilmiş ultrasonik motorlar,
- Dokulu seramiklerin ticari bir aygıtta kullanılabilirliğinin ve performans iyileştirmesi sağladığının doğrulanması,
- Geliştirilen bileşim, tasarım ve teknolojilerin patentlenmesidir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

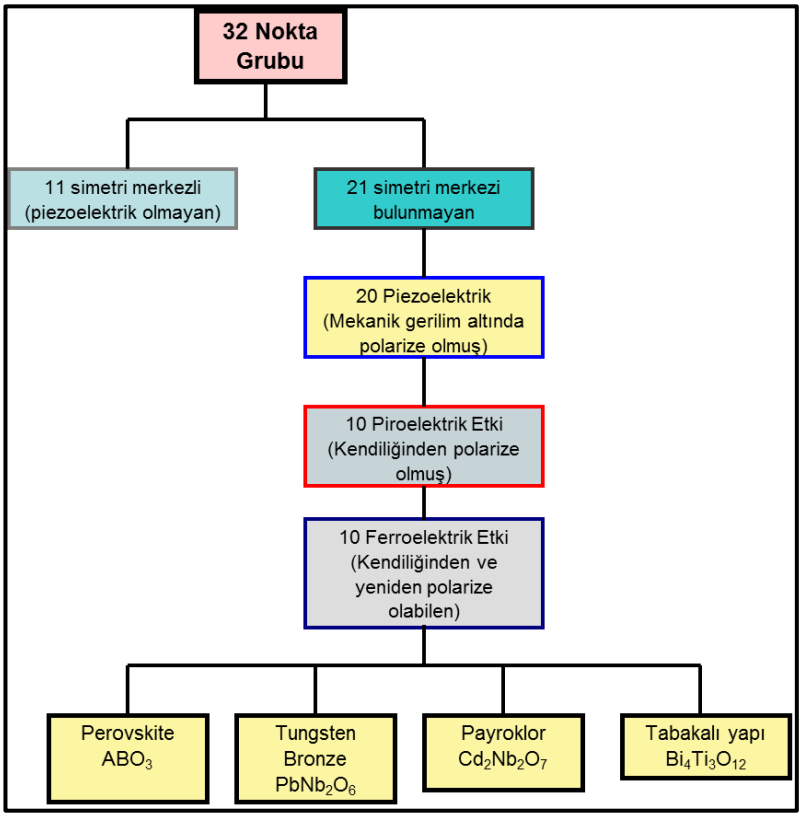
2.1. Elektroseramikler

Elektronik seramikler 20. yüzyılın ortalarından itibaren yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin bulunmasıyla birlikte pek çok elektronik uygulamada kullanılmıştır. Elektroseramikler dünya genelinde diğer ileri seramiklerin kullanım oranına göre düşük yüzdeli olmasına rağmen yüksek katma değere sahip olduğundan dolayı elektronik malzemeler, seramikler içerisinde büyük bir pazar payına sahiptir. Elektronik seramik malzemelerin uygulamaları oldukça geniş olmakla beraber bu uygulamalardan bazıları; elektroseramiklerin dielektrik özelliklerinden kapasitörlerde, yarı-iletken özelliklerinden ısıtıcılarda, elektrotlarda, gaz detektörlerinde, varistörlerde, termistörlerde, iyonik iletkenlik özelliklerinden pillerde, optik özelliklerinden optik fiberlerde kullanılır. Bununla birlikte elektroseramiklerin içinde piezoelektrik seramik olarak adlandırılan bir grup seramik, genellikle eyleyici, dönüştürücü, sualtı görüntüleme, dinleme, haberleşme (sonar, hidrofon), otomatik ateşleme sistemleri, medikal görüntüleme (ultrason) uygulamalarında kullanılır.

2.2. Piezoelektrik Özellikler

Katılarda piezoelektrik kavramının anlaşılması tek kristallerin içyapılarının anlaşılmasıyla başlamıştır. Bu kristaller pozitif ve negatif iyonlardan oluşmuş kimyasal bir bileşime sahiptir ve bu iyonlar kristal içinde belirli yerlerde tekrarlanıp kristal örgü oluştururlar. Örgünün tekrarlanan en küçük birimi birim hücre olarak adlandırılır ve birim hücrenin sahip olduğu simetri piezoelektrik özelliğin olup olmadığını belirler. Ayrıca Neumann prensibine (Neumann's principle) göre kristalin içyapısının simetrisi dış özelliklerinin simetrisini yansıtır yani bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek durumundadır [Newnham, 2005]. Şekil 2.1 de görüldüğü gibi 32 nokta grubunun temel 7 alt bölümü vardır, artan simetri sırasına göre, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rhombohedral (trigonal), hekzagonal ve kübik 'dir [Haertling, 1999]. Bu 32 nokta grubunun 21'i simetri merkezine sahip değildir (piezoelektrik için gerekli

koşulu sağlar) ancak bunlardan 20'si piezoelektrik özellik gösterir, kalan 1 grup diğer simetri gruplarının karışımı olduğu için simetri merkezi olmamasına rağmen piezoelektrik özellik göstermez. Bu 20 nokta grubunun da 10 tanesinde mekanik gerilme altında polarizasyon meydana getirilirken geri kalan 10 tanesi ise kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Bu kristallerde kalıcı polarizasyon bulunduğundan kristal, hem piezoelektrik hem de piroelektrik davranış gösterir. Bu 10 grubun altında da kendiliğinden ve yeniden yönlendirilebilir polarizasyon gösteren malzemelerin oluşturduğu bir alt grup bulunur. Bu alt grup ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik davranışlarının hepsini gösterir.



Şekil.2.1: Temel simetri üzerinde piezoelektrik ve alt grubunun ilişkisi.

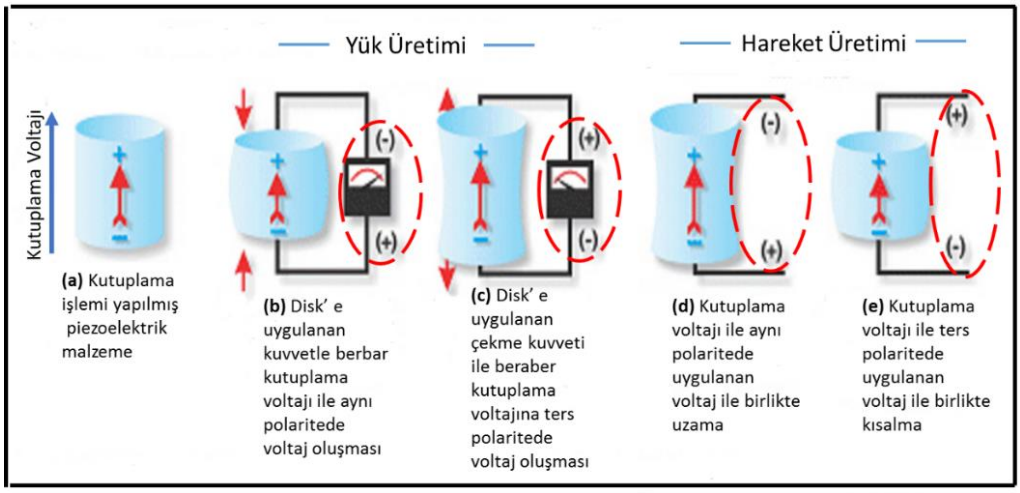
Simetri merkezi bulunmayan kristallerde piezoelektrik özellik 18.yy sonlarına doğru Jacques and Pierre Curie tarafından quartz, turmalin gibi kristallere uygulanan etki kuvvetine karşı tepki olarak, kristal yüzeyinde elektrik yüklerinin birikmesiyle keşfedilmiştir. Yunancadan gelen "piezo" nun sözcük anlamı sıkışma veya baskı yapma anlamına gelir.

Bir dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında malzemede az da olsa şekil değişimi meydana gelmektedir, şekil değişimi uygulanan elektrik alanın karesiyle orantılıdır ve buna elektrostriktif etki adı verilir.

$$x = Q\varepsilon^2 E^2 \tag{2.1}$$

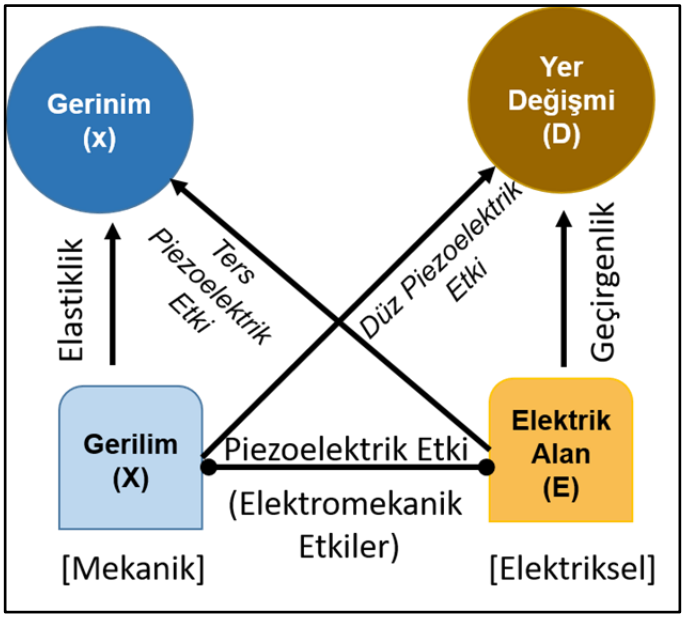
Eşitlik 2.1'de x: gerinme; Q: elektrostriktif sabiti; E ise elektrik alandır. Elektrostriktif etki tersinir değildir yani malzemeye uygulanan herhangi bir etkiye karşı malzemede elektrik alan meydana gelmez. Piezoelektrik özellik ise simetri merkezine sahip olmayan dielektrik bir malzemeye herhangi bir kuvvet/gerilim uygulandığında uygulama yönüne ters doğrultuda polarizasyon meydana gelir ve malzeme yüzeyinde yük açığa çıkar bu yük iki malzeme yüzeyi arasında potansiyel farka sebep olur. Bu özellik tersinir olduğundan, piezoelektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında ise elektrik alanın yönüne bağlı olarak malzeme boyunda ve eninde şekil değişimi meydana gelir [Moulson and Herbert, 2003].

Şekil 2.2. Kutuplanmış bir piezoelektrik bir malzemenin çekme veya basma kuvvetleri etkisinde ve uygulanan voltajın polaritesine göre düz ve ters piezoelektrik etkinin temsili gösterimi verilmiştir. Şekil 2.2a,b'e kutuplanmış piezoelektrik malzemeye uygulanan basma (sıkıştırma) veya çekme (germe) kuvvetleri malzeme yüzeyinde yük birikimine sebep. Seramik bir devre elemanı olarak bağlanırsa iki yüzeyi arasında bir potansiyel fark oluşur buna düz piezoelektrik etki adı verilir. Bu işlemin tersine eğer malzemeye bir elektrik alan uygulanırsa (veya voltaj) seramik boyutlarında değişim meydana gelecektir. Kutuplama voltajı ile seramiğe uygulanan voltaj aynı polaritede ise seramikte uzama (Şekil 2.2d), ters polaritede ise kısalma meydana gelir (Şekil 2.2e). Piezoelektrik seramiğin bu şekilde hareket değişimine ise ters piezoelektrik etki denir [Buchanan, 1991].



Şekil 2.2: Piezoelektrik ters ve düz etkinin malzemeye uygulanan basma ve çekme kuvvetleri etkisinde ve voltaj altındaki gösterimi.

Piezoelektrik seramik malzemenin gerilim-elektrik alan, elektrik alan-gerinim ve elektrik alan-yer değişimi ilişkisi Şekil 2.3'de verilmiştir. Heckmann diyagramının piezoelektrik malzemeler için geçerli olan şekle göre elektriksel ve mekanik özellikler arasındaki ilişkiler düz ve ters piezoelektrik özellikleri temsil etmektedir [Jong et al., 2015].



Şekil 2.3: Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellik ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.

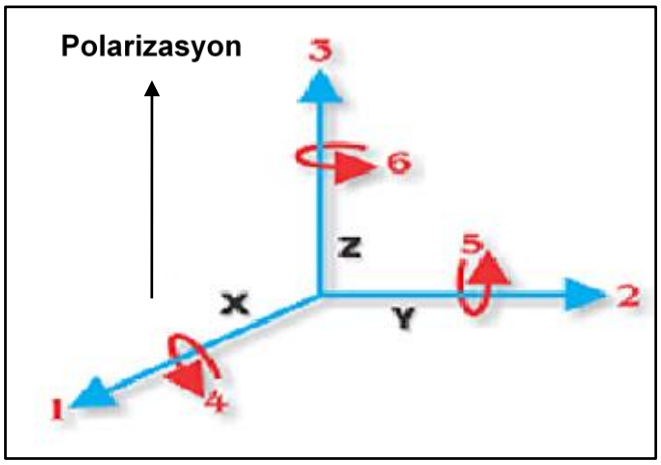
Yukarıda piezoelektrik bağlantıları verilen Heckmann diyagramına göre; düz piezoelektrik özellik; Geçirgenlik, ε Dielektrik yer değişimi, D [m] (Displacement) Elektrik alan, E [V/m] ve mekanik gerilim, X [N/m^2], piezoelektrik yük katsayısı, d [C/N] arasındaki ilişki dir ve Eşitlik 2.2'de verilmiştir;

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} X_{jk} \tag{2.2}$$

Diğer taraftan ters piezoelektrik etki ise: Gerilim ve gerinme arasındaki ilişki; elastiklik (stiffness) s [m^2/N] ise Eşitik 2.3 ile verilmektedir [Kao, 2004].

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E X_{kl} \tag{2.3}$$

Denklemlerde yazılan üst indis parametreleri sabit tutulmuştur. Bu iki denklemin, kristalin farklı doğrultularındaki piezoelektrik özellikleri ile ilişkili olan matris formu da bulunur çünkü elektriksel yer değiştirme (electric displacement) ve gerinim (strain) kristalin yönlerine bağlıdır. Bundan dolayı yöne bağlı piezoelektrik özelliklerin belirlenebilmesi için ölçüm göstergeleri ölçülen özelliğin alt indisi olarak yazılır. Örnek olarak d_{31} piezoelektrik yük katsayısı 1 yönünde (kutuplanma yönüne dik) uygulanan gerilmenin, 3 yönünde (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ya da 3 yönünde uygulanan elektrik alanın, 1 yönünde oluşturduğu gerinimi gösterir. d_{33} ise 3 yönünde uygulanan birim gerilme, 3 yönünde (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ifade eder ya da 3 yönünde uygulanan elektrik alanın, yine 3 yönünde oluşturduğu gerinimi gösterir. Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet ve polarizasyon yönleri Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Piezoelektrik yük katsayısı düz etki için genellikle 10^{-12} C/N olarak, ters etki için 10^{-12} m/V olarak ifade edilir [Haertling, 1999].

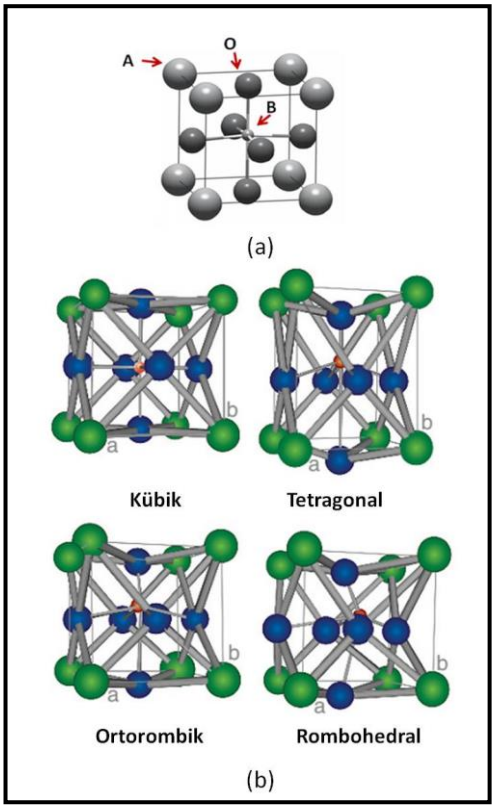


Şekil.2.4: Malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü.

2.3. Ferroelektrik Özellikler

Ferroelektrik malzemeler kendiliğinden polarizasyona sahip uygulanan elektrik alan ile yeniden yönlendirilebilen dipollere sahip malzemelerdir. Şekil 2.1'de verilen tabloda görüldüğü gibi ferroelektrik özellik simetri merkezi olmayan tek kristalli veya çok kristalli malzemelerde görülür. Normal dielektrik malzemelerde dışarıdan uygulanan bir elektrik alanla oluşan polarizasyon çok küçüktür, dielektrik sabiti ise genellikle 100 den daha azdır. Fakat ferroelektrik malzemelerde dielektrik sabiti 10^5 mertebesine kadar çıkarken polarizasyon özellikleri büyük derecede artar. Ferroelektrik malzemeler yeniden yönlendirilebilir kendiliğinden polarizasyona sahip (P_s) olmasının sebebi dipol momentlere sahip olmasından dolayıdır. Belirli bir sıcaklık altında (Curie sıcaklığı) simetri merkezi olmayan kristal yapılarda pozitif ve negatif yükler birbirlerine göre farklı konumlarda yer alarak dipol moment oluşturur. Çoğu ferroelektrik malzeme perovskite ABO_3 yapısında olsa da, Rochella tuzu, KH_2PO_4 (KDP) ve PVDF (Polyvinylidene flüoride) gibi bazı inorganik malzemeler de ferroelektrik özellik göstermektedir [Carter and Norton, 2007].

Kendiliğinden polarizasyona sahip olmanın temelinde birim hücreyi meydana getiren pozitif ve negatif yüklü iyonların denge merkezlerinden kayarak bir birlerine göre yer değiştirmesi sonucu oluşur. Perovskite m3m simetrisine sahip ABO_3 yapının A konumuna Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Bi^{3+}, Na^{+} gibi nispeten büyük katyonlar 12 adet O^{2-} anyonu tarafından çevrilmiş dir. B konumunda ise daha küçük çaplı (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}) katyonlar oksijen oktahedralin merkezinde yer almaktadır (Şekil 2.5) [Akça, 2016], [Trolier-McKinstry S, 2008].

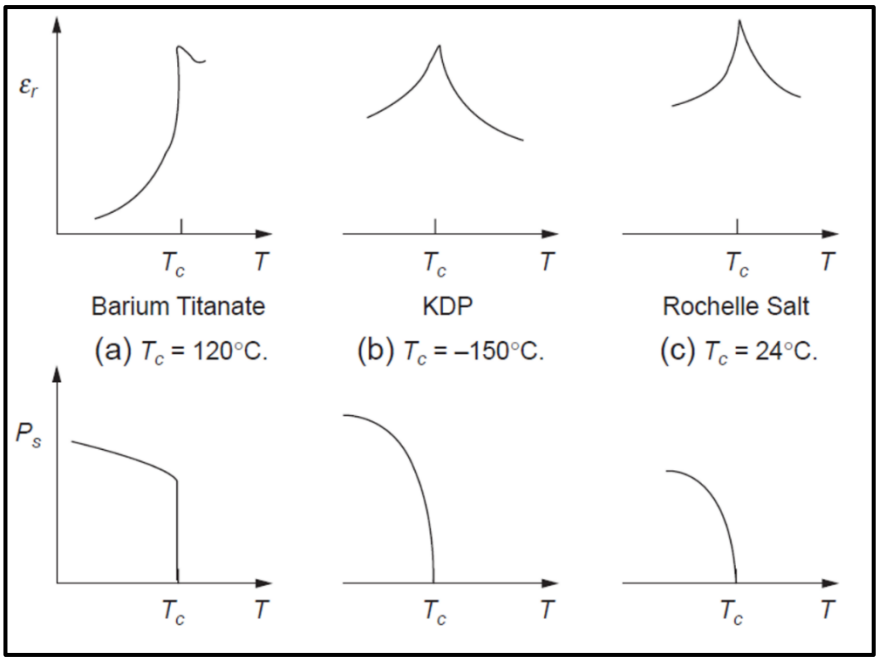


Şekil 2.5: Perovskite kristal yapısı ve perovskite birim hücrelerin çarpılması ile oluşan yapılar. a) provskite, b) tetragonal, ortorombik ve rombohedral yapılar

Ferroelektrik özellik, Curie sıcaklığı (T_c) denilen bir geçiş noktasıyla sınırlanmış belli bir sıcaklık bölgesinde gözlemlenebilen, elektrik alan altında yeniden yönlendirilebilir kendiliğinden polarizasyon ile tanımlanabilir. T_c sıcaklığı üzerinde malzeme ferroelektrik özelliğini kaybeder ve normal dielektrik davranış gösterir. Ferroelektrik malzemeler genellikle T_c üzerindeki sıcaklıklarda polar olmayan davranış gösterir ve özellikle Curie sıcaklığına yakın bölgelerde oldukça yüksek dielektrik sabitine sahiptirler. Tipik olarak dielektrik sabiti (ε_r)-sıcaklık ve polarizasyon -sıcaklık grafikleri Şekil 2.6'de verilmiştir. $T>T_c$ de dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı hızlı bir şekilde artması "anomali değeri" olarak adlandırılır bu bölge de dielektrik sabiti Curie-Weiss bağıntısı ile verilir;

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T-T_c} \tag{2.4}$$

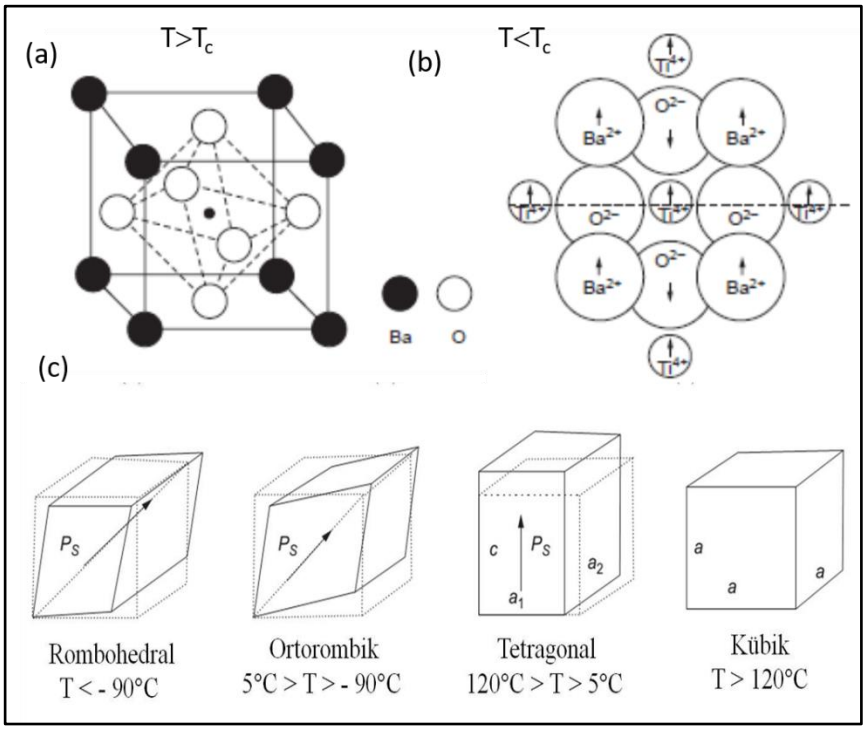
C: Curie sabiti olarak isimlendirilir. Bu geçiş sıcaklığında kristal yapı değişiminden dolayı sadece dielektrik sabiti ve polarizasyon değil aynı zamanda malzemenin elastik, piezoelektrik sabitleri de anomali gösterir [Kao, 2004].



Şekil 2.6: Ferroelektrik kristallerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve kendiliğinden polarizasyonunu gösteren şematik çizim. a) Perovskite $BaTiO_3$ (BT), b) KH_2PO_4 (KDP) c) Rochelle tuzu ($KNaC_4H_4O_6$-$4H_2O$).

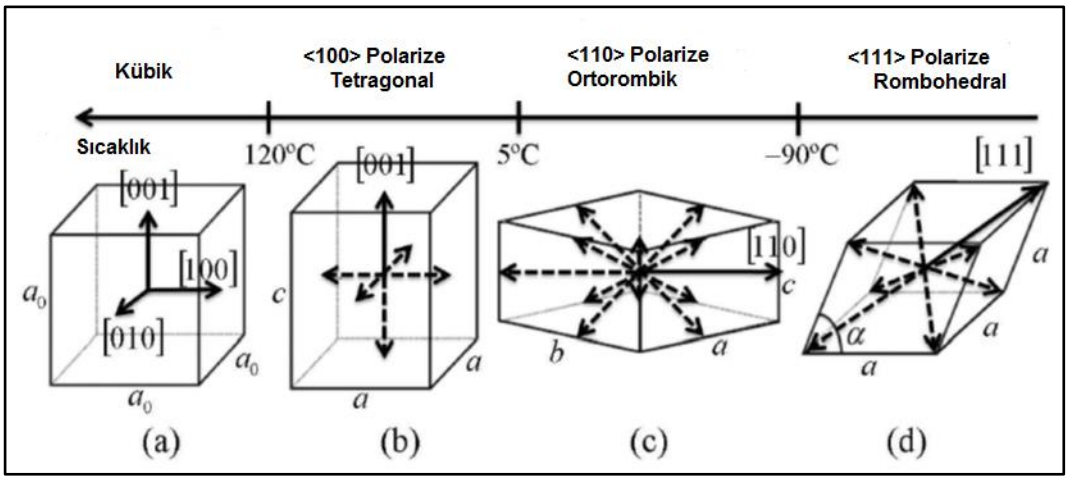
Ferroelektrik özelliğe sahip ABO_3 perovskite ailesinin en bilinen üyesi $BaTiO_3$, (BT)' dür. A konumunda Ba^{2+} (1.35 Å), B konumunda ise daha küçük iyon boyutuna sahip Ti^{4+} (0.68) iyonu yer almaktadır. Şekil 2.7a'da görüldüğü gibi $BaTiO_3$ malzemesine ait birim hücre Curie sıcaklığının üzerinde (>120°C) yüksek simetrili kübik yapıdadır. Bununla beraber birim hücre yapısı sıcaklığa bağlıdır. Belirli geçiş sıcaklıklarında birim hücre nispeten kararsız yapıdan daha kararlı yapıya gelerek faz dönüşümünü gerçekleştirir. Şekil 2.7b'de görüldüğü gibi Curie sıcaklığının altında yapıdaki iyonlar denge konumlarından (B konumundaki Ti^{4+} iyonu 0.1 Å ve A konumundaki Ba^{2+} iyonu 0.05Å yukarı, oksijen iyonları ise(O^{2-}) 0.05 Å aşağı doğru) kayarak birim hücre Tetragonal yapıya dönüşür. İyonların bu şekilde yer değiştirmesi sonucu kurulan yeni denge de birim hücre kalıcı dipollere sahip olur ve bu dipoller kendiliğinden polarizasyonu meydana getirir. $BaTiO_3$ seramiğinin sıcaklığa bağlı iyonların yer değiştirmesine göre iki ayrı denge yapı durumu daha vardır. Bunlar Şekil

2.7c'de görüldüğü gibi 5°C ile -90°C arasında ortorombik, ve -90C den küçük sıcaklıkda rhombohedral yapıya sahiptir.



Şekil 2.7: Perovskite kristal yapısında ki $BaTiO_3$ birim hücresi. a) $T > T_c$ polar olmayan paraelektrik (kübik) faz, b) $T < T_c$ iyonların yer değişimi, c) birim hücre yapısının değişmesi ile kendiliğinden polarizasyonun yönünün değişimi.

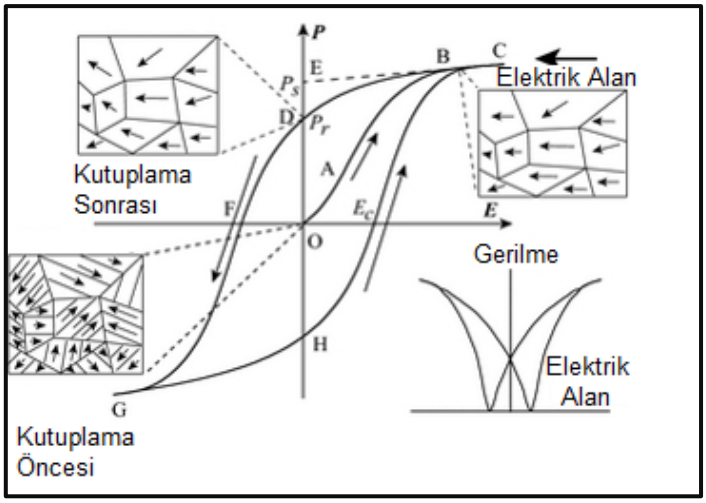
Şekil 2.8.'de Baryum titanat'ın sıcaklığa bağlı faz değişimi ve muhtemel polarizasyon yönleri görülmektedir. 120°C ila 5°C arası tetragonal 6 adet polarizasyon yönü, 5°C ila -90°C arası ortorombik yapıda <110> düzlemlerinde izinli 12 polarizasyon yönü ve -90°C'den küçük sıcaklıklar için ise rhombohedral <111> düzlemlerinde polarizasyona sahip 8 adet polarizasyon yön doğrultusu vardır [Shu and Bhattacharya, 2001].



Şekil 2.8: Ferroelektrik BT kristalinin sıcaklığa göre faz değişimi ve muhtemel polarizasyon yönlerini gösteren çizim. a) Kübik, b) <100> tetragonal, c) <110> Ortorombik, c) <111> Rhombohedral.

Ferroelektrik malzemelere elektrik alan uygulanmadığı zaman kendiliğinden polarizasyona sahip oldukları için polarizasyon sıfır olmaz. Yeniden yönlendirilebilir olması ise polarizasyon yönünün uygulanan elektrik alana bağlı olarak değiştirilebilmesidir. Ferroelektrik malzemelerin en belirgin özellik polarizasyon (*P*) ile uygulanan elektrik alan (*E*) arasında oluşan histerisiz döngüsüdür. Esasında her bir ferroelektrik histerisiz döngüsü o malzemenin "bir parmak işaret" gibi dir, "özel"dir. Şekil 2.9'de tipik bir histerisiz eğrisi ve bu histerisiz döngüsüne eşlik eden domain çevrimi ile birlikte verilmiştir. Histerisiz eğrisinden kendiliğinden polarizasyon (P_s), kalıcı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (Ec) gibi malzemeye özel karakteristik özellikler belirlenebilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, $T<T_c$ olduğunda ferroelektrik malzeme daha düşük simetrili polar bir yapıdadır. Perovskite ABO_3 kristal yapısında A ve B iyonları birbirlerine göre denge merkezlerinden kaydıklarında dipol momentler oluşturur. Diğer taraftan ise farklı eksende farklı yönde yönlenmiş dipol momentler oluşmaktadır. Bu şekilde farklı eksenlerde oluşan dipoller sistemin enerjisini oldukça artırmaktadır. Bu nedenle sistem serbest enerjisini düşürmek için domain bölgeleri oluşur. Bir domain bölgesinde dipoller aynı yönde yönlenmişlerdir. Komşu domainlerde ise farklı yönlerde yönlenmiş dipoller mevcuttur. Sonuç olarak ferroelektrik kristal içinde farklı yönlerde yönlenmiş domainler bulunmaktadır. Örneğin $BaTiO_3$ kristali 120°C'den soğumaya başladığında paraelektrik (kübik) fazdan tetragonal ferroelektrik faza geçer. Bu geçiş esnasında kristal simetrisine bağlı olarak farklı yönlerde yönelmiş dipollere sahip domainler bulunmaktadır (Şekil 2.9

kutuplama öncesi domain görünümü). Oluşan iki komşu domaini domain duvarı ikiye ayırır. Şekil 2.9'de O-A noktası arasında küçük bir elektrik alan uygulandığında polarizasyon uygulanan elektrik alanla birlikte lineer olarak artar. Elektrik alan domainlerin yönelimi için yeterince büyük olmadığında bu lineer artış elektrik alanla oluşan polarizasyondan kaynaklıdır. A-B noktaları arasında elektrik alan arttırıldığında domainlerin yönelimiyle birlikte polarizasyonda lineer olmayan artış gözlenir. Uygulanan elektrik alan yükseldiğinde çoğu domain kutuplanma yönünde yönlenecek ve polarizasyon bir doyum noktasına ulaşacaktır. BC noktaları arasında ferroelektrik histerisiz eğrisi doyuma ulaştığı için yani dönebilecek tüm domainler elektrik alan doğrultusunda dönebildiği için bundan sonra verilen elektrik alan ile herhangi bir polarizasyon artışı olmayacaktır. Elektrik alan doğrultusunda yönlenmiş domainlerin temsili çizimi B noktasında verilmiştir. Elektrik alan azaltıldığında ise polarizasyon CBD yolunu izleyerek kalıcı bir değere sahip olacaktır. Kalıcı polarizasyona sahip olan malzemenin domain görüntüsü D noktasında verilmiştir. Elektrik alan sistemden çekildiğinde Elektrik alan etkisinden çıkan dipollerin bir kısmı tekrar eski pozisyonlarına dönmelerine rağmen çoğu domain kalıcı olarak yönlenmesini dürdürmekte olduğu görülmektedir.

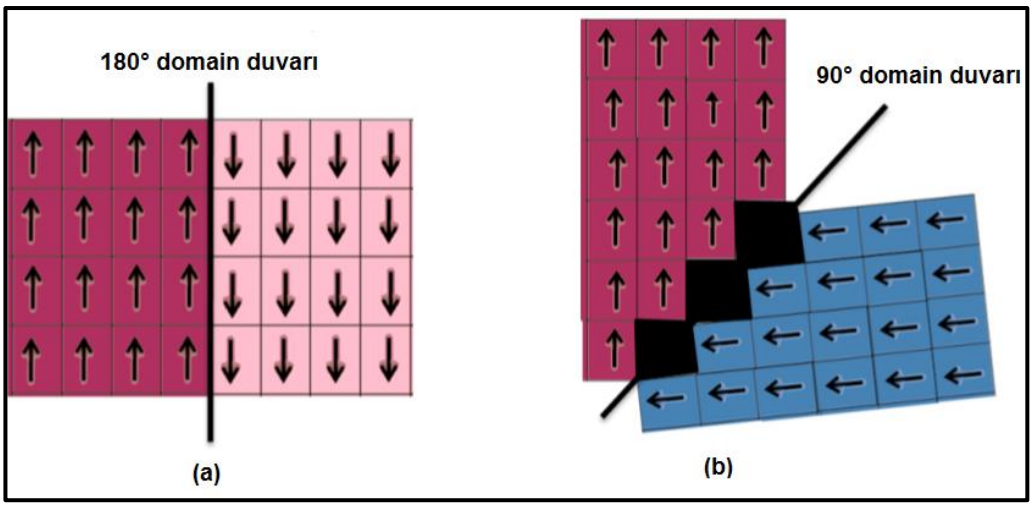


Şekil.2.9: Ferroelektrik histerisiz döngüsü ve döngüye eşlik eden domain domain çevrimi ve gerilme-elektrik alan eğrisi.

Lineer CB bölgesinden polarizasyon eksenine bir doğru çizildiğinde oluşan E noktasındaki OE bölgesi kendiliğinden polarizasyonu (Ps, spontaneous polarization) ve OD bölgesi ise kalıcı polarizasyonu (Pr, remanent polarization) göstermektedir. Pr,

Ps' den küçüktür çünkü elektrik alan sıfıra indiğinde bazı domainler oluşan gerinimden dolayı eski orijinal konumlarına dönebilir ve böylece domainlerin net polarizasyona katkısı azalır [Kao, 2004], [Jin et al., 2014].

Yukarıda da bahsedildiği gibi poli-kristalli veya tek kristal ferroelektrik malzemelerde domainler iç enerjiyi minimize etmek için oluşurlar. Domainlerin yönelimi muhtemel polarizasyon yönlerine, kristal yapısına ve simetrisine bağlıdır. Örneğin tetragonal kristalde 180° ve 90° domain duvarları bulunur. Şekil 2.10a)'da 180° domain duvarı birbirine zıt yönde polarizasyona sahip birim hücreyi ikiye bölmüştür, 2.10b)'de ise 90°C'lik domain duvarı 90° polarizasyona sahip iki birim hücreyi bölmüştür. Benzer şekilde ortorombik kristal 60°, 109.5° ve 180° derece domain duvarlarına sahipken rhombohedral kristal ise 70.5° (110), 109.5° (111) ve 180° (001) derece domain duvarlarına sahiptir [Baek et al., 2011], [Potnis et al., 2011].

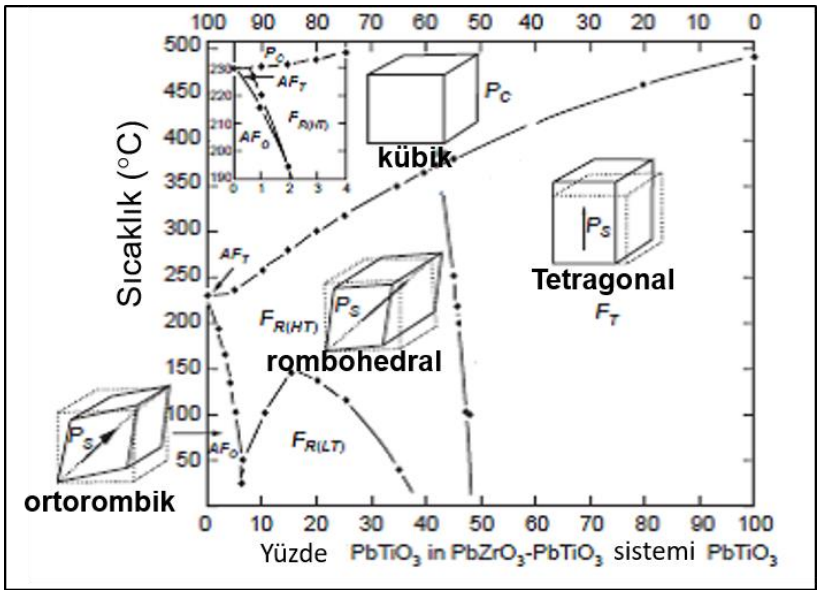


Şekil 2.10: Domain duvarlarının basit çizim gösterimi. a) Ters yönde polarizasyona sahip dipolleri ayıran 180° domain duvarı, b) 90° domain duvarlarını gösteren çizim.

2.3.1. Ferroelektrik Histerisiz Çevirimine Etki Eden Faktörler

Ferroelektrik histerisiz çevrimine etki eden birçok faktör vardır. Bazı faktörler malzemenin kendisinden kaynaklanmakta iken bazıları ise ölçüm şartlarından ileri gelmektedir. Ferroelektrik histerisiz döngüsünü etkileyen bu faktörler içinde; faz ve/veya faz sınırı (Morfotropik faz sınırı), dopant (özellikle sert karakter biçimi), kristal yönelimi (anizotropi) ve yaşlanma (aging) etkisi önemlidir.

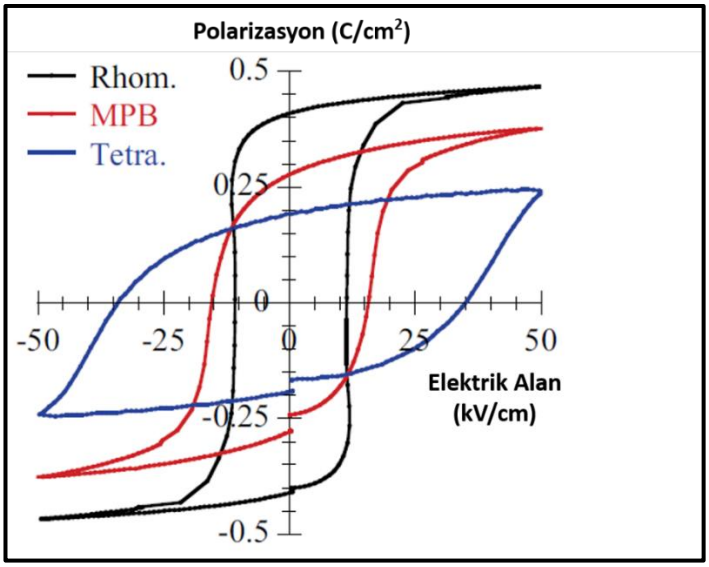
Faz ve faz sınırı etkisi; ferroelektrik faz histerisiz döngüsü üzerinde önemli bir role sahiptir. Örneğin polarizasyon sadece <100> tetragonal faz yönlerinde değil aynı zamanda <111> rhombohedral yönlerinde de gerçekleştirilebilir. Aynı anda iki fazda gerçekleşecek polarizasyonun muhtemel (6 adet tetragonal, 8 adet rhombohedral) 14 adet polarize olabilecek yöne sahip olacaktır. Bunu ferroelektrik seramiklerin en bilinen ve en popüler perovskite ABO_3 yapısına sahip $Pb(Zr_{1-x}T_x)O_3$ (PZT) katı çözeltisi ve faz diyagramı ile açıklamak daha faydalı olacaktır. PZT katı çözeltisi, $PbZrO_3$ (PZ) ve $PbTiO_3$ (PT) kompozisyonlarının karışımından meydana gelir (Şekil 2.11). Morfotropik faz rhombohedral PZ ile tetragonal PT nin bir arada (PZ/PT = 52/48) olduğu sınırdır ve tam bu noktada PZT seramiğinin dielektrik sabiti ve planar bağdaşma katsayısı yüksek değere sahiptir. Piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin yüksek olmasının yukarıda bahsedildiği gibi sebebi morfotropik faz sınırında (MFS) rhombohedral 8, tetragonal 6 adet kutuplanma yönünün bulunmasından kaynaklanmaktadır. PZT seramiği içindeki PT miktarı arttıkça kristal yapı tetragonal faza kayarken PT (495°C) nin yüksek Curie sıcaklığından dolayı seramik sistemin Curie sıcaklığı da artmaktadır.



Şekil 2.11: PZT katı çözeltisine ait ikili faz diyagramı.

Şekil 2.12'de PZT seramiğin (Zr/Ti) oranlarınnın değişimiyle ferroelektrik histerisiz döngüsü üzerini etkisi verilmiştir. Nb ile modifiye edilmiş, pzt seramiğnin faz yapısına göre kalıcı polarizasyon değeri Rhombohedral faz 0.4 C/m2, MFS

0.28C/m2 iken tetragonal faz da 0.2C/m2 dir [Jin, 2011]. PZT nin farklı fazlarına ait histerisiz döngüsünde de görüldüğü gibi rhombohedral fazın 8 eşit domain durumu, tetragonal fazın ise 6 eşit domain durumu olduğu için rhombohedral fazın kendiliğinden polarizasyonu (P_s) ve kalıcı polarizasyonu daha yüksektir. Bununla beraber rhombohedral yapıdaki 109° ve 71° ferroelastik domainler tetragonal yapıdaki 90° lik domainlere göre daha kolay döneceği belirtilmiştir [Damjanovic and Demartin, 1997].



Şekil 2.12: Nb- katkılı PZT seramiğin rhombohedral, tetragonal ve MFS yakınlarındaki ferroelektrik histerisiz döngüsü.

Katkılama etkisi; yukarıda da bahsedildiği gibi ABO_3 perovskite yapısına sahip PZT seramik sistemine katkılama yapılarak sert özellikte (yüksek mekanik kalite faktörü, düşük dielektrik kayıp) ve yumuşak (düşük zorlayıcı alan, yüksek Pr, yüksek k_{ij},) özelliklere sahip uygulamaya dönük ferroelektrik seramikler çok yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Tablo 2.1'de PZT piezoelektrik sistemine yapılan katkılar ve katkılamanın etkileri verilmiştir [Akça, 2016].

PZT seramik sistemine alıcı (acceptor) iyon (örneğin Fe^{3+}) katkılama yapıldığında B-konumunda bulunan (Ti^{4+} veya Zr^{4+}) iyonlar ile yer değiştirir. Bunun sonucunda sistemde elektrik nötralizenin sağlanması amacı ile oksijen boşlukları ($V_{\ddot{O}}$) ve Eşitlik 2.5'de Kröger-Vink notasyonu ile ifade edilen kusur denklemi verilmiştir.

$$O_2 + Fe_2O_3 \xrightarrow{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3} 2Fe'_{(Zr,Ti)} + V_0^{\cdot\cdot} + 2V_{Pb}^{x} + 5O_O^{x} \qquad (2.5)$$

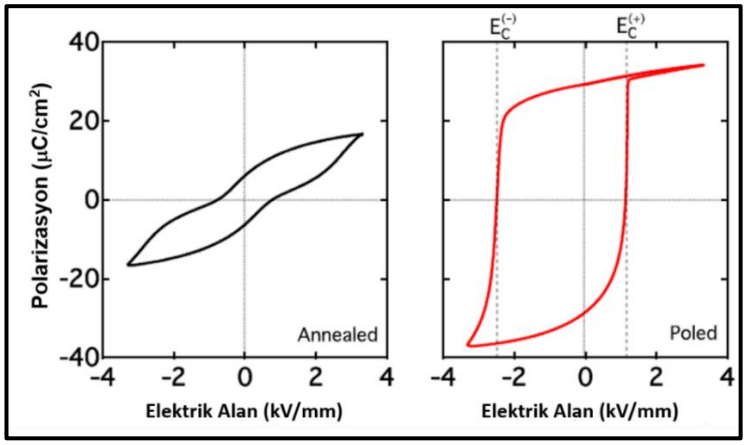
Eşitlik 2.5'de verildiği gibi $Fe'_{(Zr,Ti)} - V_0^{\cdot\cdot}$ kusur çifti (veya dipol çifti) oluşmaktadır (Şekil 2.12). Düşük sıcaklıklarda dahi çok kolayca hareket edebilen oksijen boşlukları domain duvarları sınırında birikirler bu birikme sonucunda uygulanan bir elektrik alanda domain duvarlarının hareketini engellerler. Domainlerin veya domain duvarlarının dönmesi için daha büyük zorlayıcı elektrik alana (E_c) ihtiyaç duyulur.

Tablo 2.1: PZT sistemine yapılan farklı katkılar ve katkıların özelliklerine etkileri.

Katkı Tipi	Katkı Örnekleri	Etkileri	PZT Tipi
A-konumu Alıcı	K^+, Rb^+	Fazla oksijen boşluğu konsantrasyonu Yüksek mekanik kalite faktörü Yüksek zorlayıcı alan Zor kutuplanma ve depolarize edilebilme Düşük dielektrik kayıp Düşük dielektrik sabiti Düşük domain duvar hareketliliği Düşük piezoelektrik sabitleri	**Sert PZT**
B-konumu Alıcı	Fe^{+3}, Co^{+3}, Ga^{+3}, Se^{+3}, Cr^{+3}, Mn^{+3}, Al^{+3}, Mg^{+2}, Cu^{+2}		
A-konumu Verici	La^{+3}, Bi^{+3}, Nd^{+3}	Düşük oksijen boşluğu konsantrasyonu Düşük mekanik kalite faktörü Düşük zorlayıcı alan Kolay kutuplanma Yüksek dielektrik sabiti Yüksek dielektrik kayıp Yüksek domain duvar hareketliliği Anormal düşük yaşlanma davranışı Yüksek piezoelektrik sabitleri	Yumuşak PZT
B-konumu Verici	Nb^{+5}, Sb^{+5}		

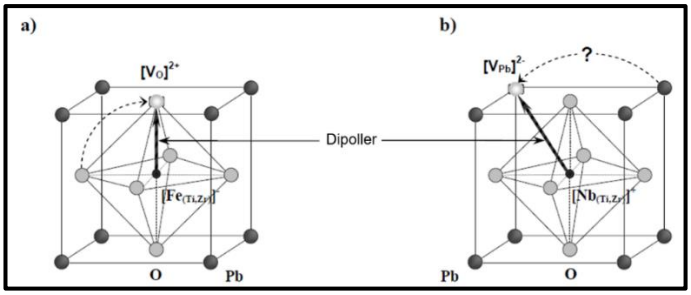
Schader et. al.,(2015) alıcı katkı olarak Mn^{2+} katkılama yapılmış sert karaktere sahip PZT seramiğin ($Pb_{1.00}[Zr_{0.47}Ti_{0.48}(Mn_{0.33}Sb_{0.32}Nb_{0.33})_{0.05}]_{1.00}O_3$) ferroelektrik

histerisiz döngüsü oda sıcaklığında a) 450°C'de 30 dk süre ile bekletildikten sonra 1°C/dk soğuma hızıyla b)150°C'de 5 dakika kutulandıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak ölçülmüştür (Şekil 2.13). Şekil 2.13a'da kutuplama işlemi yapılmamış numunelerin rastgele yönlenmiş domainlerdeki polar kusurlar (oksijen kusurları) nedeniyle domain duvarlarının mıhlanmasından (pinning) dolayı P-E döngüsü kıstırılmış (pinched) şekildedir. Kutuplama (poling) işleminden sonra ise polar kusurlar elektrik alan yönünde tekrar yönelerek dipolar elektrik alanı E_{int} 0.68 kV/mm olan elektrik alana sahip asimetrik P-E histerisiz döngüsüne sebep olurlar [Schader et al., 2015].



Şekil 2.13: Oda sıcaklığında sert PZT seramiğine ait polarizasyon-elektrik alan histerisiz döngüleri.

Şekil 2.14'de perovskite yapıya sahip PZT nin Fe^{3+} ve Nb^{5+} katkılama yapılmış birim hücre çizimleri verilmiştir. Hareketli oksijen kusurları ve hareketsiz kurşun boşluklarının katkılama ile yapılan iyonlarla meydana gelen dipoller verilmiştir [Morozov, 2005].

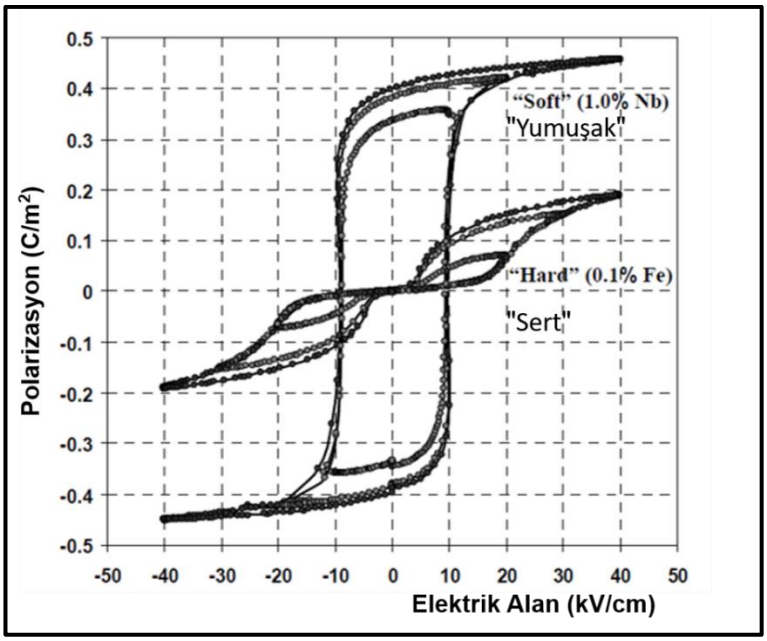


Şekil 2.14: PZT kristalinin birim hücresinin alıcı ve verici katkı ile katkılanması sonucu oluşan kusur dipolleri. a) Fe^{3+} alıcı dopant, b) Nb^{5+} verici dopant.

Diğer taraftan ABO_3 kristal yapısında ki PZT nin B konumuna verici (Nb^{+5} veya Sb^{+5}) iyonun katkılanması ile birlikte B konumu iyonlarından Zr^{+4} veya Ti^{+4} verici iyonla yer değiştirmesi sonucu yük dengesinin korunması için yapıda hareketsiz kurşun boşlukları (V''_{pb}) oluşur (Şekil 2.13) . PZT sisteme Nb^{+5} iyonunun eklenmesi ile oluşan yumuşak PZT ferroelektrik sistemine ait kusur denklemi denklem 2.6' da verilmiştir.

$$^{1}/_{2}\, O_2 + Nb_2O_5 \xrightarrow{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3} 2Nb^{\cdot}_{(Zr,Ti)} + V''_{pb} + 2V^{x}_{Pb} + 6O^{x}_{O} \qquad (2.6)$$

Şekil 2.14 de perovskite birim hücresinde kurşun boşluklarıyla sisteme katkılama yapılan Nb+5 iyonlarının Eşitlik 2.6 da oluşan $2Nb^{\cdot}_{(Zr,Ti)} - V''_{pb}$ dipol çifti (veya kusur çifti) oluşumuna yönelik çizim verilmiştir. PZT sistemine verici katkı eklenmesi ile domain dönmesi (domain switching) ve domain duvar hareketi (domain wall mobility) artar yumuşak karakterin bir özelliği olarak ferroelektrik histerisiz döngüsü sert karakterdeki PZT seramiğine göre karesel bir görüntü sergiler (Şekil 2.15) [Morozov, 2005].

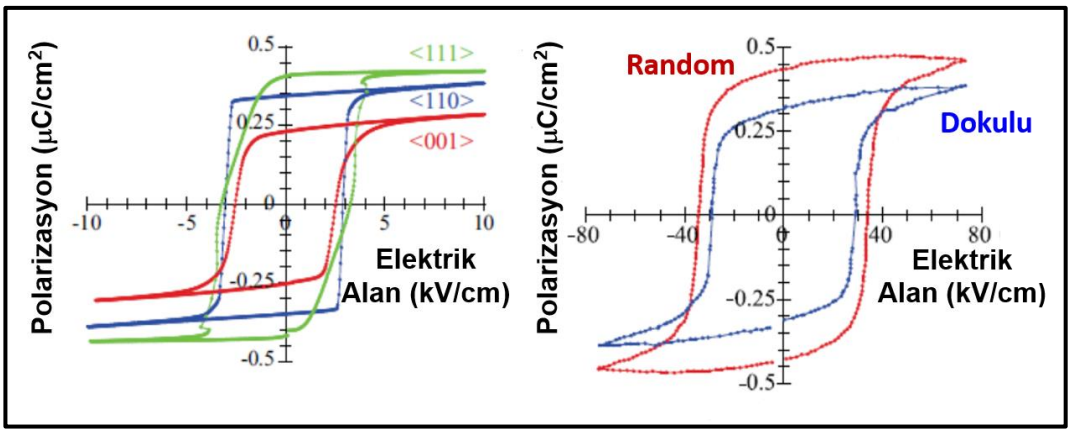


Şekil 2.15: Sert ve yumuşak PZT'ye ait ferroelektrik histerisiz döngüsü.

Yumuşak karakter piezoelektrik seramikler genelde yüksek kalıcı polarizasyona (P_r), yüksek elektromekanik bağlaşma katsayısına (k_{ij}), yüksek

dielektrik kaybına (tanδ), düşük zorlayıcı alana (E_c) ve düşük mekanik kalite faktörüne sahiptirler.

Anizotropinin etkisi; Taneleri rast gele yönlenmiş ferroelektrik seramikler için ferroelektrik özellikler herhangi bir yön için aynıdır. Fakat ferroelektrik "tek kristal" ve "dokulu" seramikler için ferroelektrik özellikler güçlü bir şekilde kristalografik yöne bağlı olduğu Şekil 2.16'de açıkça görülmektedir. Şekil 2.16a'da <001>, <110> ve <111> yönlerine sahip rhombohedral PMN-0.30PT (TRS Technologies, State College, PA) tek kristalinin kristalografik yönlenmeye göre ferroelektrik histerisiz döngüsünün nasıl değiştiği gösterilmiştir [Zhang et al., 2009] [Jin, 2011], [Yilmaz et al., 2003b]. Simetrik görünen histerisiz döngülerinde sırasıyla <001>, <110>, <111> kristalografik yönlenmeye göre Pr değerleri 0.24, 0.34 ve 0.41 C/m^2, iken Ec değerleri sırasıyla 2.5, 2.9 ve 3.2 kV/cm olarak belirlenmiştir.



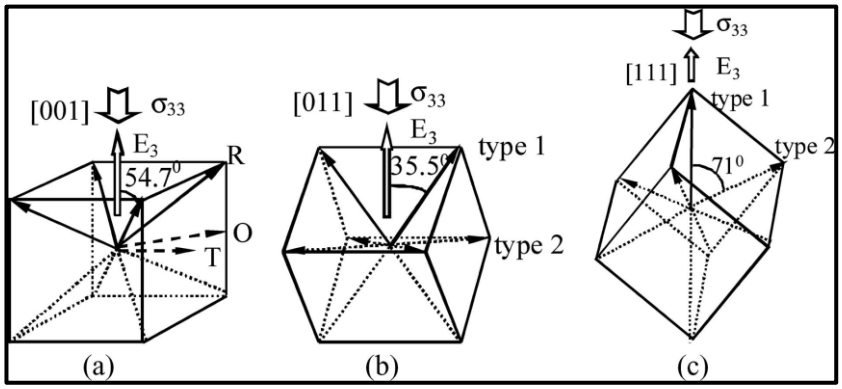
Şekil 2.16: <001>, <110>, <111> kristalografik yönlenmeye sahip PMNT30 tek kristaline ait ve <001> yönünde yönlendirilmiş NB-BT dokulu seramiğinin ferroelektrik histerisiz grafiği.

Bilindiği gibi rhombohedral pseudocubic kristalde <111> yönünde uygulanan elektrik alan ile birlikte dipoller elektrik alan yönüne mümkün olduğunca yakın şekilde yeniden yönlenirler. [001] yönünde kutuplanan kristalin <111> yönünde ile 54.7° eğimli 4 adet eşit polar vektöre sahiptir. 4 adet <111> domainleri 4mm olarak belirlenmiş 4R olarak isimlendirilmiştir. [110] yönünde kutuplanmış kristalin 2 adet eşit domain durumu varken uygulanan elektrik alan yönüne 35.5° dönerler. Domain mühendisliğinde mm2 simetrisine sahip bu domain konfigürasyonu "2R" olarak isimlendirilmiştir. <111> yönünde bir polar vektöre sahip [111] yönünde kutuplanmış

kristalin tek domain (mono domain) konfigürasyonu bulunmaktadır 3m simetriye sahip bu domain "1R" olarak isimlendirilmiştir (Şekil 2.16). [Zhang et al., 2009], [Wan et al., 2006]. Domain konfigürasyonu mühendisliğine göre polarizasyon büyüklüğü histerisiz döngüsünden türetilmiştir. Mono domaine sahip kristalin kendiliğinden polarizasyonu (P_s) kristalografik yöne bağı olarak Eşitlik 2.7' de verilmiştir;

$$P_{r<001>} = \frac{P_{r<110>}}{\sqrt{2}} = \frac{P_{r<111>}}{\sqrt{3}} \qquad (2.7)$$

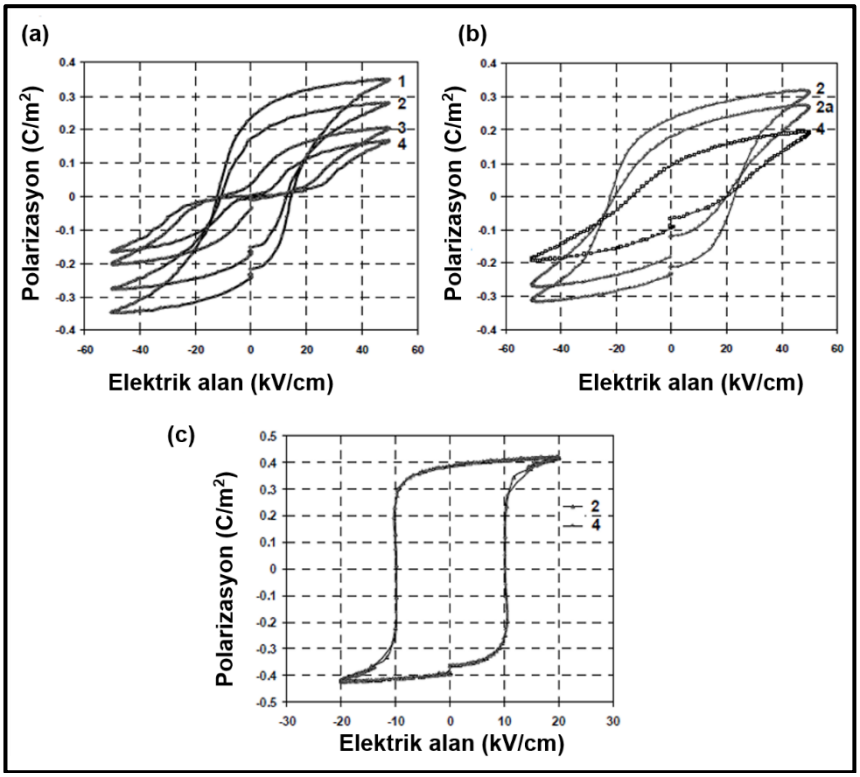
Şekil 2.16b'de hacimce % 5 $SrTiO_3$ şablon içeren dokulu mikro yapıya sahip $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ – $BaTiO_3$ seramiğine (% 5.5 mol BT) ait ferroelektrik histerisiz döngüsü verilmiştir. Rhombohedral $<001>_{pc}$ yönünde yönlendirilmiş kristalin kalıcı polarizasyonu Eşitlik 2.7'de verildiği gibi $1/\sqrt{3}$ Ps olmalıdır. Taneleri rastgele dağılmış olan seramiğin ölçüm yönü $<001>_{pc}$ ve polarizasyon açısı $<111>_{pc}$ eşit kutup yoğunluğunda 3-D space'de 0° den 54.7° ye kadar çeşitlilik gösterir. Diğer taraftan dokulu seramiklerde ölçüm yönü (textured direction [001]) ile polarizasyon yönü ($<111>_{pc}$) arası 54.7° dir (Şekil 2.17a). Bundan nedenle, 3-D space'de her bir domainin polarizasyon ortalamasına sahip olan taneleri rastgele yönlenmiş seramiğin P_r değeri $<001>_{pc}$ dokulu seramiğin P_r değerinden yüksek olduğu belirtilmiştir [Yilmaz et al., 2003b], [Wan et al., 2006].



Şekil 2.17: Kutuplu PMN-PT tek kristalinin a) [001], b) [011] ve c) [111] yönlerinde muhtemel domain durumlarının çizimi.

Sert ve yumuşak seramiklerin ferroelektrik histerisiz döngüsüne thermal işlem (Quench) etkisi; Yukarıda bahsedildiği gibi ferroelektrik malzemelerde "sertleşme (hardening)" olayı yüklü ve hareketli noktasal ($V_O^{\cdot}$ gibi) hataların domain duvarları

etrafında toplanarak domain hareketini engellemesinden dolayı meydana gelir. Sert karakterde olan ferroelektrik seramikler Quench işlemi ile yumuşama durumuna geçtiği bildirilmiştir. Yumuşama (softening) mekanizması Curie sıcaklığı civarına kadar ısıtılan malzemenin hızlı soğutma ile hareketli kusurlarının domain duvarlarında birikmesinin engellenmesi ile gerçekleşir. İleri bir araştırmada yüksek sıcaklıkla beraber sert PZT seramikte iletkenlik görülürken yumuşak özellikteki PZT seramikte Curie sıcaklığı yakınlarında dahi iletkenlik (hopping conductiviy) tespit edilememiştir [Morozov, 2005]. Termal etki ile orijinalde sert ferroelektrik malzemenin Curie sıcaklığında veya Curie sıcaklığı çevresinde yumuşama davranışı gösterdiği literatürde oldukça sık rastlanan bir durumdur,[Gao et al., 2007], [Jonker, 1972], [Zhang and Ren, 2005], [Ren, 2004], [Li B.S. et al., 2005]. Aşağıda yapılan çalışmada sert ve yumuşak PZT piezoelektrik seramiğin histerisiz döngüsünün Curie sıcaklığının üzerinden oda sıcaklığına soğutulduğunda quench etkisi ile dönüşümü verilmiştir. 480°C'ye kadar ısıtılan seramiklerin soğutma hızı farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Quench koşulları, (1) en hızlı soğutma su içine atılarak (termal iletkenlik ~ 0.60 W/Km), (2) daha yavaş soğutma hızı asetonda (termal iletkenlik ~ 0.19 W/Km), (3) açık hava da (termal iletkenlik ~ 0.02 W/Km) ve fırın içinde en yavaş şekilde soğutma (4) yapılmıştır. Şekil 2.18a'da yavaş soğutulan sert PZT seramiğin kıstırılmış (pinching) histerisiz döngüsüne bunun yanında katkısız PZT seramiğinde sert karakter histerisiz e sahip olduğu gömülmektedir (Şekil 2.18b). Şekil 218c' de ise quench edilen yumuşak özellikte PZT seramiğin histerisiz döngüsünün quench işleminden etkilenmediği görülmektedir. Bu sonuç yumuşak PZT seramiğin zıplama iletkenliğe (hopping conductivity) sahip olmadığını doğrulayan bir sonuçtur [Morozov, 2005].



Şekil 2.18: Farklı şartlarda katkılanmış ve ısıl işlem yapılmış seramiklere ait ferroelektrik histerisiz döngüleri. a) Sert, b) katkısız ve c) yumuşak (atomca % 1 Nb katkılı) farklı şartlarda quench işlemi yapılmış PZT (58/42) seramiği.

2.4. Yüksek Güç Uygulamaları

Piezoelektrik malzemelerin dielektrik ve elektromekanik özellikleri standart karakterizasyon cihazları (empedans analiz cihazı, LCR metre gibi) ile genellikle düşük elektrik sinyal şartlarında rapor edilmiştir. Bu cihazlar genellikle $0.5V_{rms}$ ila 1 V_{rms} arasında ölçüm yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu tip karakterizasyon çeşidine piezoelektrik seramiğe verilen düşük sinyalden dolayı "düşük güç karakterizasyonu" (low power characterization) denir. Gerçek uygulamada piezoelektrik seramiklere gönderilen voltaj sinyali uygulama ile değişmekle beraber standart ölçüm sinyallerinin çok üzerindedir. Piezoelektrik malzemeler piezoelektrik transformer, ultrasonik temizleyici, aktif sonar ve ultrasonik motor gibi yüksek güç uygulamalarında yüksek voltaj altında çalışmaya maruz kalırlar. Bununla beraber piezoelektrik malzemelerin yüksek sürme voltajı koşulları altında piezoelektrik özellikleri azalmaktadır. Düşük voltaj atındaki özelliklerini kaybeden piezoelektrik malzemelerin yüksek voltaj altında özelliklerini belirlemek cihaz uygulaması açısından kritik bir öneme sahiptir ve yüksek

sürme koşulları altında yapılan elektriksel karakterizasyona "yüksek güç karakterizasyonu" denir.

Yüksek güç karakterizasyonu piezoelektrik malzemenin gerçek uygulamadaki davranışını tanımlamak için en uygun yoldur. Yüksek güç karakterizasyonu sürme durumuna göre devamlı (continuous) ve süreksiz (burst tor transient) modu olmak üzere iki tip dir. İki durumunda birbirine göre avantajları vardır. Kısaca, piezoelektrik malzeme devamlı mod da sürekli sürülme voltajı uygulanırken, süreksiz mod da sınırlı sayıda sinyal gönderilir. Alt bölümde sürme esnasında sistemi devamlı AC voltaj ile beslemek gerektiğinden devamlı ölçüm modu anlatılmıştır. Bu ölçüm tekniği ultrasonik motor ve dönüştürücüler (transformer) için kullanılacak malzemelerin yüksek güç karakterizasyonu için kullanılmaktadır [Osamu et al., 1999].

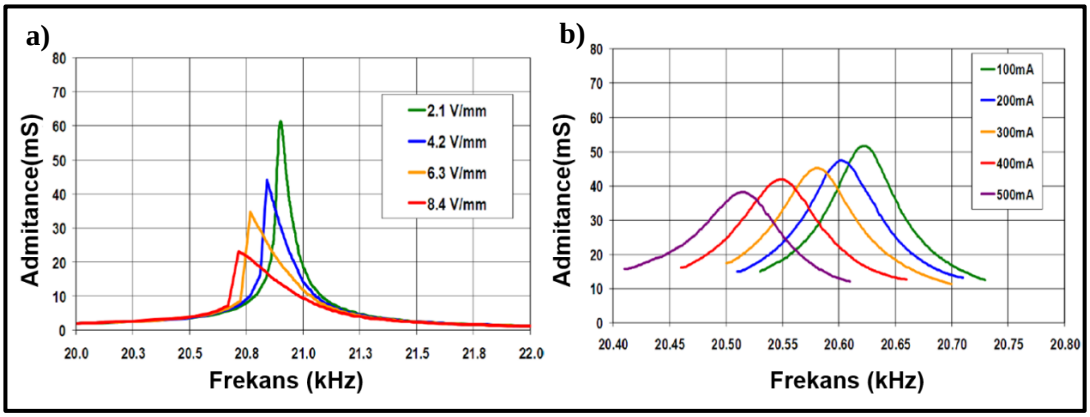
2.4.1. Devamlı Ölçüm Modu (Continuous Mode)

Piezoelektrik seramikler rezonans frekansı yakınlarında yüksek güç uygulamalarında malzemenin ısınmasına sebep olan devamlı olarak sürme işlemine maruz kalırlar. Yüksek sürme voltajı piezoelektrik malzeme özellikleri ısınmadan ve kayıpların artmasından dolayı değişir. Bu ölçüm metodun da piezoelektrik seramik malzeme devamlı AC elektrik sinyali ile sürülür uygulanan sinyal ($E=E_0 \sin\omega t$) rezonans ve/veya anti-rezonans frekansı (ω) taraması boyunca devamlı olarak sisteme gönderilir ve karakterizasyonu yapılan malzemenin empedans – frekans spektrumu çıkarılır. Devamlı ölçüm metodunda voltaj, akım veya titreşim hızı sabit tutularak empedans frekans spektrumu çıkarılır, mekanik kalite faktörü ve elektromekanik özellikler çıkarılan spektrumdan hesaplanır. Devamlı ölçüm modunun sürme koşullarına bağlı olarak 3 farklı çeşidi vardır. Devamlı voltaj modu, devamlı akım modu ve devamlı titreşim hızı metodu [Gurdal, 2014].

Sabit Voltaj metodu ICAT (International Center For Actuators & Transducers) tarafından geliştirilen yüksek güç karakterizasyon sisteminin (High power characterization system, HiPoCS III)'inin III. versiyonudur [Kenji et al., 1989]. Bu metot empedans analiz cihazının ölçümü ile benzer fakat uygulanan voltaj (>1Vrms) çok daha yüksektir. Şekil 2.19a'da sabit voltaj metodu ile admittance frekans spektrumu alınan bir malzemenin düşük frekans değerlerinde grafiği verilmiştir. Maksimum admittance bölgesinde admittance değerinde birden piklerin meydana

geldiği görülmüştür. Sabit voltaj altında titreşim frekansında titreşim genliği yeterince büyük olduğu için piezoelektrik malzemenin lineer olmayan özelliklerinden dolayı admittance piklerinde anormal yükselmeler meydana gelir [Blackburn and Cain, 2006]. Bu nedenle sabit voltaj metodu malzemenin ne rezonans frekansı ne de mekanik kalite faktörü hassas olarak verilen grafikten hesaplanamamıştır.

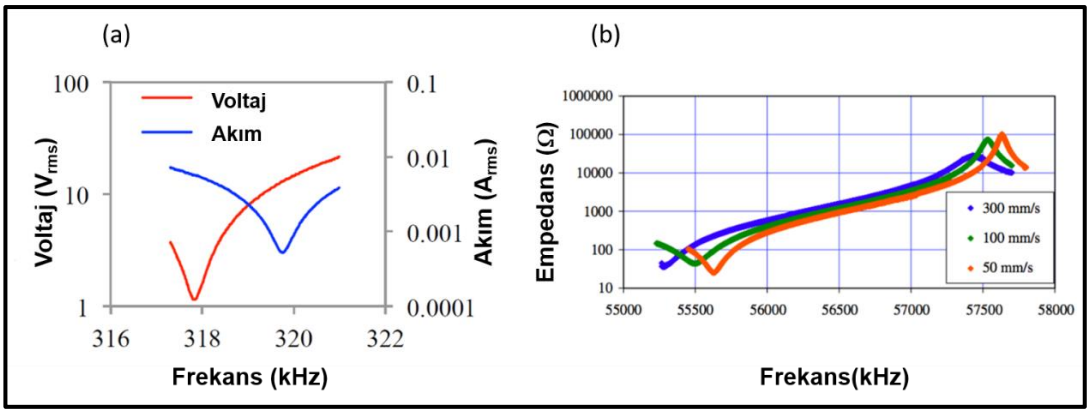
Sabit voltaj metodu ölçüm tekniğinde ki bu problemin üstesinden gelebilmek için HiPoCS IV. Versiyon, sabit akım altında ölçüm tekniği geliştirilmiştir [Uchino et al., 1998]. Rezonans frekansında titreşim genliği temel olarak voltaj ile değil sürme akımı ile orantılı olarak gönderilerek sabit akım şartlarında hemen hemen malzemenin rezonans bölgesinde non-lineer özelliklerinden dolayı admittance rezonans spektrumunda bozulmalar meydana gelmez. Bu ölçme ait admittance rezonans spektrumu simetrik eğriler şeklinde olup rezonans frekans grafiğinden mekanik kalite faktörü hassas bir şekilde belirlenebilecektir Şekil 2.19b'de verilmiştir [Uchino et al., 2011].



Şekil 2.19: Deneysel olarak belirlenmiş admitans frekans spektrumunda. a) Sabit voltaj ve b) sabit akım koşullarında yüksek güç karakterizasyon grafikleri.

Bilindiği gibi mekanik kalite faktörü ve elektromekanik özellikler empedans frekans grafiğinin rezonans ve anti rezonans frekans değerlerinden hesaplanabilmektedir. Sabit akım ve sabit voltaj metodunda bu rezonans anti rezonans değerlerine sahip olan empedans frekans ölçümünü ayrı ayrı yapmak gerekmektedir. Bu nedenle tek bir ölçümde rezonans ve anti rezonans değerlerinin bulunduğu empedans frekans spektrumunun çıkarılması için "sabit titreşim hızı metodu" (constant vibration method) metodu geliştirilmiştir. Bu ölçüm metodu rezonans anti rezonans bölgelerin empedans frekans spektrumda doğrusal olmayan özelliklerden

etkilenmeden birlikte ölçüle bildiği ve farklı titreşim hızlarına göre mekanik kalite faktörünün ve elektromekanik ölçümlerin hesaplanmasını sağlamaktadır [Gurdal, 2014].



Şekil 2.20: Sert NKN piezoelektrik seramiğin Voltage (Vrms) ve Akım (Arms) değerleri ve sert PZT8 piezoelektrik seramiğin empedans frekans spektrumu. a) rezonans (318 kHz), b) anti rezonans (320 kHz).

2.5. Yüksek Güç Uygulamaları için Üstün Özellikli Piezoelektrik Malzeme Geliştirilmesi

Yüksek güç uygulamaları ultrasonik motorlar, transformatörler, medikal ultrasonik uygulamaları gibi büyük alternatif rezonans frekansı altında uygulanan AC gerilim ile çalışan cihaz uygulamalarını kapsar. Yüksek güç uygulamalarında kullanılacak piezoelektrik malzemenin ısınmaya karşı da dirençli yani yüksek mekanik kalite faktörüne (Q_m), düşük dielektrik sabitine ve yüksek faz geçiş sıcaklığına sahip olması istenmektedir. Bunun yanında elektrik enerjisinin mekanik enerjiye çevriminin etkili olması için malzemenin yüksek elektromekanik bağlaşma faktörüne (k_{ij}) sahip olması malzemenin titreşim hızının artmasını sağlayacaktır. Kısaca yüksek güç uygulamaları için piezoelektrik malzemenin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir.

- Yüksek mekanik kalite faktörü (Q_m)
- Düşük dielektrik kayıp (δ)
- Yüksek elektrik bağlaşma katsayısı (k_{ij})
- Yüksek piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij})

- Yüksek titreşim hızı (v_0)

Bir önceki bölümde PZT piezoelektrik seramiğinin yumuşak ve sert olma durumları açıklanmıştı. Tablo 2.2'de sert ve yumuşak PZT nin elektriksel ve elektromekanik özellikleri verilmiştir [Web 1, 2016]. Tablodan görüldüğü gibi mekanik kalite faktörü ile piezoelektrik özelliklerin ikisinin birden yüksek olduğu PZT seramiği bulunmamaktadır. Bu nedenle yüksek güç uygulamalarında yeni malzeme arayışının yanında malzemenin yumuşak ve sert karakter özelliklerini birlikte yeni bir yaklaşımla yükseltmenin yolu aranmaktadır. Tez kapsamında üstün özellikli seramiklerden ultrasonik motor üretimi ve temel karakterizasyonu yapılacağından alt bölümde USM uygulaması için hem sert hem yumuşak özellik gösteren tek kristal ve poli-kristal seramiklere ait literatür özeti verilmiştir.

Tablo 2.2: Sert PZT8, Orta sert PZT4 ve yumuşak PZT5H'nın dielektrik ve elektromekanik özellikleri.

Özellik	**Birim**	**PZT4**	**PZT5H**	**PZT8**
$\varepsilon^T_{33} / \varepsilon_0$	—	1300	3400	1000
tan δ	%	0.4	2	0.004
k_p	—	0.58	0.65	0.51
d_{33}	10^{-12} C/N	289	585	225
d_{15}	10^{-12} C/N	496	730	330
s^E_{11}	10^{-12} m^2/N	12.3	15.6	10
s^E_{33}	10^{-12} m^2/N	15.5	20	13.5
Q_m	—	500	65	1000
T_C	°C	328	195	300

2.5.1. Ultrasonik Motorlar İçin Piezoelektrik Malzeme Gereksinimi

Ultrasonik motorların en önemli birimi frekansında titreşimini stator'e aktaran piezoelektrik seramik elementlerdir. USM' nin çıkış karakteristiğini motor dizaynının yanı sıra bu piezoelektrik elementlerin elektrik ve elektromekanik özellikleri de oldukça etkiler. Yüksek güç uygulamalarında (örneğin ultrasonik motor uygulamalarında) seramik AC rezonans frekansında çalıştığından malzemede ısınma meydana gelecektir, bu ısınma aygıt performansını oldukça düşürmektedir (Yan vd., 2012). Aygıtın çalışma boyunca performansının değişmemesi için yüksek mekanik kalite faktörüne (Qm), düşük dielektrik kayıplara (tan δ) ve yüksek faz geçiş

sıcaklığına sahip olan piezoelektrik malzemeler tercih edilmektedir. Yüksek güç uygulamalarındaki malzemelerin başarım ölçüsü (figure of merit) $Q_m.k_{ij}.K^T$ olarak belirtilmiştir [Zhang et al., 2005]. Şimdiye kadar tasarlanan USM' ler de yüksek mekanik kalite faktöründen dolayı sert PZT tercih edilmiştir.

Günümüzde piezoelektrik USM'lerin en büyük sorunlarından biri uygun piezoelektrik sistemin hala bulunamamış olmasıdır, yüksek kalite faktörünün yanında yüksek piezoelektrik yük katsayısının istenmesi USM' nin çıkış titreşimlerini artırabileceği bundan dolayı da USM' un performansının artacağı ifade edilmiştir. Aynı zamanda efektif olarak elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüşebilmesi için bağdaşma katsayılarının (k_{ij}) ve piezoelektrik yük katsayılarının (dij) yüksek olması istenir. Perovskite ferroelektrik tek kristal $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PZNT) yüksek piezoelektrik yük (~ 2000), elektromekanik bağlaşma faktörü (~% 90) ve dielektrik sabitinden (~5000) dolayı eyleyici uygulamaları için benzersiz bir malzeme örneğidir [Park and Shrout, 1997]. Fakat bu malzemenin yüksek güç uygulamalarında kullanımı için uygun olmayışının sebebi mekanik kalite faktörü değerinin çok düşük (<100) olmasıdır bu değer neredeyse yumuşak PZT nin Qm değeri ile aynıdır (Bknz Tablo 2.2). Bu nedenle yeni bir yaklaşım ile yumuşak özellikli tek kristal ferroelektrik malzemelere alıcı katkılama yapılarak sert karaktere sahip olmaları sağlanmıştır. Alıcı katkı olarak genellikle alıcı katkı olarak genellikle $Mn^{2+,3+}$, Co^{2+} gibi iyonlar kullanılmıştır [Priya and Uchino, 2003], [Zhang et al., 2004].

USM rezonans frekansında çalıştığından dolayı titreşim hızının ($\nu_{(rms)}$ vibration velocity) ($\nu_{rms} \propto Q_m \cdot d$) yüksek olması gerekir. Titreşim hızı rezonans frekans açısının ve titreşim büyüklüğünün bir oranıdır (Ise vd., 1999). Eğer piezoelektrik seramik malzeme yüksek $\nu_{(rms)}$ sahip ise yüksek güç uygulamaları için uygun bir malzeme olacağı düşünülebilir. Fakat bilindiği gibi bir piezoelektrik sistemde Q_m ve d birbirini tüketerek artırılabilir. Bu nedenle araştırmacılar piezoelektrik sistemleri modifiye ederek, hem mekanik kalite faktörünü hem de piezoelektrik yük katsayısını artırmayı amaçlamışlardır. Yani piezoelektrik malzemenin hem sert (yüksek Q_m) hem de yumuşak (yüksek d_{33}) özellik göstermesi yüksek güç uygulamaları için oldukça uygun olacaktır.

Piezoseramik malzemelere katkılama yapılarak sert veya yumuşak özellik kazandırılabilir. Fakat hem sert hem yumuşak özelliklerden her ikisi birlikte kazandırılmasının en temel yolu katkılama ile birlikte seramiğin mikro yapısında bir

doku oluşumu ile kristalografik olarak yönlendirmektir. Bu sayede seçilen bir malzemeye katkılama yapılarak mekanik kalite faktörü artırılır daha sonra bu malzeme uygun bir yöntemle kristalografik olarak yönlendirildiğinde hem sert hem de yumuşak özellik gösterecektir.

Tez çalışmasının temel özgün yaklaşımlarından biri USM'da dokulu piezoelektrik kullanılmasının planlanmış olmasıdır. Rastgele yönelime sahip seramiklerin dokulu olarak üretilmeleri durumunda özelliklerin belirli kristalografik doğrultularda tek kristale yakın değerlere ulaşabilecek olması nedeniyle elektriksel özellikleri de tek kristalinin özelliklerine yaklaşacaktır. Bu durumda mantıklı olan yaklaşım; hali hazırda yüksek elektriksel özelliklere sahip olan PZT esaslı malzemelerin dokulu olarak üretilmesidir.

Öte yandan Chen vd. (2001) modifiye edilmiş $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ (PMN-35PT) seramik sisteminin morfotropik faz sınırı (MFS) yakınlarındaki bileşimlerine %1 atomca Mn dopingi eklendiğinde sert piezoelektrik karakter kazandığını belirlemişlerdir. Mekanik kalite faktörü (Q_m) 300, piezoelektrik yük katsayısı 350 pC/N, dielektrik sabiti 2100 olarak ölçülmüş fakat Curie sıcaklığının 175°C olduğu görülmüştür. Sabolsky vd. (2003) PMN-32.5PT (ağırlıkça %1 fazladan PbO ile) seramiğini hacimce % 5 $BaTiO_3$ plakasal şablonlar kullanarak ⟨001⟩ yönünde şablonlu tane büyümesi işlemiyle şerit döküm ile yönlendirerek malzeme mikro yapısına kristalografik doku kazandırarak üstün elektriksel ve elektromekaniksel özellikler elde etmişlerdir. Ancak bu malzemelerin faz geçiş sıcaklığı (175°C) nispeten düşük olduğu için herhangi bir teknolojik aygıt uygulamasına yer verilmemiştir.

Yukarıda bahsedilen kısıtlamalardan dolayı yüksek güç uygulamaları için ihtiyaçları tam anlamıyla karşılayabilecek alternatif malzeme arayışı devam etmektedir (Zhang vd.; 2005). Bundan dolayı doktora tez çalışmasında alternatif malzeme üretiminin yanında üretilen malzemeye dokusal mikro yapı kazandırma ile yüksek güç uygulamaları için üstün özelliklere sahip bir malzemenin üretilmesinin yolu aranacak ve üretilen malzemeden ultrasonik motor uygulamaları yapılacaktır. İncelenecek ana sistem $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – PMN'nin $PbZrO_3$ – PZ ve $PbTiO_3$ – PT (PMN-PZT) ile yaptığı üç bileşenli sistemlerdir. Osamu ve ark.,1999, taneleri rast gele yönlenmiş PMN-PZ-PT sisteminin titreşim hızını 0.79 m/s bulmuşlardır bu değer geleneksel emsallerinden 1.7 kat daha büyük olduğu için USM uygulamalarda kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir [Ise vd., 1999].

2.6. Tek Kristal Şablon Parçacık Üretimi

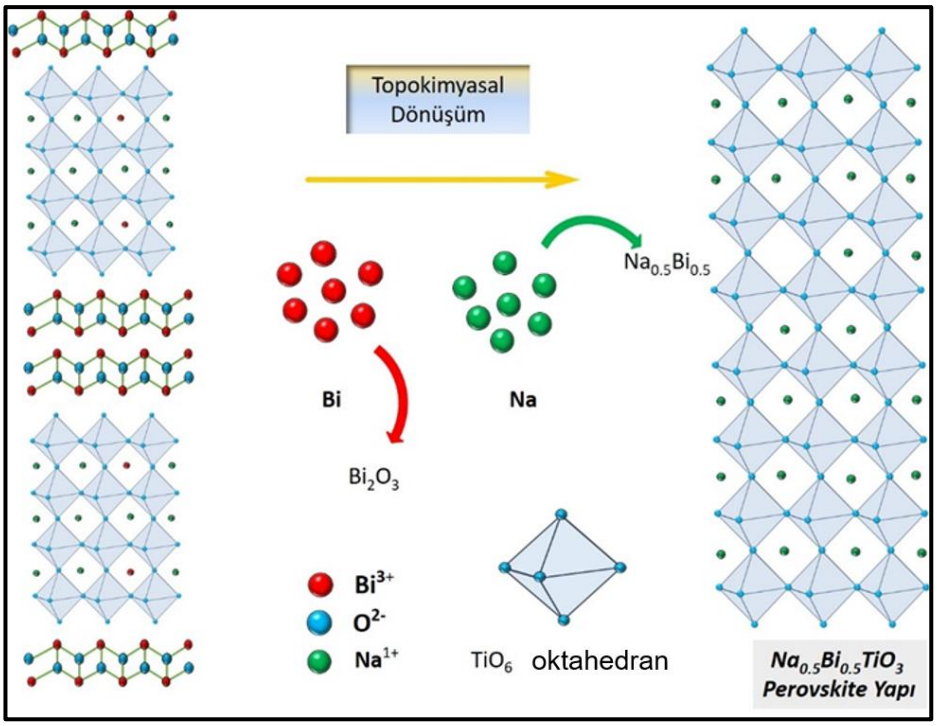
Tek kristal şablon parçacıklar seramiklerde şablonlu tane büyütme ile dokulu mikro yapı oluşturmak için kritik öneme sahiptir. Şablonlu tane büyütme yönteminde büyütülen tek kristal parçacıklar matris tozu ile karıştırılarak uygun bir polimer bağlayıcı asıltısı içinde şerit döküm ile dökülerek ilk yönlenme (sinterleme öncesi şablonların döküm yönünde yönlenmesi) sağlanır. Isıl işlem uygulandığında matris yüzey enerjileri yüksek olan taneleri nispeten yüzey enerjileri düşük olan şablon parçacıkların üzerinde büyüyerek ısıl işlem sonunda ortaya dokulu bir mikro yapı ortaya çıkar. Dokulu seramiklerin üretilmesinde kullanılan anizometrik şablon parçacıkların morfolojisi, bileşimi, boyut dağılımı ve boy-en / kalınlık oranı (aspect ratio) elde edilen dokulu seramiğin özellikleri ve morfolojisini doğrudan kontrol eder. Bu nedenle uygun boyut ve şekle sahip anizometrik parçacıkların saf olarak üretilmesi büyük önem taşır. İğnesel ve/veya plakasal şekle sahip anizometrik şablon parçacıkları şablonlu tane büyütme yönteminde yaygın olarak kullanılan şablon tipleridir.

2.6.1. Perovskite Yapıya Sahip Tek Kristal Şablonlar

$SrTiO_3$ (ST) ve $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıklar iki aşamalı ergiyik tuz sentezi yöntemi ile üretilerek PMN-PT seramiklerinde dokulu yapı oluşturmak için kullanılmıştır. Fakat ikisi de başarılı bir doku gelişimine imkan vermemiştir. ST şablonlar için büyük latis uyumsuzluğunun yanında PMN-PT den kaynaklanan zengin kurşun atmosferinde $SrTiO_3$ şablonlarında çözülme meydana gelmiştir. PMN-PT nin BT ile yönlendirilmesinde ise latis uyumuna rağmen seramikte büyük tane boyutlarından dolayı dağılmalar meydana gelmiştir. Sabolsky ve ark., 2001 dokusal PMN-PT üretiminde büyük taneleri BT şablonlarını kullanmışlar ve mikroyapıdaki kabalaşmadan dolayı seramiklerin mukavemeti oldukça az olmuştur [Sabolsky, 2001].

Tez kapsamında perovskite yapıda NBT ve BT plakasal şablonları üretilmiştir. Perovskite $Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ (NBT) ve $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıklarının üretimi Şekil 2.21'de verildiği gibi $Bi_2O_2(Ba_{n-m-1}Bi_mTi_nO_{3n+1})$ öncül tabakalı bizmut yapının kristal yapısı ve kimyası değiştirilerek üç üretilmektedir. Tabakalı bizmut yapı dan perovskite yapıya dönüşüm topokimyasal mikro kristal dönüşüme bir örnek dir. PMN-PZT seramiklerinin dokulu yapıda üretilmesi için ise $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıkları

kullanılacaktır. BT şablon parçacıkları tek aşamada üretildiğinde yüksek simetrisinden dolayı tek kristal kübik parçacıklar halinde büyümektedir. Bu da doku oluşumu sırasında yüksek dereceden bir yönlenmenin engellenmesine ve diğer bir sorun ise büyük kübik parçacıklardan dolayı seramikte anormal tane büyümesine yol açarak seramiğin parçalanmasına sebep olmaktadır. BT şablonlarını uygun olarak (plakasal olarak) büyütmek için $Bi_2O_2(Ba_{n-m-1}Bi_mTi_nO_{3n+1})$ tabakalı yapı öncü toz olarak kullanılır. Son aşamada ise yapıdaki Bi^{3+} topokimyasal dönüşüm yöntemiyle Ba^{+2} ile yer değiştirerek $BaTiO_3$ şablonlar sentezlenir.

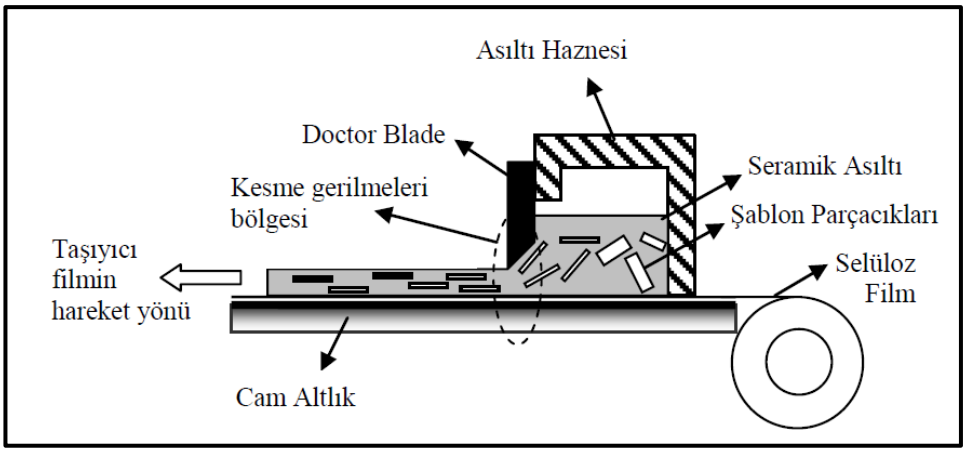


Şekil 2.21: Perovskite şablonların topo-kimyasal dönüşüm yöntemiyle üretimine ait gösterim.

2.7. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi

Dokulu piezoelektrik seramiklerin üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem şablonlu tane büyütmedir – ŞTB (templated grain growth). ŞTB yönteminde anizometrik şablon parçacıkları ve ince taneli matris tozunu içeren bir organik bazlı bir seramik asıltısı hazırlanmaktadır. Bu asıltının şerit döküm yöntemiyle şekillendirilmesi sırasında Doctor Blade adı verilen ve Şekil 2.22'de görülen sistemdeki gibi bir bıçak ile cam vb. sert ve düz bir zemin arasında kalan ince aralıktan

sızdırılarak ince bir katman halinde elde edilmektedir. Bu yöntemle 12 μm ile 3 mm arasında seramik filmlerin üretildiği bilinmektedir. Şablonlu tane büyütmedeki kullanımında ise asıltının içerdiği şablon parçacıklar, zıt yönlerde hareket eden doctor blade ile altlık arasındaki kayma/kesme gerilmeleri sayesinde şerit eksenine paralel yönlenmektedir (Şekil 2.22). Asıltının organik bazlı olması ve katmanın ince olması nedeniyle organik çözücü hızla yapıyı terk ederek geride çok ince bir yaş seramik film bırakmakta ve şekillendirme sırasında elde edilen tercihli yönlenme korunmuş olmaktadır.



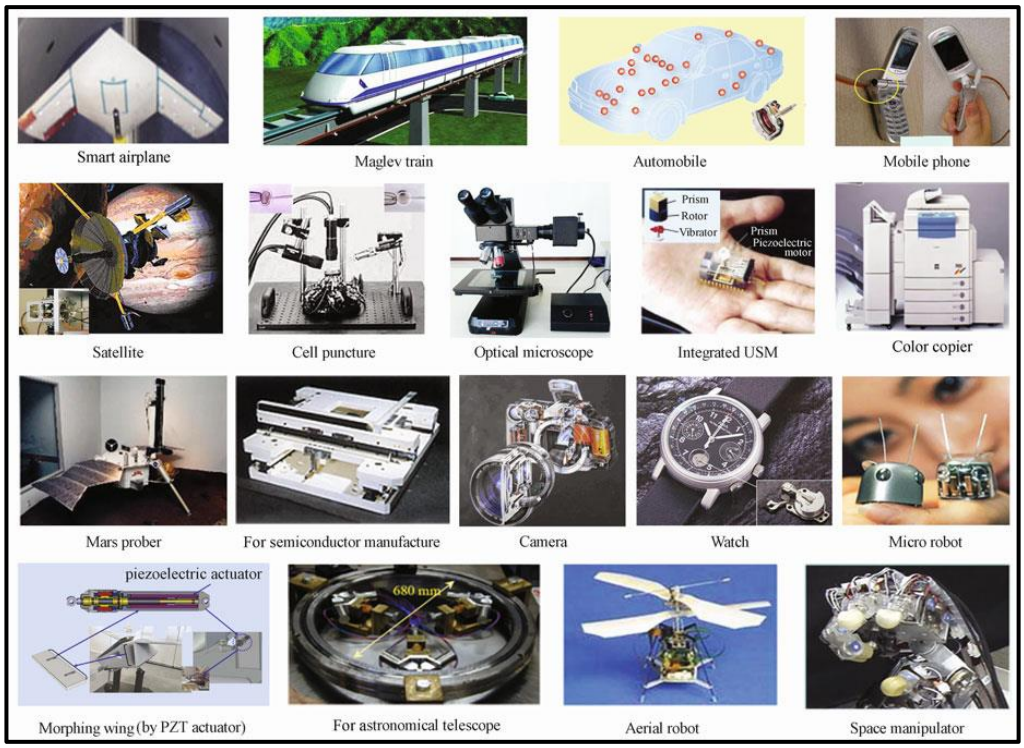
Şekil 2.22: Şerit döküm yöntemi ve Doctor Blade ile şablonların şerit döküm yönünde yönlendirilmesi.

Daha sonra yaş şeritler belirlenen uygun ölçülerde kesilip laminasyon işleminden sonra preslenir. Preslenen numune yaş haldeyken veya sinterlendikten sonra uygun boyutlarda kesilerek kullanıma hazır hale getirilir.

2.8. Ultrasonik Motor Gereksinimi ve Geleneksel Motorlardan Farkı

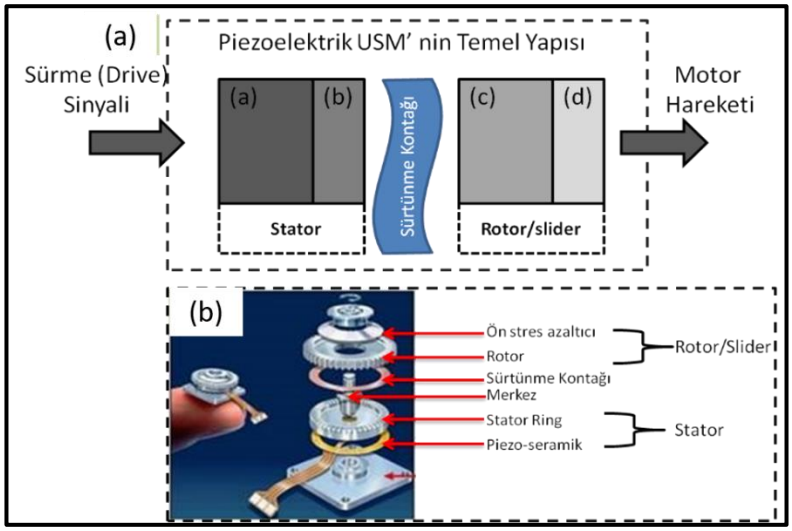
Geçen yüzyılın sonlarına doğru elektromekanik sistemlerin boyutlarının küçülmesiyle birlikte 1 cm^3 'den daha küçük boyutlarda motorlara gereksinim duyulmaktadır. Bununla beraber küçük konvansiyonel elektromanyetik motorların (EM motor) enerji verimliliğinin sağlanamamasından dolayı uygulamada kullanımını zorlaştırmaktadır [Uchino and Giniewicz, 2003]. Gelişen teknoloji ile birlikte robotik, biyomedikal uygulamalarda, iletişim teknolojilerinde, mikro aygıtlarda büyük

elektromanyetik motorlar yerine manyetik girişime yol açmayacak çok daha küçük (mm- boyutlarında) motorlara ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 2.23) [Zhao, 2011], [Uchino, 2008]. Bu gereksinime cevap vermek üzere mm-cm boyutlarında yüksek enerji yoğunluğuna ve güce sahip ultrasonik motorlar (USM) geliştirilmiştir. Bu motorlara ultrasonik frekansta titreşim gücünü veren piezoelektrik seramik veya tek kristal malzemelerdir. Piezoelektrik malzeme uygun frekansta sürülerek motora titreşimi veren malzemedir, bu nedenle piezoelektrik malzemenin USM' için uygun seçilmesi ve özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir [Zhao, 2011].



Şekil 2.23: Farklı Ultrasonik Motor tiplerinin farklı uygulamalarda kullanımı gösterilmiştir.

Bir ultrasonik motorun temel yapısı ve çalışma prensibi Şekil 2.24. de verilmiştir. Piezoelektrik malzeme Şekil 2.24(a)'da uygun sürme voltajı verildiğinde stator deki elastik parçaya ile uyumlu olarak birlikte titreşir. Stator de ki titreşim yüzey kontağı vasıtasıyla hareketi gerçekleştirecek mobil elemente iletilir. Mobil element yüksek harekete sahip olacağından motorun en gevşek birimidir. USM' nin en önemli özelliği yapısının çok basit olmasıdır, Şekil 2.24(b) örnek olarak dönme harekete sahip USM görseli ve motoru oluşturan elementler verilmiştir. Görselde USM' nin oldukça basit bir yapıya sahip olduğu görülmektedir [Tunçdemir, 2011].



Şekil 2.24: USM temel yapısı ve çalışma prensibi ve dönme harekete sahip örnek bir motorun a) yapısı ve b) bileşenleri.

Üretimi kolay olan cm boyutlarındaki geleneksel elektromanyetik motorlar yüksek enerji yoğunluğundan dolayı ($4x10^5$ J/m^3, 1T alan altında) birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ancak elektromanyetik motorların karmaşık yapısından dolayı uygulamada aygıtın boyutları küçüldükçe elektromanyetik motorların çok ciddi dezavantajları ortaya çıkmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte robotik, biyomedikal uygulamalarda, iletişim teknolojilerinde, mikro aygıtlarda büyük elektromanyetik motorlar yerine manyetik girişime yol açmayacak çok daha küçük (mm- boyutlarında) motorlara ihtiyaç duyulmaktadır [Uchino, 2008]. Bu gereksinime cevap vermek üzere mm boyutlarında yüksek enerji yoğunluğuna ve gücüne sahip piezoelektrik motorlar geliştirilmiştir. Bu motorlara ultrasonik frekansta titreşim gücünü veren piezoelektrik seramik veya tek kristal malzemelerdir. USM uygulamalarında en yaygın kullanılan piezoelektrik sert karaktere sahip kurşun zirkonat titanat – PZT ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) seramiğidir. Bununla beraber yumuşak ve sert tip piezo-malzemenin enerji yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$U_{piezo} = \frac{1}{2} k_{33}^2 \varepsilon_{33} \varepsilon_0 E^2 \tag{2.8}$$

Bu eşitlikte E elektrik alan ($1.5\ x10^6$ V/m), ε_{33} dielektrik sabiti (1700), ve k_{33} bağlaşma faktörü (0.71) olan PZT-5A için enerji yoğunluğu $8.5x10^3$ J/m^3 dür. Bu değer elektromanyetik enerji yoğunluğundan oldukça düşüktür. Rezonans frekansında

çalışan ultrasonik motorlar benzeri eyleyicilerde kullanılan sert tip PZT 'nin enerji yoğunluğu ise;

$$U_{piezo} = \frac{1}{2} Q^2 k_{33}^2 \varepsilon_{33} \varepsilon_0 E^2 \tag{2.9}$$

Bu eşitlikte Q mekanik kalite faktörüdür. PZT-8 için hesaplanan enerji yoğunluğu $4x10^5$ J/m^3 dür. Sert tip PZT enerji yoğunluğu yumuşak tip PZT enerji yoğunluğuna göre oldukça yüksektir bu nedenle ultrasonik motor uygulamalarında sert karakter gösteren piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadır [Morita, 2003].

Piezoelektrik motorlar elektromanyetik motorlara kıyasla birçok avantaja sahiptirler. Bunlar Tablo 2.3'de verilmiştir ve avantajlarından bazıları daha detaylı olarak açıklanmıştır [Uchino and Giniewicz, 2003].

Tablo 2.3. Ultrasonik motorların avantajları ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
Düşük hız ve büyük tork	Güç kaynağı gereksinimi
Hızlı yanıt, geniş hız aralığı, ani durma, frenleme sistemi yok	Stator ve rotor arasındaki sürtünmeden dolayı kısa ömür
Yüksek güç/ağırlık oranı ve yüksek verimlilik	Aşırı ısınmaya bağlı ani tork düşüşleri
Sessiz çalışma	
Basit yapı ve kolay üretim	
Hassas pozisyon çözünürlüğü	
Manyetik alandan etkilenmeme	

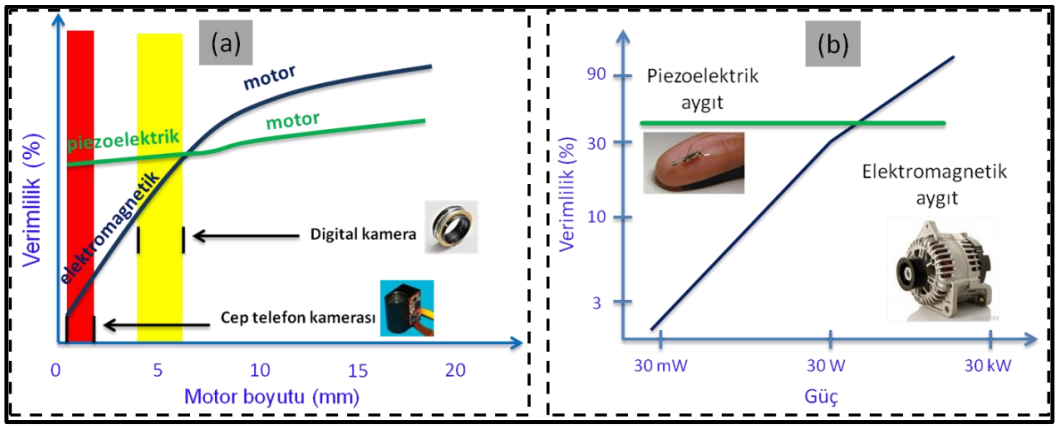
Ultrasonik motorların EM motorlara göre üstün özellikleri aşağıda açıklanmıştır;

Minyatür motor üretimi için daha uygundurlar; Teknolojinin gelişmesine paralel olarak 1990'lardan itibaren ofis ve otomobil ekipman üretiminde 5-8 mm boyutlarında küçük motorlara oldukça gereksinim duyulmuştur. Fakat gerekli enerji yoğunluğunda ve minyatür boyutlarda geleneksel EM motorları üretmek oldukça zordur. EM motorların 1/10'u kadar küçük ve hafifliğindeki piezo aygıtların depoladığı

enerji yoğunluğu daha fazladır. Bu nedenle mikro-motor uygulamalarında kullanıma uygundur.

Elektromagnetik etkileşim yoktur; Manyetik koruyucu bulunmadığından basit yapıda üretilebilir ve elektromanyetik etkileşmeye girmez.

Yüksek verimlilik; Şekil 2.25(a) 'da motor boyutlarının küçülmesiyle birlikte elektromanyetik motorun verimliliği ciddi biçimde azalmasına rağmen, piezoelektrik motorun verimliliğinde kayda değer bir değişim gözlenmemekte ve küçük boyutlu motorlarda elektromanyetik motorlara kıyasla oldukça yüksek görünmektedir. Şekil 2.25(b)'de ise düşük güçlerde manyetik motora göre üstün verimliliğe sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle mikro-motor yapımı için ultrasonik motorlar tercih edilir [Zhao, 2011].



Şekil 2.25: EM motor ve piezomotor arasındaki a) verimlilik-motor boyutu ve b) verimlilik-gücü gösteren grafik.

2.8.1. Ultrasonik Motorların Sınıflandırılması

Ultrasonik motorlar titreşim türüne göre iki ana grupta sınıflandırılmıştır:

- Durağan dalga (Standing-wave)
- Hareketli dalga (Traveling-wave)

Durağan dalga tipini gösteren eşitlik ;

$$U_s(x,t) = A\cos kx \cdot \cos \omega t \tag{2.10}$$

Hareketli dalga tipine ait eşitlik:

$$U_p(x,t) = A\cos(kx - \omega t) \tag{2.11}$$

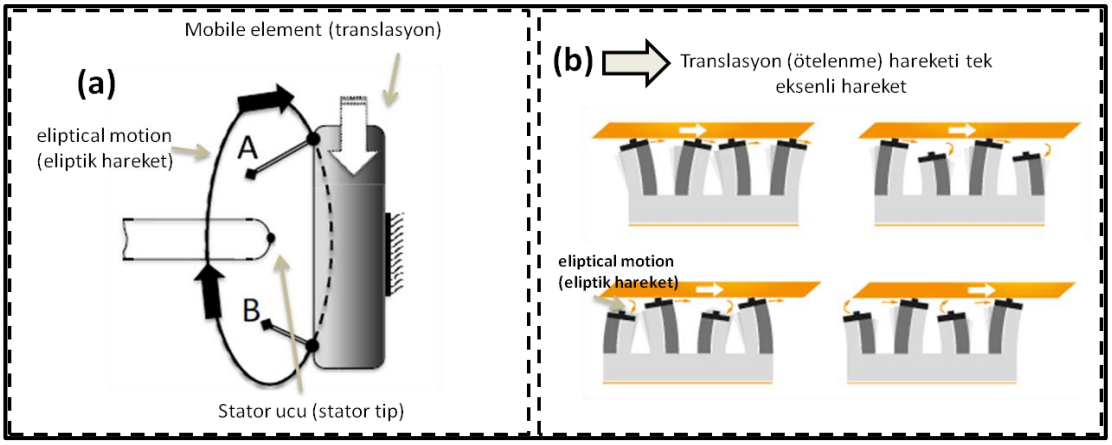
Eşitlik 2.10 ve Eşitlik 2.11'den;

$$U_p(x,t) = A\cos kx \cdot \cos \omega t + A\cos(kx - \pi/2) \cdot \cos(\omega t - \pi/2) \tag{2.12}$$

Eşitlik 2.12 hareketli dalga tipinin 90 derece faz farkıyla üst üste binmiş iki durağan dalgadan oluştuğunu gösteren önemli bir sonuçtur. Bu nedenle hareketli dalga oluşturmak için sınırlı hacim/boyut gerekirken sadece durağan dalga tipi sonlu boyutta (finite size) oluşturulabilir [Uchino, 1998].

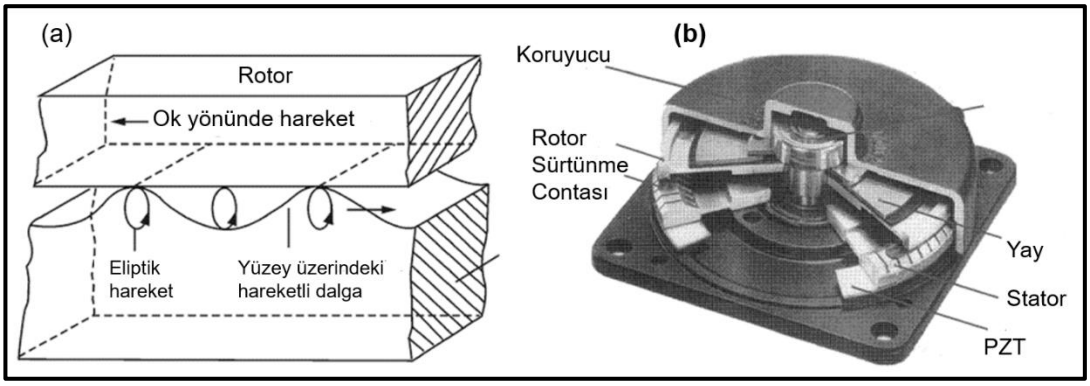
Durağan dalga (Standing wave) tipi USM; Durağan dalga tipi USM rezonans titreşim modunda statörden gelen eliptik yörünge hareketi ile tanımlanır. Statörde ki kontak ucu tek ve çalışma boyunca eliptik yörünge hareketi sabit olduğundan dolayı bu motora duran dalga tipi USM denmiştir. Statörde ki uç motorda ki hareketli elementi, hareketli elementin durumuna göre translasyon (translational) veya dönme (rotational) şeklinde hareket ettirir. Eğer mobil element kayabilecek bir pozisyonda ise çıkış hareketi translayon şeklinde veya mobil element disk şeklinde ise çıkış dönme hareketi şeklinde meydana gelecektir [Yao et al., 2001], [Park and He, 2012].

Şekil 2.26(a)'da temel bir duran dalga tipi USM'nin çalışma prensibi görülmektedir. Eğer mobil element translasyon tipi ve stator ucu cubuk şekilli (rod shape) ise, kontak noktası ve eliptik yörünge kalın oklarla gösterilen şekilde olmaktadır. Sabit stator ucu kaydırıcıyı (slider) yüzeyi boyunca A ve B arasında iterek hareket ettirir. Bundan dolayı bu itme sayesinde slider hareketi Şekil 2.26(b)'de görüldüğü gibi durağan dalga tipli USM' da her zaman tek eksenli olacaktır [Tunçdemir, 2011].



Şekil 2.26: Temel bir durağan dalga tipinde a) USM çalışma prensibi ve b) durağan dalga tipine sahip bir USM' nin doğrusal hareket şeklini gösteren grafik.

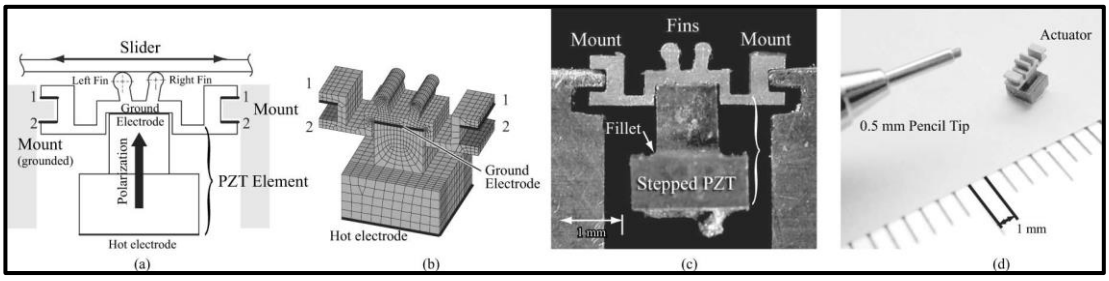
Hareketli dalga (Traveling-wave); Hareketli dalga tipi USM stator üzerindeki birçok kontak noktadan mobil element yüzeyine değerek her değdiği noktada eliptik yörünge hareketi yaptırarak rotoru hareket ettirir. Hareketli dalga USM' de kontak noktası duran dalga USM' ye göre daha çok olduğundan çıkış kuvveti daha fazladır. Şekil 2.27(a)'da temel bir hareketli dalga tipi USM'nin çalışma prensibi görülmektedir. Duran dalga USM tipinde olduğu gibi stator ile rotor arasındaki kontak noktalardan eliptik hareket şekli görülmektedir fakat buradaki eliptik hareket duran dalga 'dan (standing wave) ziyade yayılan dalga (propagating wave) şeklinde dir. Bundan dolayı bu USM tipine hareketi dalga (Traveling-wave) USM denmiştir. Motor'da hareketli element yüzeyi (slider) ile stator yüzeyi birbirine ters yönde hareket eder, bu nedenle yayılan bir dalga oluşturmak için iki adet titreşim kaynağına ihtiyaç vardır. Şekil 2.27(b)'de Sashidas tarafından geliştirilen ilk ticari halka tipli (ring type) traveling-wave USM görülmektedir. Hareketli dalga USM yüksek tork üretebildiğinden dolayı daha çok robotik dizaynlarda kullanılmaktadır. Fakat duran dalga USM' a göre daha karmaşık yapıda olması ve sürülmesi (drive) için birden çok dalga kaynağına ihtiyaç duyması ticari olarak üretilmesindeki maliyetli artırmıştır [Zhao, 2011].



Şekil 2.27: Temel bir hareketli dalga tipinde a) USM çalışma prensibi ve b) hareketli dalga tipine sahip bir USM.

2.8.2. Doğrusal Ultrasonik Motorlar (Linear Ultrasonic Motors)

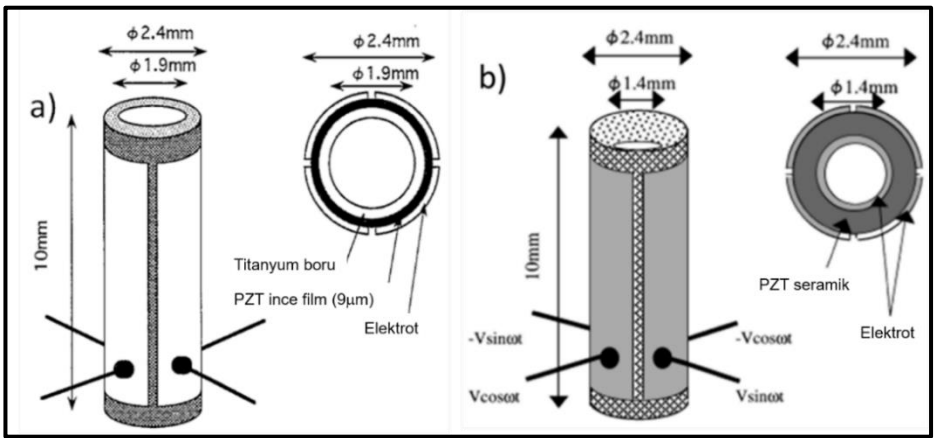
Rezonans bükülme tarzı (bending mode) kullanılarak tasarlanan durağan dalga tipi doğrusal mikro-ultrasonik motorlar sınırlı sayıdadır. Varolan pek az doğrusal piezoelektrik motordan biri de Friend ve ark. (2006) tarafından geliştirilen milimetre boyutlarındaki USM'dir. 'Baltan' ismi verilen mikro motor tek doğrusal yönde nanometre mertebesinde pozisyon doğrulayıcı olarak uygulamaya girmiştir. Motorun stator kısmı slider için itici kuvveti sağlayacak şekilde asimetrik kirişlerden meydana getirilmiştir (Şekil 2.28). Ultrasonik motorun kayma hızı 100 mm/s ve her iki yönde kayma kuvveti 12 mN olarak belirlenmiştir. En yüksek hızı (peak velocity) ise 212 mm/s ve 44 mN olarak ölçülmüştür [Friend et al., 2006].



Şekil 2.28: Doğrusal harekete sahip minyatür motor örneği. a) Baltan eyleyicisinin bileşenleri, b) sonlu elemanlar analizi mesh gösterimi, c) monte edilmiş bir prototip, ve d) boyut karşılaştırması amacıyla 0.5 mm kalem ucu ile birlikte gösterimi.

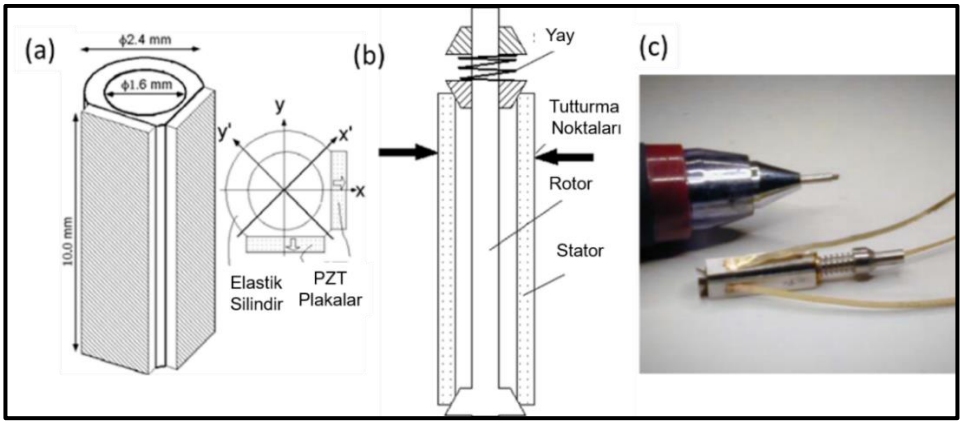
2.8.3. Dönel Ultrasonik Motorlar (Rotational Ultrasonic Motors)

Morita ve ark., ilki 1995'de PZT ince filmle (Morita vd., 1995) ikincisi ise 1999'da bulk PZT ile sallanma (wobbling) hareketine sahip mili/mikro motor tasarımlarını duyurmuşlardır. Şekil 2.29(a)'da gösterilen ilk tasarımda 10 mm uzunluğunda, 2.4 mm dış çapında ve 250 µm duvar kalınlığında titanyum tüp stator kullanılmış ve bu titanyum stator üzerine PZT ince film hidrotermal yöntem ile kaplanmıştır. Tüpün dört tarafında bulunan PZT tabaklarının üzerine elektrot uygulanmıştır. Motorun ürettiği çıkış torku (output torque) değeri 7 µNm olarak belirlenmiştir. Motorun çalıştırma (drive) frekans değeri 109.5 kHz olup giriş voltajı 20 V_{p-p} dur. Şekil 2.29(b)'de ise bu tasarımın bulk PZT'den hazırlanan benzeri görülmektedir. Dış çapı 2.4 mm, iç çapı 1.4 mm ve uzunluğu 10 mm olan bir PZT seramik tüpün dış yüzeyi dört parçalı elektrot ile kaplanmıştır. Motorun çıkış torku 0.22 mNm, yani PZT ince film motora göre yaklaşık 30 kat daha fazladır. Motorun en yüksek dönme hızı 650 rpm, uyarılma frekans değeri 85 kHz olup giriş voltajı 100 V_{p-p} dur. Stator ağırlığı 21 mg olan motorun çıkış gücü 8mW olarak belirlenmiş olup, birim ağırlık başına düşen çıkış gücü ise 40W/kg'dır. Bu değer cm boyutlarındaki bir elektromanyetik motora kıyasla çok düşük olmakla birlikte mm-boyutlarında olan bu motor için üstün bir özellik olarak belirtilmiştir. Bu nedenle bu motor tasarımının birçok ileri teknoloji uygulamasının yanında robotik kol uygulamalarında da kullanılabileceği gösterilmiştir [Morita et al., 1995], [Morita et al., 1999].



Şekil 2.29: Morita ve arkadaşlarının titanyum tüp üzerine kapladıkları ince PZT film ile ürettikleri a) ilk tasarımları ve b) aynı tasarımın kütlesel formda bir PZT tüp kullanılarak geliştirilen versiyonu.

Koç vd. 2002, Moritanın geliştirdği motora alternatif bir tasarım olarak iki piezoelektrik plakanın içi boş pirinç tüpe epoxy ile yapıştırılmasıyla statoru meydana getirmiştir. Şekil 2.30 (a)'da görüldüğü gibi pirinç tüpün dış çapı 2.4 mm ve iç çapı 1.6 mm uzunluğu ise 10 mm olarak belirlenmiştir. Pirinç tüpün iki yüzeyine ortogonal düz (flat) yüzeyler yaratmak için birbirine 90 derece olacak şekilde yapıştırılan piezoelektrik plakalar 10 mm uzunluğunda 2 mm genişliğinde ve 0.5 mm kalınlığında seçilmiştir. PZT plakalar (PZT plate Y ve PZT plate X) sert karakterdeki ticari PZT 8 tozlarından üretilmiştir ve kalınlıkları doğrultusunda kutuplanmıştır. Şekil 2.30(b)'de görülen ve motorun rotoru olarak kullanılan silindirik çubuk ve çelik pul çiftine eklenen yay ile yaklaşık 0.72 N ön gerilme uygulanmıştır. Motorun tüm parçalarının takılmış hali Şekil 2.30(c)'de görülmektedir. Motorun stator yapısı ATILA sonlu elemanlar analiz programı (SEA) kullanılarak tasarlanmıştır. Motorun torku 1.8 mNm, uyarılma frekansı 69.5 kHz olup giriş voltajı 120 V_{p-p} dur. Maksimum dönme hızı 573 rpm ve maksimum gücü 60 mW olarak belirlenmiştir. Koc' un geliştirdiği bu tasarımın yukarıda bahsedilen Morita'nın tasarımından dokuz kat daha fazla performansa sahil olması önemli bir noktadır [Koc et al., 2002], [Cagatay et al., 2003].

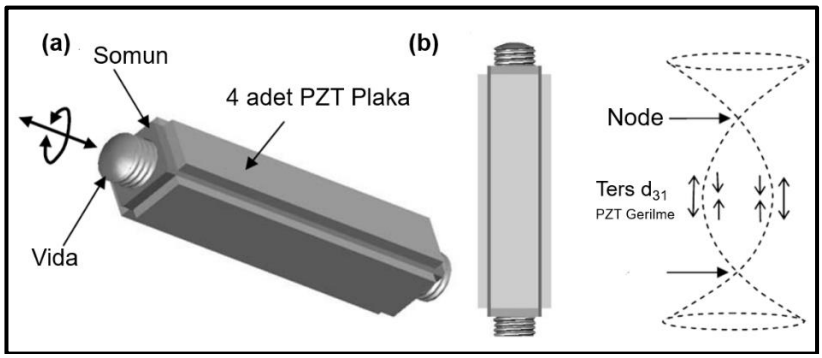


Şekil 2.30: Dönme hareketine sahip Koç'un tasarladığı ultrasonik motor. a) Motorun yan ve üstten görünüşü, b) motoru oluşturan bileşenler, c) bağlantıları tamamlanmış motorun görüntüsü.

Son yıllarda rotary (dönel)-translation(ötelenme veya doğrusal) hareketine sahip USM'ler basit yapıları, hem dönel hemde ötelenme hareketine farklı bir donanım gerektirmeyecek şekilde sahip olduklarından oldukça ilgi uyandırmaktadır.

SQUIGGLE motor 2007' de D. A. Henderson tarafından geliştirilmiş ve ticarileşmiş bir üründür. (Şekil 2.31). SQUIGGLE USM translasyon-dönme

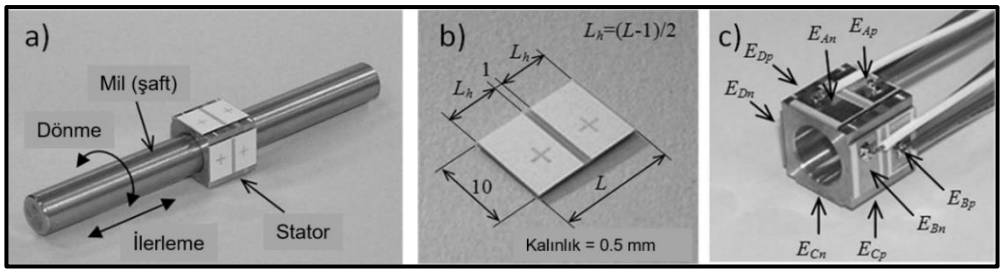
hareketine sahip ultrasonik motorlar için farklı bir tasarımı vardır ve bu motorda düzlemsel eğilme hareketi kullanılmaktadır. Motor içi boş metal bir tüpün dört bir tarafı üzerine piezoelektrik plakaların yapıştırılması ve tüpün içinden geçirilen vidaya dişli somunlar tutturularak oluşturulmuştur. Sallanma (wobbling) hareketine sahip motorun en önemli özelliği içinden geçirilen vidanın dişli somunlarla tutturulmasından dolayı hem doğrusal hemde dönme hareketine de sahip olmasıdır. SQUIGGLE doğrusal motor 1.55x1.55x6mm boyutlarında olup sürücü şaftı (screw) 0.9 mm uzunluğundadır. Motorun ürettiği kuvvet 196 mN ve hızı 5 mm/s dir. Motor bu çalışma prensibiyle medikal aygıtlardan mikro kameralara, biometrik tanımlamaya kadar birçok uygulamada kullanılmıştır [Henderson, 2006], [Henderson, 2007].



Şekil 2.31: Squiggle motorun a) bileşenleri ve b) motorun titreşim biçimi.

Translation-rotary hareketine sahip diğer USM ise Mashimo ve Toyama 'nın geliştirdiği ve 4 veya 8 adet piezoelektrik ince plakanın kullanıldığı bir ultrasonik motor tasarımıdır. Bu motorun detayları Şekil 2.32' da gösterilmiştir. Şekil 2.32(a)'da motorun bileşenlerinin montajlanmış bir prototipi görülmektedir. Piezoelektrik seramik plakanın yüzeyi iki ayrı parça olarak gümüş elektrotla kaplanmıştır (Şekil 2.32(b) ve bu plakalar içi boş bronz küp stator'un 4 yüzeyine yapıştırılmıştır. Küp statorun boyutları 14 mm ve içindeki deliğin çapı 10 mm olarak seçilmiştir. Motorun paslanmaz çelik şaftının çapı 9.998 uzunluğu 150 mm ve ağırlığı ise 93 g'dır. Şekil 2.32(c)'de ise plakaların elektrotlarına uygulanan voltajın polaritesi verilmiştir. Burada da görüldüğü gibi aynı plaka üzerindeki iki elektrottan birine pozitif akım uygulanırken diğer elektrota negatif akım verilmektedir. Motorun maksimum dönme hızı 160 rpm, doğrusal hızı ise 63 mm/s olarak ölçülmüştür. Bu tasarımda şaft hareketi istendiğinde sadece dönme veya doğrusal harekete sahip olabilmektedir. Bu motorun yapımının özel işleme gerektirmeyişi ve kolay uyarılabilmesi en büyük avantajlarıdır

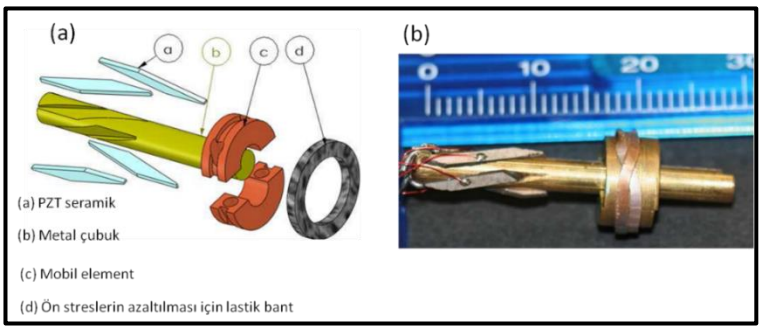
[Mashimo and Toyama, 2009]. Mikro-robotik ve medikal uygulamaların yanında titreşim özelliğinden dolayı mikro-mikser olarak da uygulamada yer alabileceği düşünülmektedir [Mashimo, 2013].



Şekil 2.32: Dönme ve doğrusal harekete sahip ultrasonik motorun a) bileşenlerinin gösterimi, b) elektrotlanmış PZT plakalar ve c) uygulanan voltajın polaritesinin prototip üzerinde gösterimi.

Son olarak Tunçdemir Ş., 2011 [Safakcan et al., 2011], tarafından geliştirlen dönel-doğrusal harekete sahip USM' yi oluşturan temel parçalar ve USM nin bir prototipi Şekil 2.33'de verilmiştir. Motor translasyon ve dönme hareketini tek bir titreşim kaynağı ile ve çok basit sürme (driving) şartlarına sahip olduğundan ve mm-cm arasında (meso boyut) bir boyutta olduğundan mikro robotik sistemlerde kullanılmaya elverişlidir. Rezonans frekansında çalışsan bu USM için yeni bir sürme tekniği geliştirilmiştir, genelde motoru sürmek için sinüzoidal dalga gönderilirken bu çalışmada kare dalga gönderilerek titreşim profili araştırılmıştır.

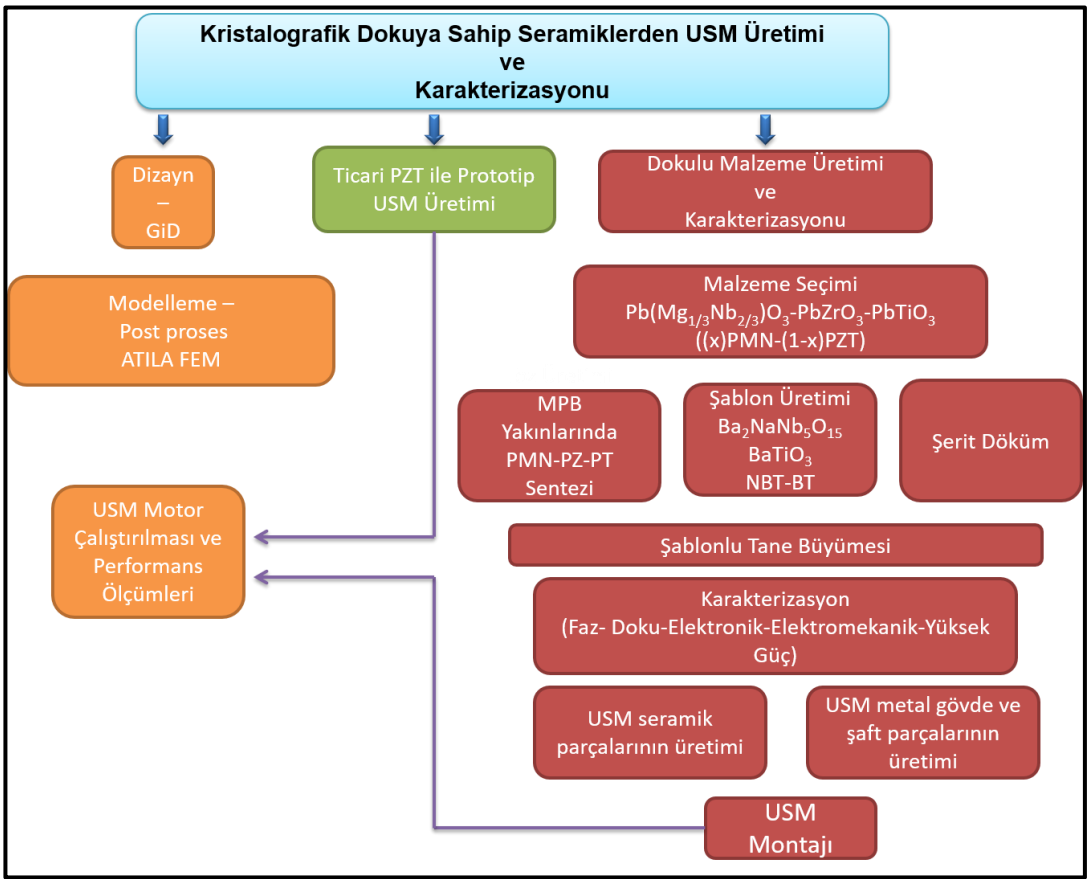
Motorun performans özellikleri, çıkış kuvveti 8 gr yüklemeye karşlık gelen yaklaşık 80 mN ölçülmüştür. Giriş voltajı 10 V' dan 40 V' değiştiğinde, motor hızı 10 mm/s ile 55 mm/s arasında değişim göstermektedir ki bu meso boyut USM için oldukça iyi bir değerdir [Safakcan et al., 2011].



Şekil 2.33: Tunçdemir tarafından geliştirilen silindir çubuk şeklinde basit yapılı dönel USM'nin a) bileşenleri ve b) gösterimi.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışmasının ana hedefi için yapılan deneysel çalışmaların; malzeme üretim süreci, ticari PZT seramiklerden USM prototipi ve özgün değeri olan USM tasarım safhalarını gösteren akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

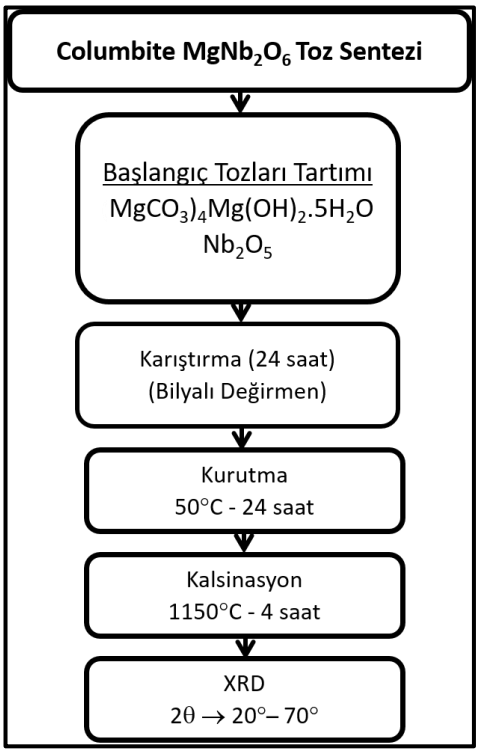


Şekil 3.1: Tez çalışmasının ana hatlarını gösteren akım şeması.

3.1. PMN-PZT Toz Sentezi ve Karakterizasyonları

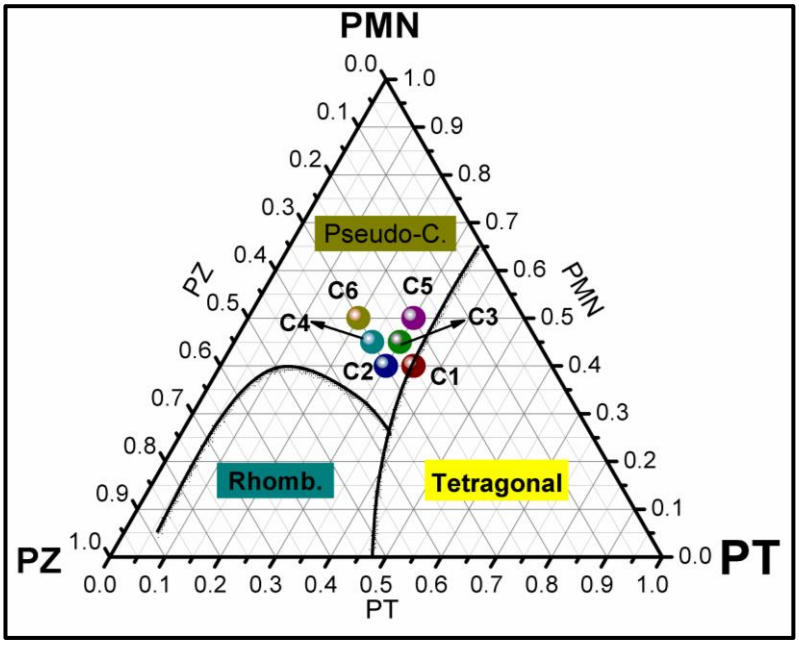
PMN-PZT esaslı kompozisyon üretiminde aşağıda verilen başlangıç tozları ile beraber öncül toz olarak Columbite $MgNb_2O_6$ tozu $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$ (Alfa Aesar, %99, CAS: 56378-72-4) ve Nb_2O_5 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1313-96-8) kullanılmıştır. Columbite $MgNb_2O_6$ öncül tozun üretim aşaması Şekil 3.2'de verilmiştir. Bunun için tozlar uygun miktarlarda tartıldıktan sonra etanol yardımıyla yüksek yoğunluklu polietilen (NalganeTM) kap içerisinde 24 saat süresince bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Kurutma işleminden sonra 1150°C'de 4 saat kalsinasyon

yapılmış ve daha sonra kalsinasyon işlemi sırasında meydana gelen topakların giderilmesi amacıyla bilyeli değirmende 24 saat öğütme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan tozların X-ışını kırınım deseni ile faz tayini yapılmıştır. Columbite $MgNb_2O_6$'nın öncül toz olarak eklenmesinin amacı PMN-PZT seramik sisteminde istenmeyen payroklor fazının oluşmasını engellemektir [Wang et al., 2013].



Şeki 3.2: Columbite $MgNb_2O_6$ tozunun üretim akım şeması.

PMN-PZT ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$) esaslı seramik tozların sentezlenmesi için $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ (Alfa Aesar, %99, CAS: 1319-46-6), ZrO_2 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1314-23-4), TiO_2 (Degussa, P25, Rutile:Anatase/ 85:15, 99.9, 20nm, CAS:13463-67-7) ve aşağıda üretim yöntemi açıklanan Columbite $MgNb_2O_6$ başlangıç tozları olarak kullanılmıştır. Bununla beraber sadece C1 kompozisyonu için farklı mol yüzdelerinde (% 0.2, 0.4, 0.8, 0.6, 1, 1.5 ve 2) MnO_2 (Sigma Aldrich, % 99, CAS: 1313-13-9) katkılama işlemi yapılmıştır. Diğer üretim işlemleri aynıdır. Şekil 3.3'de verilen PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramından belirli bir bölgeden seçilen 6 farklı kompozisyonun sentezlenmesi yapılmış ve bu üretilen PMN-PZT tozlar kuru presleme ile şekillendirilip sinterlendikten sonra elektriksel ve elektromekanik özellikleri belirlenmiştir.



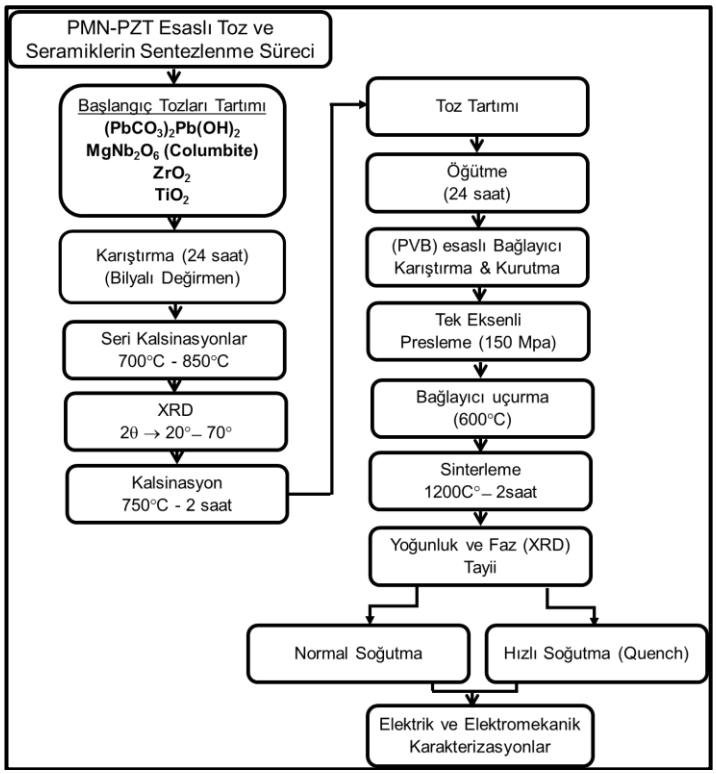
Şekil 3.3: PMN-PZ-PT bileşimlerine ait üçlü faz diyagramı ve belirli bir bölgeden seçilen PMN-PZT kompozisyonların gösterimi.

Tablo 3.1'de PM-PZT esaslı kompozisyonların açık formülü ve kısa isimlendirmesi verilmiştir. Seçilen kompozisyonların üretim ve karakterizasyon süreçleri aynı olup aşağıda ayrıntılı şekilde anlatılmıştır.

Tablo 3.1: MFS yakınlarında seçilen 6 farklı PMN-PZT kompozisyonun genel formülü.

Kısa İsim	Kompozisyon
C1	$0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$
C2	$0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.30PbZrO_3$-$0.30PbTiO_3$
C3	$0.45Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.30PbZrO_3$-$0.30PbTiO_3$
C4	$0.45Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.30PbZrO_3$-$0.25PbTiO_3$
C5	$0.50Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.20PbZrO_3$-$0.30PbTiO_3$
C6	$0.50Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.30PbZrO_3$-$0.20PbTiO_3$

Seçilen kompozisyonların üretim şeması tüm kompozisyonlar için aynı olup Şekil 3.4'de verilmiştir. PMN-PZT esaslı seramikleri üretmek için öncelikle Tablo 3.1'de verilen PMN-PZT esaslı tozların sentezi yapılmıştır. Bunun için başlangıç tozları uygun oranlarda tartılarak aşınma direnci yüksek olan Y_2O_3 stabilize ZrO_2 bilyeler kullanılarak sıvı (etanol) ortamında 24 saat boyunca 140 rpm hızında bilyeli değirmen yardımı ile karıştırılmıştır. Ardından, kurutma işlemi uygulanan tozlar 60°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletildikten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sırasında kurşun kaybını en aza indirmek için 700°C ile 850°C arasında kalsinasyon çalışması yapılmıştır. Bunun için 6 farklı kompozisyon içinden C1 kompozisyonu (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) örnek olarak seçilmiş ve optimum kalsinasyon sıcaklığı araştırılmıştır. Seçilen tozlar kapaklı alümina pota sistemi içerisine alınıp, 5°C/dk ısıtma hızı ile 700°C ile 850°C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyondan sonra tozların tane boyutlarını küçültmek ve kalsinasyon işlemi sırasında meydana gelen topakların giderilmesi amacıyla bilyeli değirmende 24 saat kırma işlemi uygulanmıştır. Karışma ve öğütme işlemleri sonrası tozlar 50°C sıcaklığa sahip etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.4: PMN-PZT kompozisyonlarının üretim süreçlerine ait akış şeması.

Kalsinasyon çalışması ile 750°C' de 2 saat süresince kalsine edilen PMN-PZT kompozisyonlarına ait tozlar polivinil butiral (PVB) (Sigma, Prod. #:B0154, CAS: 63148-65-2), polietilen glikol (PEG 400) (Fluka, Prod. #:81172, CAS: 25322-68-3) ve benzyl butyl phthalate ve metil etil keton/etanol karışımı ile PMN-PZT seramik tozları bilyeli değirmende 140 rpm de 24 saat döndürülmüştür. Kurşun kaybını telafi etmek için toz ağırlığının % 2 si kadar PbO (ZAG, % 99, CAS: 1317-36-8) eklenmiştir. Toz karışımı manyetik bir karıştırıcı ile kurutulduktan sonra 90µm'lik elek ile elenmiştir. Daha sonra tek eksenli kuru presleme ile 12.45 mm çapında 100MPa basınç altında tozların preslenmesi yapılmıştır. Daha sonra preslenen numunelere içeriğinde bulunan polimerlerin uçurma işlemi 1°C/dk ısıtma hızı ile 600°C'de 1 saat ısıl işlemle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra literatür taramasından elde edilen veriler ile, sinterleme işlemi 1200°C' de 2 saat yapılmıştır [Ouchi et al., 1965]. Sinterlenen numunelerin faz, yapı elektrik ve elektromekanik analizleri yapılmadan önce iki paralel yüzeyi de 800, 1200 numaralı SiC zımpara kullanılarak seramik disk yüzeydeki safsızlıkların ve yüzey pürüzlülüğünün azaltılması sağlanmıştır. Faz analizi için X-ışını kırınım deseni (Rigaku Dmax 2200, Tokyo, Japan) Cu-K_α radyasyonu kullanılarak 20° ile 60° arasında tarama yapılmıştır. Mikro yapı analizi için ise seramiklerin sinterlenmiş yüzeylerinden ve kırık kesitlerinden alınan görüntüler için SEM (XL30; FEI Co., Hillsboro, OR) kullanılmıştır. Sinterlenen tüm seramiklerin deneysel yoğunlukları Arşimet prensibine göre sinterleme sonrası ağırlığı (W_{kuru}), distile su içerisinde asılı ağırlıkları ($W_{asılı}$) ve son olarak numunelerin ıslak ağırlıkları ($W_{ıslak}$) ölçülmüştür (Eşitlik 3.1).

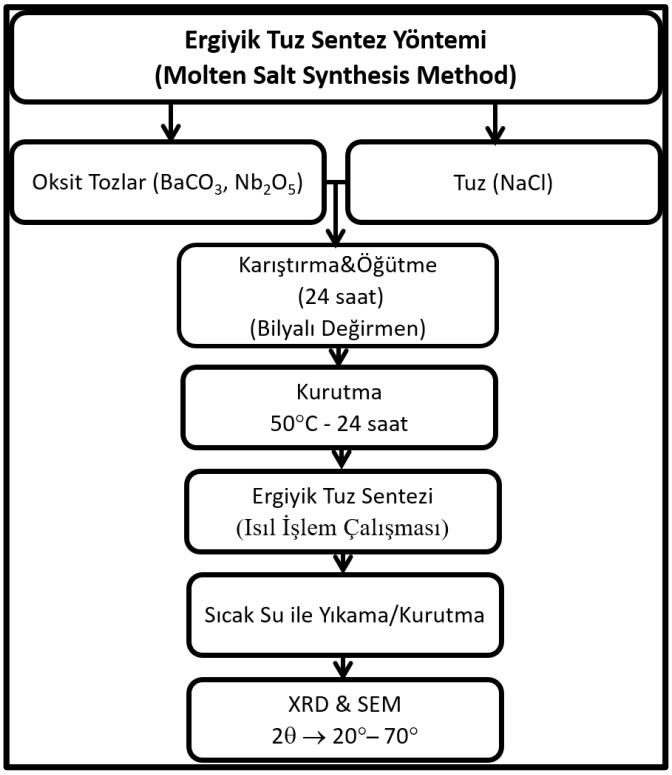
$$\rho_{deneysel} = \frac{W_{kuru}}{W_{ıslak} - W_{asılı}} x \rho_{su} \tag{3.1}$$

3.2. Anizometrik Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi

Anizometrik şablon parçacıklar dokulu seramiklerin üretiminde kullanılır. Anizometrik parçacıklar kompozisyonun kristal yapısına göre çubuksu (iğnesel) veya plakasal morfolojiye sahip olarak büyütülebilir [Messing et al., 2004]. Bu nedenle dokulu seramiklerin üretim süreçlerine geçmeden önce tez kapsamında yapılan çubuksu ve plakasal morfolojiye sahip şablonları üretim süreçleri hakkında bilgi verilecektir.

3.2.1. Çubuksu Morfolojiye Sahip Tek Kristal Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi

Çubuksu morfolojiye sahip $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) tek kristal parçacıklar tek aşamada ergiyik tuz sentez yöntemi (Molten salt synthesis) ile sentezlenmiş ve genel üretim akış şeması Şekil 3.5'de verilmiştir. İlk olarak $BaCO_3$ (Merck, %99, LOT: K38355514) , Nb_2O_5 (Alfa Aesar, % 99.5, CAS: 1313-96-8) oksit tozları 1050°C'de 5 saat süre ile katı hal kalsinasyon yöntemi ile $BaNb_2O_6$ (BN) kompozisyonu sentezlenmiştir. Sentezlenen BN tozu bir önceki bölümde anlatılan prosedürlere göre üretilmiş ve faz analiz işlemleri yapılmıştır. BN tozu ile NaCl tuzu ağırlıkça Toz:Tuz oranı 1:2 olacak şekilde ZrO_2 bilyeler kullanılarak sıvı (etanol) ortamda 24 saat boyunca 140 rpm hızında bilyeli değirmen yardımı ile karıştırılmıştır. Toz/Tuz karışımı kurutulduktan sonra kapaklı bir potaya alınarak ısıl işlem çalışması yapılmıştır. Bu çalışma da sentezleme sıcaklığının ve süresinin BNN parçacıklarının morfolojisine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, 1200°C'de 4 saat, 6 saat ve 1300°C'de 6 saat fırında bekletildikten sonra 700°C' ye kadar 2°C/dk hızla soğutulmuş daha sonra ise fırın kendi şartlarında oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Isıl işlem sonrasında çok sert olan şablon/reaksiyon artığı tuz katısı 80°C'ye kadar ısıtılmış su ile yıkanmıştır. Bu işlem reaksiyon artığı tuzun ve Cl^- iyonlarının ortamdan uzaklaştırana kadar devam etmiştir. Daha sonra kurutulan BNN şablonların faz ve morfoloji analizleri için X-ışını kırınım ve SEM (Philips XL 30 SFEG, Eindhoven, Netherlands) kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Ergiyik tuz sentez yöntemi ile tek kristal şablon parçacıkların üretimine ait akış diyagramı.

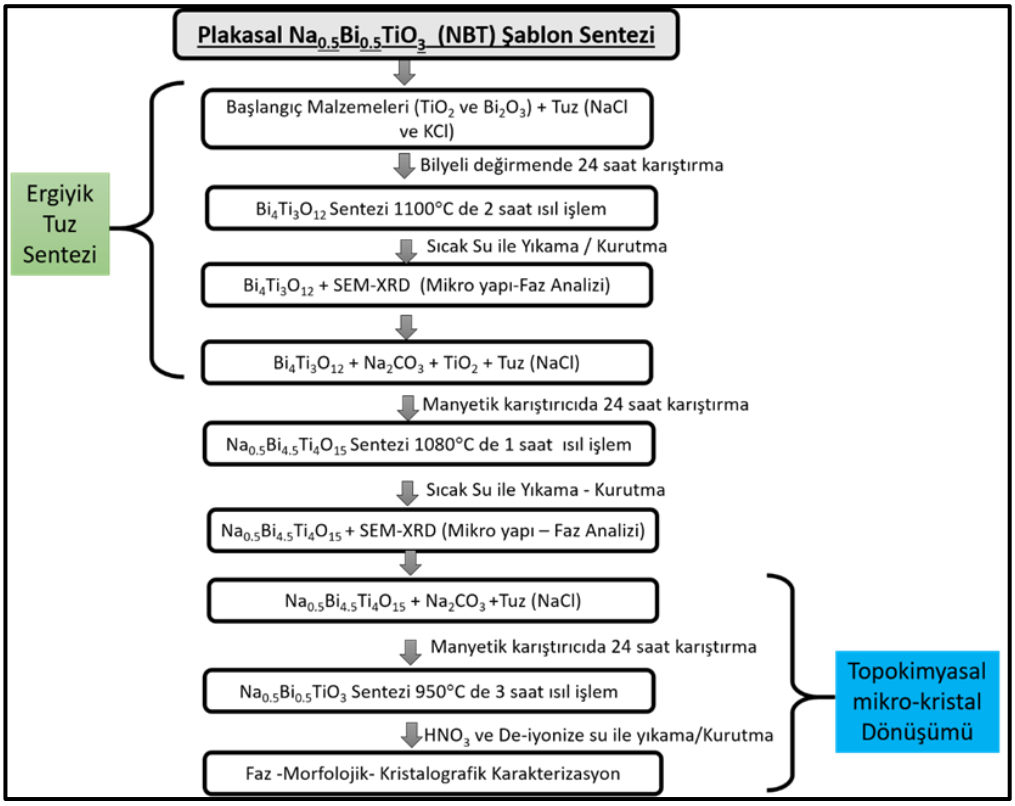
3.2.2. Plakasal Morfolojiye Sahip Tek Kristal Şablonların Sentezlenmesi

3.2.2.1. $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) Şablonların Sentezi

Perovskite ABO_3 yapısına sahip $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) şablonların plakasal olarak sentezlenmek için ilk iki aşaması ergiyik tuz sentez yöntemi son aşaması ise topokimyasal mikro kristal dönüşüm yöntemi ile şablonların sentezlenmesine ilişkin akış şeması Şekil 3.6'de verilmiştir. İlk aşamada $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) öncül anizometrik tek kristalleri üretilmiştir. BiT öncül partiküllerini sentezlemek için TiO_2 (Alfa Aesar, %99.5, CAS: 1317-80-2), Bi_2O_3 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1304-76-3) ve NaCl (Merck, %99, CAS: 7647-14-5) başlangıç tozları uygun miktarlarda tartılarak bilyeli değirmende 24 saat karıştırılmıştır. Kurutulan karışım kapaklı bir potada 1100°C' de 2 saat ısıl işlem ile BiT parçacıklarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yıkama işlemleri yapılmış ve BiT parçacıkları faz ve morfoloji incelemesi için XRD ve SEM yapılmıştır. İkinci aşamada ise üretilen BiT parçacıklarına uygun miktarda Na_2CO_3, TiO_2 ve NaCl tuzu Toz: Tuz karışımı ağırlıkça 1:1 oranında olacak şekilde 24 saat

bilyeli değirmende karıştırılmış ve kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra karışım tozu kapaklı bir potaya alınmış ve 1080°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutularak $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ (NBiT) sentezi gerçekleştirilmiştir. NBiT parçacıkları su ile yıkanıp kurutulduktan sonra son aşamada topokimyasal mikro-kristal dönüşümün gerçekleşmesi için NBiT şablonlarına belirlenen miktarlarda Na_2CO_3 tozu ve NaCl eklenerek bilyeli değirmende 24 saat karıştırılmıştır ve 950°C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır. 950°C' den 700°C'ye 2°C/dk ile soğutulan fırın 700°C'den sonra 5°C/dk ile soğumaya bırakılmıştır. Isıl işlemden sonra NBT şablonları ilk önce sıcak su ile yıkanmış daha sonra % 65 saflıkta HNO_3 (Merck, LOT: K4700195653) ile de-iyonize su çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Bunun için 75 ml su 25 ml HNO_3 kullanılarak yıkama işlemi 2 kez 1 er saat yapılmıştır. Asit ile yıkama işleminden sonra kalıntı HNO_3 ve safsızlıkların giderilmesi için son olarak 2 kez sıcak su ile yıkama yapılarak elde edilen NBT tozu 50°C'de kurutma işlemi yapılmıştır.

NBT şablonların faz ve yapısal analizi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Faz analizi için X-ışını kırınım deseni (Rigaku Dmax 2200, Tokyo, Japan) Cu-K_α radyasyonu kullanılarak 20° ile 60° arasında tarama yapılmıştır. Morfolojik karakterizasyon ve mikro yapı analizi için SEM (XL30; FEI Co., Hillsboro, OR) kullanılmıştır. NBT şablon parçacıkların kristal doğrultuları, elektron kırınım deseni ve lattice parametreleri geçirimli elektron mikroskopu (TEM – ARM200 CFEG, JEOL, Tachikawa, Japan) ile belirlenmiştir. En son olarak ise EBSD (Electron Backscatter Diffraction, Aztec, Oxford, UK) ile büyütülen şablonların yönlenmeleri ve doğal yapısının tek kristal mi ya da poli-kristalin mi olduğu araştırılmıştır. Bu analizler SEM (JSM 6010, JEOL, Tachikawa, Japan)' kullanılmıştır. EBSD analizi için ise AZtec yönlenme ve görüntüleme sistem mikroskopisi (OIM) yazılımı (Oxford, UK) kullanılmıştır. Kikuchi paterni ise pseudo-kübik perovskite yapıdan elde edilmiştir.



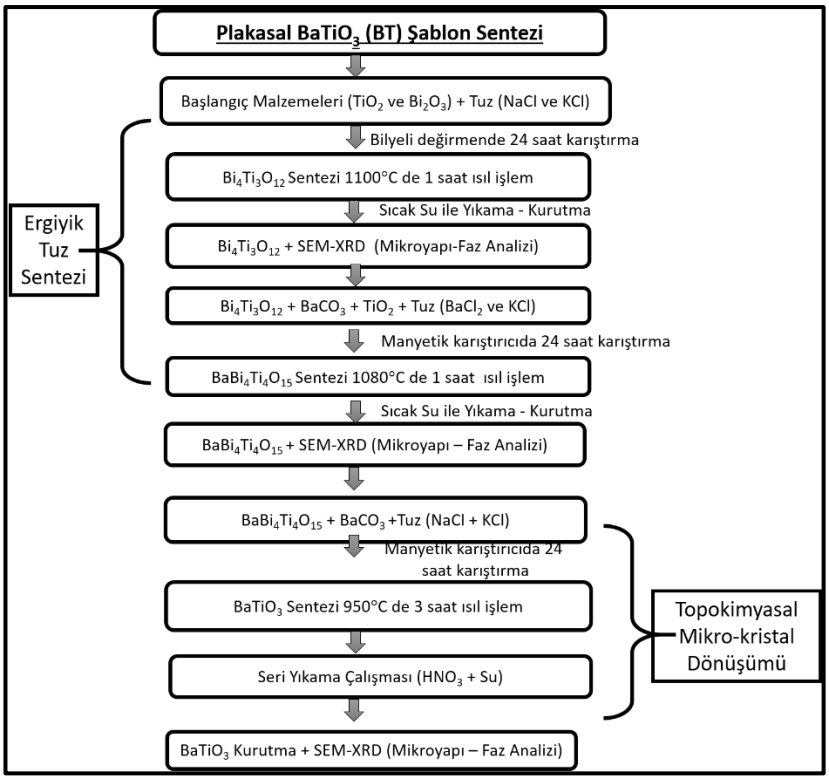
Şekil 3.6: NBT plakasal şablon parçacıkların sentezlenmesine ilişkin akış şeması.

3.2.2.2 $BaTiO_3$ (BT) Şablonların Sentezi

$BaTiO_3$ plakasal morfolojiye sahip şablonlar bir önceki bölümde üretim aşamaları verilen NBT şablonların üretim süreçleri ile benzer şekilde 3 aşamalı yöntem ile üretilmiştelerdir [Liu et al., 2007]. Birinci ve ikinci aşamada ergiyik tuz sentezi ile öncül $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) ve $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonlar sentezlenmiş üçüncü aşamada ise topokimyasal mikro kristal dönüşüm ile plakasal morfolojide $BaTiO_3$ şablonları üretilmiştir. Sentezleme işlemine dair akış şeması Şekil 3.7.'de verilmiştir.

BaBiT şablonların sentezi için kullanılan öncül BiT tek kristal şablonların üretimi NBT üretim süreci ile aynıdır. İkinci aşamada, sentezlenen BiT tozuna uygun miktarda $BaCO_3$, TiO_2 ve tuz olarak $BaCl_2$ ve KCl eklenerek 24 saat karıştırılmış ve kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra kurutulmuş Toz/Tuz karşımı ağzı kapaklı bir alümina potada 1080˚C' de 1 saat ısıl işlem uygulanarak BaBiT şablonları sentezlenmiştir. Sentezleme işleminden sonra ortamda ki Cl^- iyonlarının, reaksiyon artığı tuzun ve büyümeyen küçük partiküllerin ortamdan uzaklaştırılması için sıcak su ile birkaç kez yıkama işlemi yapılmış ve elde kalan toz kurutulmuştur.

Son aşamada ise sentezlenen BaBiT şablonlarına uygun miktarda BaCO3 ve (Toz : Tuz oranı 1:1 olacak şekilde) NCl ve KCl tuzları eklenmiştir. BaBiT, $BaCO_3$ NaCl ve KCl karışımı bir beher içinde 24 saat karıştırıldıktan sonra kurutulmuş ve ağzı kapaklı bir pota sisteminde 950˚C'de 3 saat ısıl işlem yapılarak BT şablonları sentezlenmiştir. Sentezleme işleminden sonra BT şablonlar reaksiyon artığı tuz ve diğer reaksiyon atıkları ile birlikte katı halde bulunmaktadır. BT tozunu saf olarak bu katı eriyiğin içinden ayrıştırmak için ilk olarak sıcak su ile katı eriyiğin çözülmesi sağlanmış daha sonra HNO_3 (%65 Merck) ve de-iyonize su ile farklı oran ve sürelerde yıkama işlemi yapılmıştır. BT şablonları tek faz olarak elde etmek için farklı oranlarda ve sürelerde asit ve de-iyonize su ile en uygun yıkama şartları bulunarak sonuçlar kısmında verilmiştir. Yıkama şartlarına ve fazladan $BaCO_3$ oranına göre BT plakasal şablonların faz ve yapısal analizi ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve Bölüm 4.4.3'de verilmiştir. Faz analizi için X-ışını kırınım deseni (Rigaku Dmax 2200, Tokyo, Japan) Cu-K_α radyasyonu kullanılarak 20° ile 60° arasında tarama yapılmıştır. Morfolojik karakterizasyonu ve mikro yapısı için ise SEM (XL30; FEI Co., Hillsboro, OR) kullanılmıştır.



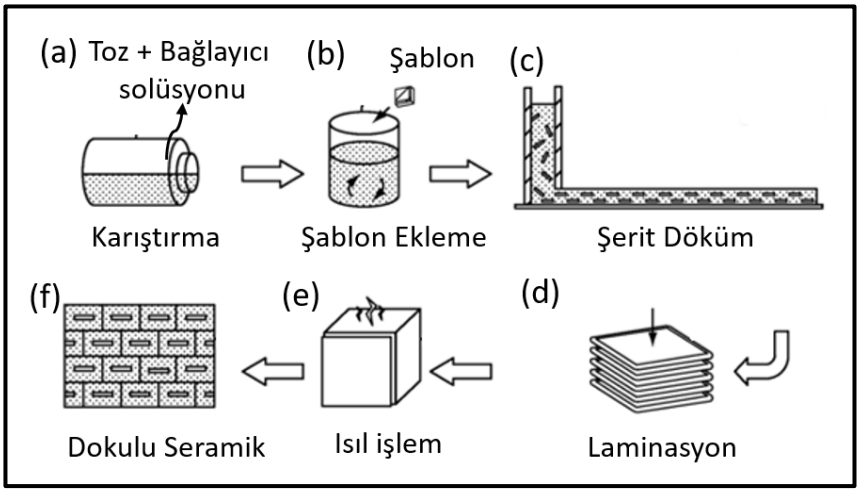
Şekil 3.7: Anizometrik $BaTiO_3$ plakaların üretimine ilişkin akış şeması.

3.3. Dokulu Piezoseramiklerin Üretilmesi

Dokulu PMN-PZT üretimi için C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonu seçilmiştir. MnO_2 katkılı veya katkısız üretilen C1 kompozisyonu nu kristalografik yönlenmeye sahip olarak üretmek için tek faz olarak üretilen plakasal $BaTiO_3$ şablonlar kullanılmıştır. Dokulu seramiklerin üretim süreçlerine ilişkin akış şeması Şekil 3.8'de verilmiştir [Yan and Priya, 2014]. İlk olarak C1 seramik tozuna, polivinil butiral (PVB) (Sigma, Prod. #:B0154, CAS: 63148-65-2), polietilen glikol (PEG 400) (Fluka, Prod. #:81172, CAS:25322-68-3) ve benzyl butyl phthalate ve metil etil keton/etanol karışımını içeren bağlayıcı çözeltisi (binder solution) ağırlıkça % 49.7 eklenerek bilyeli değirmende bir gün süreyle karıştırma işlemi yapılmıştır (Şekil 3.8a). Daha sonra bir beherde manyetik bir çubuk ile karıştırma işlemine devam edilen C1 tozu + bağlayıcı çözeltisine farklı oranlarda hacimce %1, %3 ve %5 olarak BT şablonlar eklenmiştir. BT şablonlar eklenecek miktara göre bir beher içinde metil etil keton/etanol ile ultrasonik puls (Model) kullanılarak etkili bir şekilde dağıtılmıştır. Daha sonra bir pipet yardımı ile manyetik karıştırıcıda karışmakta olan C1 tozuna eklenmiştir. Ekleme işlemi beherdeki BT şablonların tamamı bitene kadar devam etmiştir (Şekil 3.8b). Şablon ekleme işlemi bittikten sonra karışım 1 gece manyetik karıştırıcıda karışması için bırakılmıştır. Daha sonra hazırlanan döküm karışımında ki fazladan çözücü (metil etil keton/etanol karışımını) uçurulduktan ve karışım şerit döküme uygun kıvama (viskoziteye) getirildikten sonra şerit döküm işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8c). Şerit döküm işlemi için cam altlık üstünde bıçak hızı 10 cm/s ayarlanmış ve bu hız da çekilerek döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Döküm işleminden sonra şerit kurutulmuştur. Laminasyon ve presleme işlemi için istenen şekillerde kesilen lamineler üst üste (yaklaşık 30-40 lamine) getirilerek tek eksenli pres ile preslenmeye uygun hala getirilmiştir. (Şekil 3.8d). Presleme işlemi için dikdörtgen kalıp kullanılmış ve kalıba uygun şekilde kesilmiş şeritler kalıp içinde 75°C'de 15 dk bekletilmiştir. Daha sonra 20MPa altında tek eksenli pres ile preslendikten sonra numuneler faz, mikro yapı, elektriksel karakterizasyon ve/veya USM montajı için uygun boyutlarda kesilerek bağlayıcı uzaklaştırma ve takiben sinterleme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Belirlenen ölçülerde kesilen yaş numunelerin, bağlayıcı uzaklaştırma işlemi yüksek sıcaklığa çıkabilen kutu fırında (Model) gerçekleştirilmiştir. İlk önce 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 275˚C'de 1 saat süreyle

bekletilen örnekler daha sonra 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 600˚C'de 1 saat daha bekletilmiş 5°C/dk ile soğutularak bağlayıcı uçurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi için iç içe geçen çift kapaklı alümina kayık kullanılmıştır. Kullanılan kayıkların arasına ise kalsine edilmiş alümina tozu serilmiştir. Bununla beraber kayık kenarlarına sinterleme işlemi yapılacak seramikler ile temas etmeyecek şekilde PbO/ZrO_3 atmosfer tozu serpilmiştir. Sinterleme işlemi oksijence ($O_{2(g)}$) zengin atmosferde 5°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılan tüp fırında 1150°C'de 2 saat, 6 saat ve 10 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi bitiminde fırın 5°C/dk ile soğutulmuştur.

Sinterleme işleminden sonra seramiklerin yoğunlukları deneysel olarak Arşimet yöntemiyle hesaplanmıştır. Dokulu büyümenin olup olmadığı ise XRD ve SEM ile faz ve doku analizleri yönlenme derecesi (Lotgering Factor) hesaplanarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.



Şekil 3.8: Dokulu piezoelektrik seramiklerin üretilmesine ilişkin görseller.

Taneleri rast gele yönlenmiş (dokusuz) C1 seramikleri ise aynı üretim süreci ile üretilmiş olup dokulu seramiklerden tek farkı BT şablon içermemesidir. Diğer tüm deneysel süreçler dokulu seramik üretimi ile aynıdır bununla beraber dokulu ve dokusuz seramikler aynı sinterleme şartına sahip olması için aynı alümina pota sistemi içinde sinterleme işlemi yapılmıştır.

3.4. Dielektrik, Ferroelektrik ve Piezoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi

Elektriksel özelliklerin belirlenmesine geçmeden önce yukarıda üretim süreçlerinde anlatıldığı gibi tez kapsamında iki farklı şekillendirme süreci bulunmaktadır. 1-) Hazırlanan PMN-PZT seramik tozundan disk şeklinde tek eksenli pres ile şekillendirilerek üretilen seramik peletler 2-) şerit döküm yöntemi ile şablonlu veya şablonsuz dökümü yapılan ve daha sonra uygun şekilde (disk, dik dörtgen, kare) kesildikten sonra sinterlenen seramiklerdir. Bu şekilde üretilen seramiklerin elektrik ve elektromekanik ölçümlerinin yapılabilmesi için üretilen tüm seramikler hassas kesme diski ile uygun boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır. Daha sonra iki yüzeyi 1200 numaralı SiC zımpara ile yüzey pürüzlülükleri azaltılan seramiklerin yüzey iletkenliği için iki paralel yüzeyine gümüş elektrot pastası sürülmüştür. Elektrotun seramik yüzeylerine güçlü bir şekilde tutunabilmesi için numuneler 650°C'de 30dk süreyle ısıl işlem uygulanmıştır.

Kutuplama: Yüzeyleri elektrot kaplanan seramiklerin elektriksel ve elektromekanik özelliklerini belirlemek için seramiklere kutuplama işlemi yapılmıştır. Kutuplama işlemi, yağ banyosu (Julabo Innovative Technology) içinde quench edilen seramikler oda sıcaklığında diğer tüm seramikler ise120°C sıcaklıkta 15 dakika süresince, 30 kV/cm' lik bir elektrik alan altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan D.C voltaj Trek 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır. Kutuplama işleminden 24 saat sonra elektromekanik ölçümler yapılmıştır.

Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Ölçümleri: **N**umunelerin indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre (Hioki E.E. Corp., Nagano, Japan) ile 1, 10, 100 ve 1 Mhz frekanslarda ve oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde, numunelerin kutuplama öncesi ve kutuplama yapıldıktan 24 saat sonraki kapasitans (Cs) ve dielektrik kayıp (tanδ) değerleri belirlenmiş, ardından (ε_r) hesaplanmış, tan δ ise LCR metreden okunan kayıp değerinin 100 ile çarpılması ile yüzde olarak verilmiştir. Oda sıcaklığında (sbt T) hesaplanan dielektrik sabiti Eşitlik 3.2'de verilmiştir.

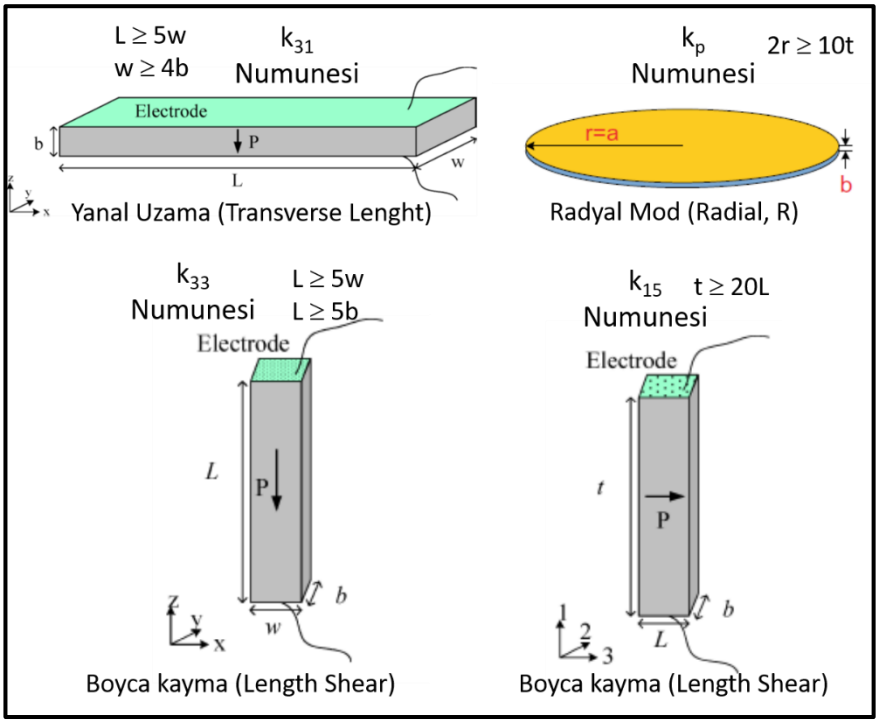
$$\varepsilon_r = {\varepsilon_{33}^{T}}/{\varepsilon_0} = \frac{Cs \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot A} \tag{3.2}$$

ε_0: Vakumun geçirgenliği ($8.85x10^{-12}$ F/m), A: Plaka alanı (m^2), ε^T_{33}: Dielektrik malzemenin geçirgenliği (F/m), Cs: Numunenin kapasitans değeri (F) t: Plakalar arası mesafe (m).

Polarizasyon-Elektrik Alan Histerisiz Davranışı: Kutuplama yapılmayan PMN-PZT seramik numunelerin bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) ölçümleri ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin saptanması için ferroelektrik test istasyonu (Precision LC; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM) kullanılmıştır. Bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) kelebek eğrisi ölçümleri ise ferroelektrik test istasyonu ile beraber çalışan MTI-200 fotonik sensör cihazı (MTI Instrument, Albany, NY) ile gerçekleştirilmiştir.

Elektromekanik Ölçümler: Kutuplama işlemleri yapıldıktan 24 saat sonra numunelere ait piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) Sinocera (YE2730A, Shanghai 200336, China) model d_{33} metre kullanılarak 0.25N yük altında ölçülmüştür. Unipolar gerinme-elektrik alan (S-E) eğrisi ölçümleri ise ferroelektrik test istasyonu ile uyumlu çalışan MTI-200 fotonik sensör cihazı (MTI Instrument, Albany, NY) ile yapılmıştır.

Elektrik ve Elektromekanik Katsayıların Belirlenmesi: Şekil 3.9'da [Uchino et al., 2006] elektromekanik bağlaşma katsayılarının hesaplanabilmesi için kullanılan seramiklerin kutuplanma ve ölçüm yönleri verilmiştir.



Şekil 3.9: Bağlaşma katsayılarının hesaplanabilmesi için kullanılan titreşim modları ve geometrik boyutlar.

Kutuplu seramiklerin mekanik kalite faktörü (Q_m) ve elektromekanik bağlaşma faktörleri ana (fundamental) radyal moda göre k_p (düzlemsel elektromekanik bağdaşma katsayısı) ve k_{31} (20x4x1 mm^3 boyutlarında hazırlanan seramiklerden) değerleri LCR metreden ölçülen rezonans-anti rezonans spektrumundan sırası ile Eşitlik 3.3, Eşitlik 3.4 ve Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmıştır [Akça, 2016].

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r Z_m C_0}\left(\frac{f_a^{\,2}}{f_a^{\,2} - f_r^{\,2}}\right) \tag{3.3}$$

Eşitlik 3.3'de f_a ve f_r seramik diskin rezonans ve anti-rezonans değerleri, C_0 (Farad) seramik diskin 1 kHz' deki kapasitans değeri, Z_m (Ω) admittance eğrisinde rezonans frekansındaki minimum empedans değeridir. Yüksek güç uygulaması bölümünde ise mekanik kalite faktörü 3dB yöntemi ile hesaplanmıştır. Hesaplama yöntemine ilişkin bilgiler sonuçlar kısmında bölüm 4.5'de verilmiştir.

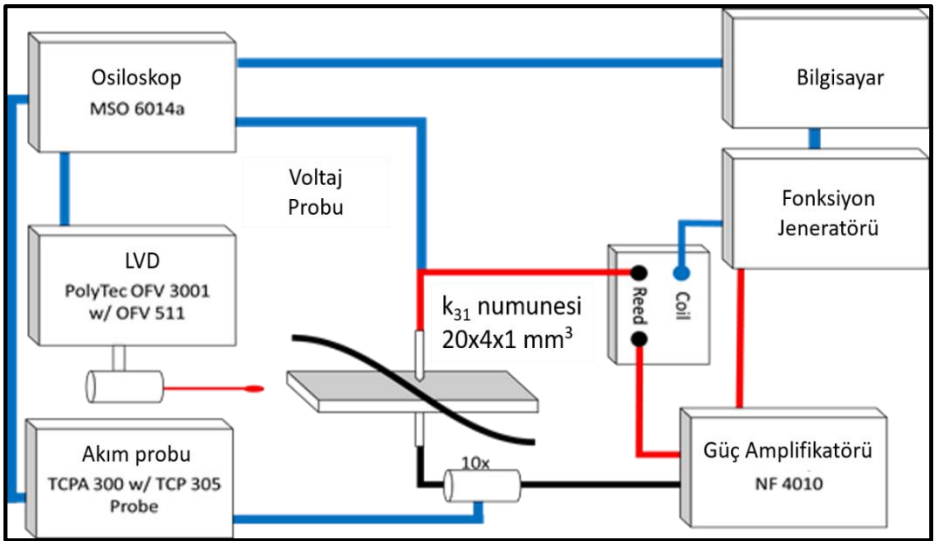
$$k_p = \sqrt{2.51\frac{f_a - f_r}{f_r} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_r}\right)^2} \tag{3.4}$$

$$k_{31} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\pi}{2}\frac{f_a}{f_r}\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_r}\right]\right)}{1+\left(\frac{\pi}{2}\frac{f_a}{f_r}\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_r}\right]\right)}} \tag{3.5}$$

3.5. Yüksek Güç Karakterizasyonu (High Power Characterization)

Bu tez çalışmasında piezoelektrik seramiklerin yüksek güç karakterizasyonu için sabit titreşim hızı (constant vibration velocity) metodu kullanılmıştır. Bu amaçla Şekil 3.10'da yeni geliştirilen yüksek güç karakterizasyon sistemi (HiPoCS – High power characterization system) diyagram şeklinde verilmiştir [Lee et al., 2012]. Yüksek güç karakterizasyon sistemi piezoelektrik malzemelerin sabit akım (A_{rms}), sabit voltaj (V_{rms}), sabit titreşim hızı (ν_{ms}) ve sabit giriş gücü (P_i) altında ölçüm yapabilme kabiliyetine sahip bir sistemdir. Fakat yüksek güç uygulamaları için kullanılacak seramiklerin yüksek güç karakterizasyonu için en uygun yöntem sabit titreşim hızı (constant vibration velocity) yöntemidir [Uchino et al., 2011]. Sinüzoidal elektrik sinyal genliği fonksiyon jeneratöründen (HP 33120A) alınan sinyalin güç amplifikatörü ile yükseltilerek (NF 4010) sağlanmıştır.

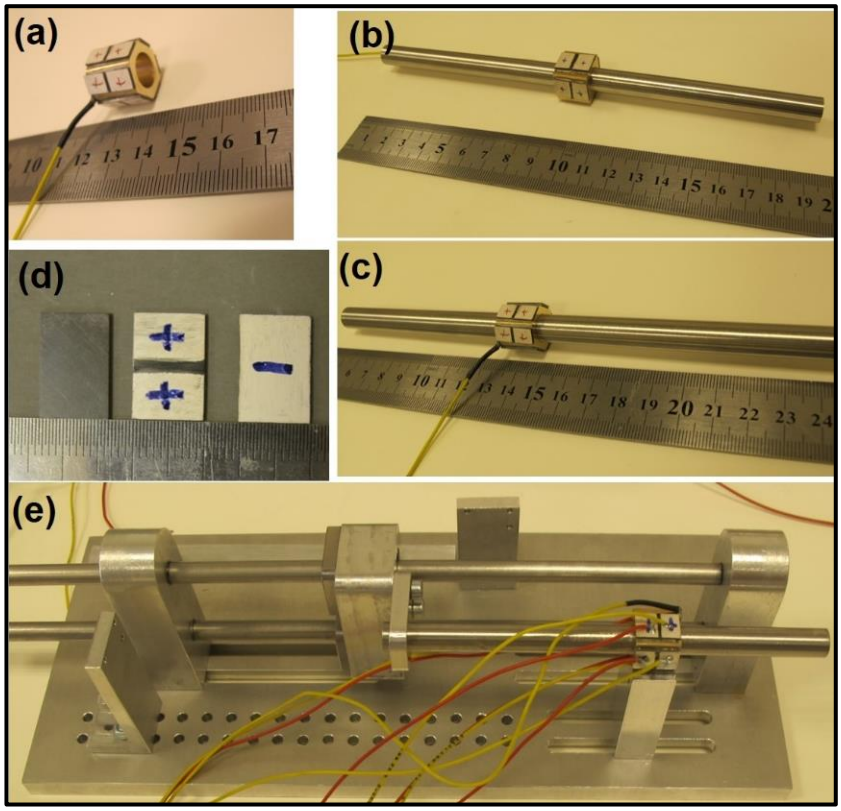
Tez çalışmasında yüksek güç karakterizasyonu sabit titreşim hızı yöntemi ile yapılmıştır. Bunun için Şekil 3.9'da verilen (20x4x1mm^3) boyutlarında k_{31} seramik numuneleri Şekil 3.10'da ki deney düzeneğinde görüldüğü gibi tam orta noktasından (Nodal point) iki metal pim ile sabitlenmiştir. Seramiklere sinyal bu metal pimlerden gönderilmiştir. Ölçüm yapılan seramiklere rezonans civarında gönderilen akım AC akım sensör (Tektronix TCP 305) ile belirlenmiştir. Anti-rezonans civarında empedans olukça yüksek olacağından bu bölgede sisteme seri olarak bağlanan direnç (R=10 Ω) ile ayarlama yapılmaktadır. Ölçümlerde verilen sinyalleri takip etmek için bir osiloskop (Tektronix TDS29 3014B) ve bilgisayar program tabanlı ara yüz yazılımı (Lab VIEW) kullanılmıştır. Elektrik alan uygulandığında numunelerin rezonans ve anti rezonansda ki yüzey sıcaklığını ölçmek için termal kamera (ThermaCAM A40 with 200 μm lens) kullanılmıştır. Seramiklerin titreşim genliği ise köşelerine yansıtılan lazer interferometre (Polytec OFV 511) ile ölçülmüştür.



Şekil 3.10: Yüksek güç karakterizasyon sistemini ve sistemdeki cihazların bağlantıları gösteren diyagram.

3.6. Altıgen ve Dörtgen Prizma Ultrasonik Motor Prototip Üretimi ve Karakterizasyonları

Tasarımları sonuçlar bölümünde verilen ultrasonik motor stator ve rotor milinin yapımı oldukça hassasiyet gerektirir. Ultrasonik motor gövdelerinin, rotor milinin ve seramiklerinin yapımı sonlu elemanlar analiz yöntemi ile çizilmiş olan geometrilere ve ölçülere uygun olarak üretilmiştir. Protatip USM'lerde kullanılacak olan PMN-PZT seramikleri 120°C'de 30kV/cm alan altında kutuplarınken PZT4 seramikleri 120°C'de 20kV/cm alan altında kutuplanmıştır. USM yapımında kullanılacak her bir seramiğin seramik montajı öncesi eğer dokulu seramik ise X-ışını kırınım deseni ile yönlenme derecesi kontrol edilmiştir. Bununla beraber ayrıca tüm seramiklerin elektriksel ve elektromekanik özelliklerinin daha önce belirlenen büyüklükte olduğunun doğrulanması yapılmıştır.



Şekil 3.11: Altıgen ve kübik ultrasonik motor gövdeleri. a) altıgen motor gövdesi, b) kübik stator üzerine montajlanan seramikler ve mil (şaft), c) altıgen stator üzerine montajlanan seramikler ve mil (şaft) d) üretilen seramiklerin elektrotlama işleminden önceki ve sonraki görüntüsü ve e) USM nin sürme işlemine hazır haldeki görüntüsü.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

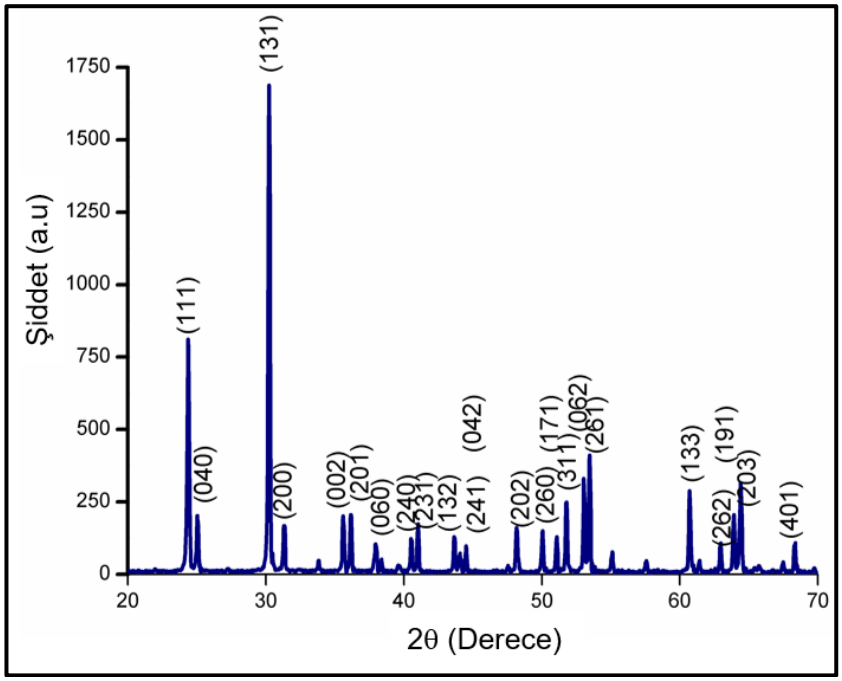
Bu çalışma farklı kompozisyonlarda ve farklı tekniklerle seramik tozu üretiminden, aygıt yapımına kadar geniş bir alanda çoklu disiplinler alanları (malzeme bilimi ve mühendisliği, makine mühendisliği, elektronik mühendisliği) kapsayan içeriktedir.

Sonuçlar kısmında ilk olarak katı hal toz üretim yöntemi ile üretilen toz ve seramik örneklerin faz analiz sonuçları verilmiştir. Daha sonra sırasıyla; yüksek güç uygulaması (Ultrasonik motor - USM) için uygun kompozisyonun seçilmesi çalışması, ergiyik tuz sentezleme ile plakasal morfolojilerde üretilen şablon parçacıkların morfoloji ve kristalografik yönlenmelerinin incelenmesi ve üretilen şablonların doku oluşumunda kullanılmasıyla dokulu seramiklerin üretilmesi çalışmalarının sonuçları verilmiştir. Buna ek olarak üretilen dokulu ve dokusuz örneklerin elektriksel/elektromekaniksel karakterizasyonu ile bu seramiklerin yüksek güç karakterizasyonları sonuçları verilmiştir. Sonrasında ise FEM ile USM tasarımıyla yapılarak USM'nin çalışmasının (hareketinin) doğrulanması yapılmıştır. Son olarak USM tasarımı gerçeklenerek motorun karakterizasyonu yapılarak tez sonlandırılmıştır.

4.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 – PbZrO_3 – PbTiO_3$ (PMN-PZT) Esaslı Tozların Üretimi ve Faz Analizleri

4.1.1. $MgNb_2O_6$ Tozunun Faz Analizi

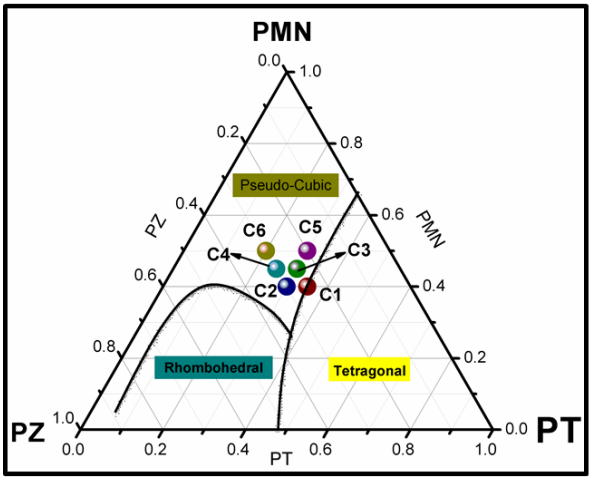
Columbite mangan niyobyum oksit ($MgNb_2O_6$) tozu tüm seramik üretim süreçlerinde oksit tozlar ile birlikte kurşun magnezyum niyobyum oksit- kurşun zirkonat titanat (PMN-PZT) seramiklerinin üretiminde kullanılmıştır. Şekil 4.1'de $MgNb_2O_6$ tozuna ait XRD deseni verilmiştir. Kırınım deseninden elde edilen sonuca göre $MgNb_2O_6$ tek faz olarak elde edilmiş, $MgNb_2O_6$ haricinde ikincil bir faza ait pike rastlanmamıştır. Tek faz olarak sentezlenen $MgNb_2O_6$ tozu $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), PMN-$PbTiO_3$, PMN-PZT gibi seramiklerin sentezinde tek faz olarak üretilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [Ananta et al., 1999] ve yapılan çalışmada tek faz Columbite $MgNb_2O_6$'nin optimum kalsinasyon sıcaklık ve süresi 1150ºC' de 4 saat olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1: 1150°C Columbite $MgNb_2O_6$ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.

4.1.2. PMN-PZT İçin Kompozisyon Seçimi ve Kalsinasyon İşlemleri

PMN-PZT tek kristal olarak oldukça yüksek dielektrik ve elektromekanik özelliklere sahiptir. Yapılan detaylı literatür incelemesi sonucu, Şekil 4.2'deki PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramında belirlenen bölgede belirli aralıklarda altı adet farklı kompozisyon seçilmiştir. Burada ki temel amaç, tek kristal piezoelektrik özellikleri oldukça yüksek olan söz konusu kompozisyonları poli-kristalin seramik olarak üretip özelliklerini tek kristal ile kıyaslanabilir duruma getirmektedir. Bu amaçla detaylı bir kompozisyon çalışması yapılmış ve Şekil 4.2'de işaretlenen ve tablo olarak verilen altı adet kompozisyonun faz analizi ve elektronik/elektromekanik analizleri bu bölümde raporlanmıştır. Buradaki nihai amaç seçilen kompozisyonların elektriksel özelliklerini detaylı inceleyerek içlerinden en üstün özelliklere sahip bir kompozisyonun seçilmesi ve bu seçilen seramiğin özelliklerinin Ultrasonik motor (USM) uygulaması için uygun hale getirilmesidir.



Kısa İsim	Kompozisyon
C1	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT
C2	0.4PMN-0.3PZ-0.3PT
C3	0.45PMN-0.25PZ-0.3PT
C4	0.45PMN-0.3PZ-0.25PT
C5	0.5PMN-0.2PZ-0.3PT
C6	0.5PMN-0.3PZ-0.2PT

Şekil 4.2: PMN-PZT kompozisyonların seçildiği bölgeyi gösteren PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramı, seçilen kompozisyonların açık formülleri ve kısa isimleri.

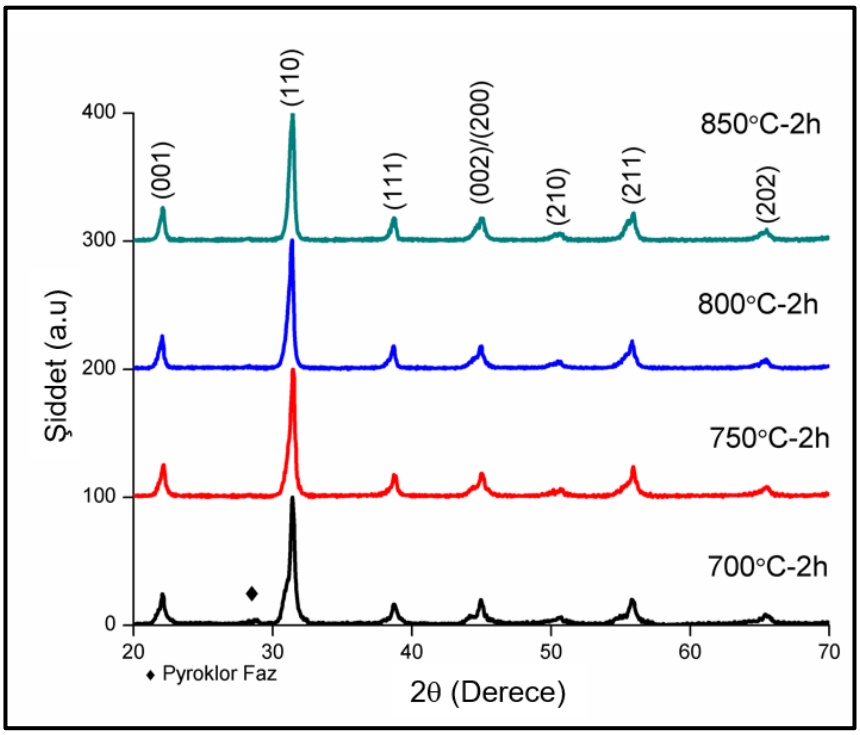
Tablo 4.1'de seçilen seramik tozlarının kompozisyon bileşimleri mol oranı cinsinden verilmiştir. Söz konusu kompozisyonların üretim süreçleri detaylı olarak deneysel kısımda anlatılmıştır. İlk olarak C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonuna sahip toza 700°C ile 850°C arasında 2 saat kalsinasyon rejimi uygulanmış ve optimum kalsinasyon sıcaklığı bulunmuştur.

Tablo 4.1: PMN-PZT Kompozisyonların isimlendirilmeleri, açık formülleri ve bu kompozisyonların mol oranları.

Kısa İsim	Uzun İsim	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - PMN	$PbZrO_3$ - (PZ)	$PbTiO_3$ - (PT)
C1	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT	0.4	0.25	0.35
C2	0.4PMN-0.3PZ-0.3PT	0.4	0.3	0.3
C3	0.45PMN-0.25PZ-0.3PT	0.45	0.25	0.3
C4	0.45PMN-0.3PZ-0.25PT	0.45	0.3	0.25
C5	0.5PMN-0.2PZ-0.3PT	0.5	0.2	0.3
C6	0.5PMN-0.3PZ-0.2PT	0.5	0.3	0.2

C1 için yapılan kalsinasyon çalışması sonucu ile karar verilen kalsinasyon sıcaklığına göre diğer kompozisyonlarda da aynı şekilde kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.3'te farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) tozlarının XRD desenleri verilmiştir. 700°C 'de kalsine edilen C1 tozunun çok az miktarda payroklor fazı içerdiği, sıcaklığın 750°C ve daha yukarısına çıkarılmasıyla bu fazın kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.3). XRD deseninden ayrıca piklerin tümünün perovskite yapıdaki PMN-PZT ait olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oluşacak kurşun kaybı en aza indirilmek istendiğinden, 750°C kalsinasyon sıcaklığı, bu çalışmada üretilecek tüm tozların (C1-C6) optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Literatürden anlaşıldığı gibi, PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramında bu bölgede seçilen kompozisyonların ideal kalsinasyon sıcaklıkları 750ºC ile 800ºC arasında iken, sinterleme sıcaklıkları 1200ºC ile 1300ºC arasındadır [Ouchi et al., 1965], [Wang et al., 2012]. Bu nedenle sinterleme sıcaklığını literatüre uygun şekilde belirleyip seramiklerin sinterleme işlemine geçilmiştir.

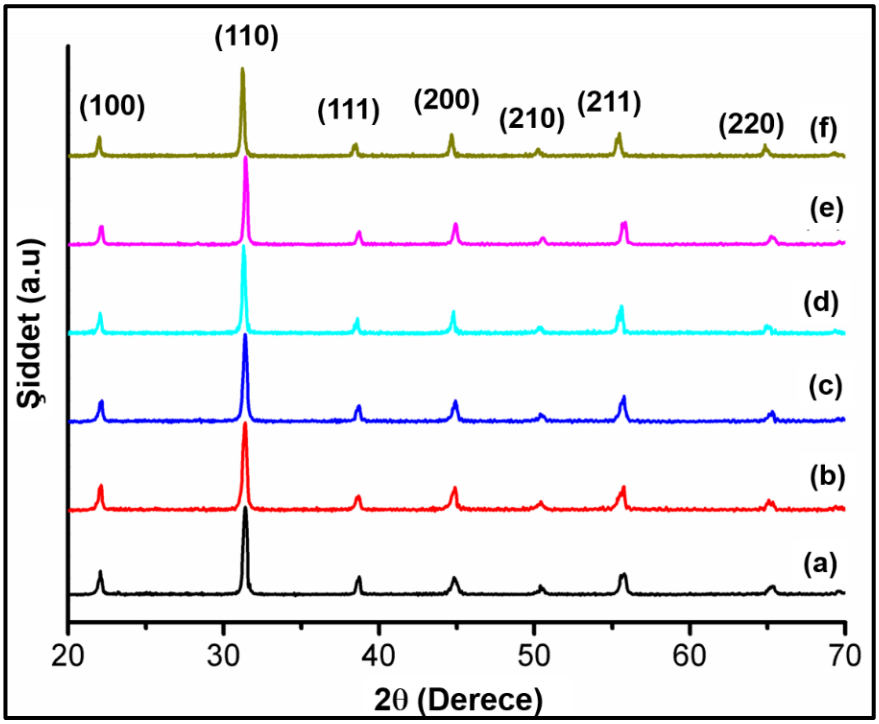


Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonuna ait XRD desenleri.

4.1.3. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PZT) Piezoelektrik Seramiklerin Faz Analizi

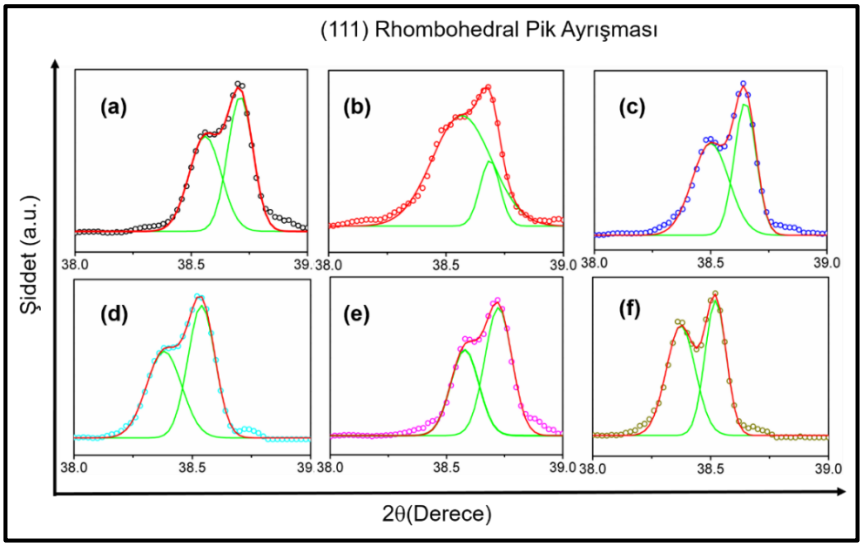
Hazırlanan C1-C6 kompozisyonlarına ait PMN-PZT seramik tozları kuru presleme ile IEEE standartlarına göre uygun boyutta tek eksenli pres ile disk şeklinde şekillendirilmiştir. Daha sonra, sinterleme işlemi 1200°C' de 2 saat yapılmıştır.

Sinterlenen kompozisyonlarına ait XRD Şekil 4.4'te verilmiştir. Sonuçlara göre tüm pikler perovskite yapıda olup istenmeyen ikincil bir faz görülmemektedir.



Şekil 4.4: 1200°C' de 2 saat sinterlenen PMN-PZT kompozisyonlarına ait seramiklerin X-ışını kırınım desenleri. a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5, f) C6.

Şekil 4.5'te baskın olarak rhombohedral (111) pik ayrışması görülmüştür. $2\theta \approx 45^{o}$ civarında yapılan analizlerde sadece C1 numunesinde (200)/(002) rhombohedral-tetragonal ayrışma görülmüştür. Diğer kompozisyonlar ise tamamen rhombohedral yapıdadır [Yan et al., 2011c].



Şekil 4.5: 1200°C'de 2 saat sinterlenen a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 ve f) C6 kompozisyonlarının 2θ ≈ 38º civarındaki rhombohedral (-111)/(111) pik ayrışmasını gösteren XRD desenleri.

1200°C'de 2 saat sinterlenen PMN-PZT kompozisyonlarına ait seramiklerin sinterleme işlemi sonrası ağırlık kayıpları, numune kalınlığındaki % değişim, çekme değerleri ve Arşimet prensibi ile hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Seramiklerin ağırlık kayıplarının % 2 civarında olduğu görülmektedir. Kurşun kaybına bağlı olarak gerçekleşen bu ağırlık kayıpları daha önceden öngörüldüğü için altı farklı kompozisyonun her birine kalsinasyon işleminden sonra toplam toz ağırlığının % 2'si kadar kurşun oksit (PbO) eklenmiştir. Kurşunun seramik yapıdan büyük miktarda uçması yoğunlaşma problemlerinin yanında payroklor gibi ikincil fazların oluşumuna da yol açar [Dursun and Duran, 2010], [Escure et al., 1996].

Tablo 4.2: 1200°C' de 2 saat sinterlenen PMN-PZ-PT seramiklerine ait ağırlık kayıpları, kalınlık değişimleri, çekme ve deneysel yoğunluk ölçüm sonuçları.

Kompozisyon İsmi	% Ağırlık Kaybı	% Kalınlık Değişimi	% Radyal çekme	% Göreceli Yoğunluk
C1	2.17	11.51	14.15	96
C2	2.23	15.62	15.44	94
C3	2.44	14.66	18.10	95
C4	2.76	13.24	15.28	94
C5	1.80	10.63	14.23	97
C6	2.00	12.90	14.83	98

Bu altı farklı kompozisyonun seçilmesinin nedeni detaylı şekilde yorumlanacak olunursa: Zhang ve ark. tarafından (2007) yapılan çalışmada, Şekil 4.2'deki PMN-PZT üçlü faz diyagramına benzer üçlü faz diyagramı verilerek yaklaşık olarak C1-C6 kompozisyonlarının seçildiği alana benzer alandan seçilen beş farklı kompozisyon, tek kristal $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ plakalar kullanılarak katı hal kristal büyütme yöntemiyle tek kristal olarak [110] yönünde büyütülmüşlerdir. Büyütülen kristallerin tamamen rhombohedral perovskite yapıda olduğu XRD ile belirtilmiştir [Zhang et al., 2007]. Tek kristal seramiklerin sergilediği elektronik ve elektromekanik özellikler Tablo 4.3'de verilmiştir. Söz konusu tabloda PMN-PZT tek kristallerinin elektriksel özelliklerinin katı hal tek kristal büyütme yöntemiyle büyütülmüş PMN-PT tek kristalinin özellikleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Kurşun titanat (PT) miktarının artmasıyla birlikte rhombohedral – tetragonal faz geçiş sıcaklığının 165ºC'den 96ºC'ye düştüğü belirtilmiştir. Tabloda verilen elektronik ve elektromekanik özellikleri PMN-PT ile kıyaslanabilir seviyede ve nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu nedenle tez çalışmasında PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramında benzer bir bölge seçilip altı farklı kompozisyonda PMN-PZT üretilmiş ve bunların elektronik/elektromekanik özellikleri incelenerek USM uygulaması için geliştirilecek örnek bir kompozisyon seçilmiştir. Zhang ve ark. (2007) makalelerinde kompozisyonların açık formülünü vermedikleri için kompozisyonlar bu çalışmada belirli aralıklarla seçilmiştir (Şekil 4.2).

Tablo 4.3: Morfotropik faz yakınlarında farklı yerlerden seçilen Zhang ve ark. (2007) tarafından büyütülen PMN-PZT tek kristal kompozisyonlarının dielektrik, piezoelektrik ve elektromekaniksel özelliklerinin PMN-PT tek kristali ile karşılaştırılması.

PMN-PZT	T_c(°C)	T_{R-T} (°C)	K	Loss (%)	E_c(kV/cm)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)
Kompozisyon 1	215	96	6000	0.5	5	92	2000
Kompozisyon 2	210	113	5000	0.5	5	92	1750
Kompozisyon 3	209	126	4100	0.5	5	92	1450
Kompozisyon 4	207	144	3500	0.5	5	92	1250
Kompozisyon 5	205	165	3100	0.6	5	90	1050
PMNT	130	90	5000	0.5	2.5	90	1500

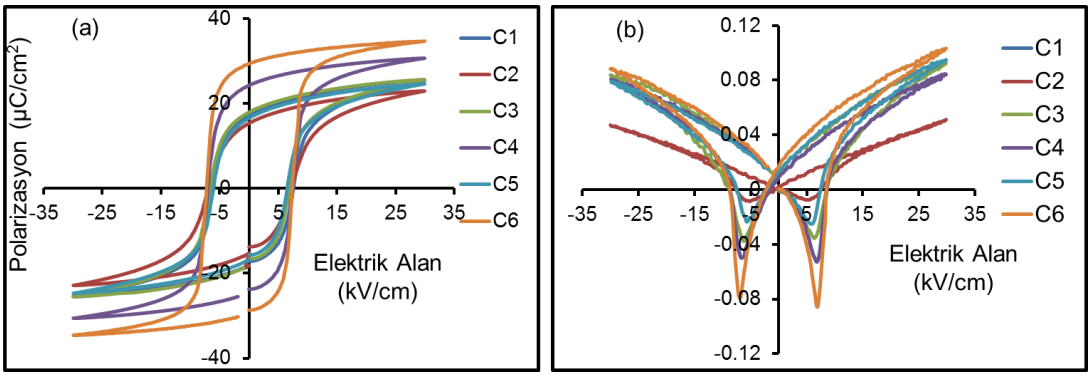
4.1.4. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PZT) Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu

Kompozisyonlar istenen fazda ve herhangi bir ikincil faz içermeden üretildiğinden dielektrik ve elektromekanik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir. Tez kapsamında bölümümüzde bulunan laboratuvarlarda, elektriksel (dielektrik sabiti ve kaybı, polarizasyon-elektrik alan histerisiz davranışı) ve elektromekanik (piezoelektrik yük katsayısı – d_{33}, gerinme-elektrik alan davranışı) ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümlerin nasıl yapıldığına dair bilgiler deneysel çalışma kısmında anlatılmıştır.

1200°C'de 2 saat sinterleme işlemi ile üretilen PMN-PZT kompozisyonlarının özelliklerini belirleyebilmek için seramiklerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) ve bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz davranışı Şekil 4.6'da verilmiştir. Seramikler üretildikten ve paralel iki yüzeyine elektrot sürüldükten sonraki ilk işlem P-E ve S-E histerisiz ölçümleridir. Tüm PMN-PZT kompozisyonlarına 1 Hz (1000ms) frekansta, her bir ölçümde verilen voltajı 10kV/cm artırarak maksimum 50 kV/cm'e kadar elektrik alan uygulanmıştır. Uygulanan elektrik alanla beraber seramiklerin 30kV/cm de doyuma ulaştığı görülmüş ve Şekil 4.6'da bu elektrik alanda alınmış bipolar P-E ve % S-E grafikleri verilmiştir. Uygulanan elektrik alanla birlikte ferroelektrik seramiğin sahip olduğu domainler de elektrik alan yönünde dönecektir. Uygulanan elektrik alan yeteri kadar büyükse domainlerin tamamına yakını elektrik alan yönünde dönerler ve artık elektrik alan artırılsa da polarizasyonda herhangi bir değişiklik olmaz ve polarizasyon doyuma ulaşmış olur (Şekil 4.6). Üçlü faz diyagramı takip edilerek C2, C4 ve C6 boyunca çıkıldığında rhombohedral fazın baskın olduğu ve buna bağlı olarak Şekil 4.6(a)'dan polarizasyonun arttığı görülmektedir. Diğer yandan yine PMN-PZT üçlü faz diyagramından anlaşılacağı üzere C2, C3, C5 boyunca gidildiğinde ise tetragonal faz baskın hale geldiğinden özelliklerin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi rhombohedral yapıda sekiz farklı polarizasyon yönü var iken, tetragonal yapıda bu sayı altıdır ve PMN-PZT seramiklerinde PT içeriği artıkça artan tetragonaliteden dolayı polarizasyonda düşüş görülmüştür [Liu et al., 2015a]

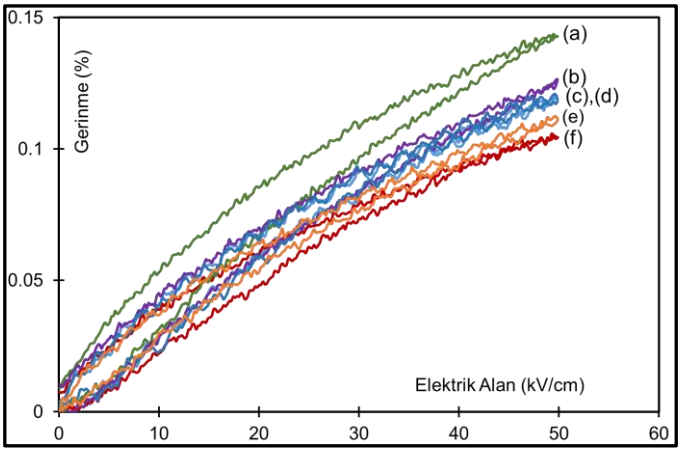
Diğer bir taraftan yine Şekil 6.a(b)'de karakteristik gerinme-elektrik alan (S-E) kelebek eğrileri verilmiştir. Ölçüm yapılarak 10kV/cm 'den başlayarak 30kV/cm'ye kadar her örnek için kelebek eğrileri elde edilmiştir. S-E eğrilerine baktığımızda C2

kompozisyonu düşük polarizasyon değerine sahip olduğundan gerinme değeri de düşüktür. Bunun yanında S-E kelebek eğrilerinde asimetriler oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.6: Seçilen PMN-PZT kompozisyonların; C1, C2, C3, C4, C5, C6, Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E), b) Bipolar Gerinme-Elektrik Alan (S-E) histerisiz davranışları.

Şekil 4.7'de 1200°C' de 2 saat sinterlenen C1-C6 seramiklerine ait unipolar % gerinme – elektrik alan (kV/cm) (S-E) eğrileri verilmiştir. Artan elektrik alanla birlikte seramiklerin (%) gerinme değerleri artmış ve 50kV/cm de maksimum değere ulaşmıştır. Tablo 4.4 karşılaştırma yapılabilmesi açısından 30kV/cm alan altında ölçülen gerinme değerleri verilmiştir. Seramiklerin gerinme değerleri birbirine çok yakın olsa da C3(0.45PMN-0.25PZ-0.3PT) kompozisyonu en yüksek gerinme değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.7: Unipolar gerinme – elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. a) C3, b) C4, c) C5, d) C1, e) C6, f) C2.

Tablo 4.4'de verilen sonuçlara bakıldığında (C1) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT ve (C5) 0.5PMN-0.2PZ-0.2PT ve (C6) 0.5PMN-0.3PZ-0.2PT kompozisyonları diğer kompozisyonlara göre daha yüksek elektromekanik özelliklere sahiptir. (C2) 0.4PMN-0.3PZ-0.3PT, (C4) 0.45PMN-0.3PZ-0.25PT, C6 (0.5PMN-0.3PZ-0.2PT) kompozisyonlarında artan PMN miktarına göre özelliklerin nispeten arttığı görülmektedir. C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonu piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), düzlemsel elektromekanik eşleşme katsayısı (k_p)'nin diğer kompozisyonlara göre daha yüksek olması, kayıpların ise düşük olmasından dolayı 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu ultrasonik motor uygulaması için geliştirilecek prototip kompozisyon olarak seçilmiştir. Bunun için literatür kısımda anlatıldığı gibi ilk olarak kompozisyonun yüksek güç uygulamalarında kullanılabilmesi için uygun katkı ile sert karakter özellik kazandırılacak daha sonra sert karakter özelliğini bozmadan kristalografik yönlendirme ile seramiğe yumuşak özellik kazandırılacaktır. Böylece üretilen seramik nispeten sert karakter özellikler barındırırken (yüksek mekanik kalite faktörü, düşük dielektrik kayıp) aynı zamanda yumuşak karakter özelliklere (yüksek elektromekanik özellikler) sahip olacaktır. [Chen et al., 2001], [Yan et al., 2013].

Tablo 4.4: C1-C6 PMN-PZT kompozisyonlarının bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

Kompozisyon İsmi	d_{33}(pC/N)	K^T (Oda sıcaklığında)	tanδ (%)	P_r (μC/cm^2) (30kV/cm)	E_c(kV/cm) (30kV/cm)	% Unipolar Gerinme (30kV/cm)	Q_m
C1	190	860	1.23	17	7.5	0.094	135
C2	91	745	1.80	15	7.1	0.057	171
C3	112	853	1.58	15.8	6.7	0.098	180
C4	118	822	2.1	22.0	7.2	0.080	187
C5	133	962	1.36	16.6	6.3	0.080	190
C6	145	782	2.03	28.2	7.2	0.091	203

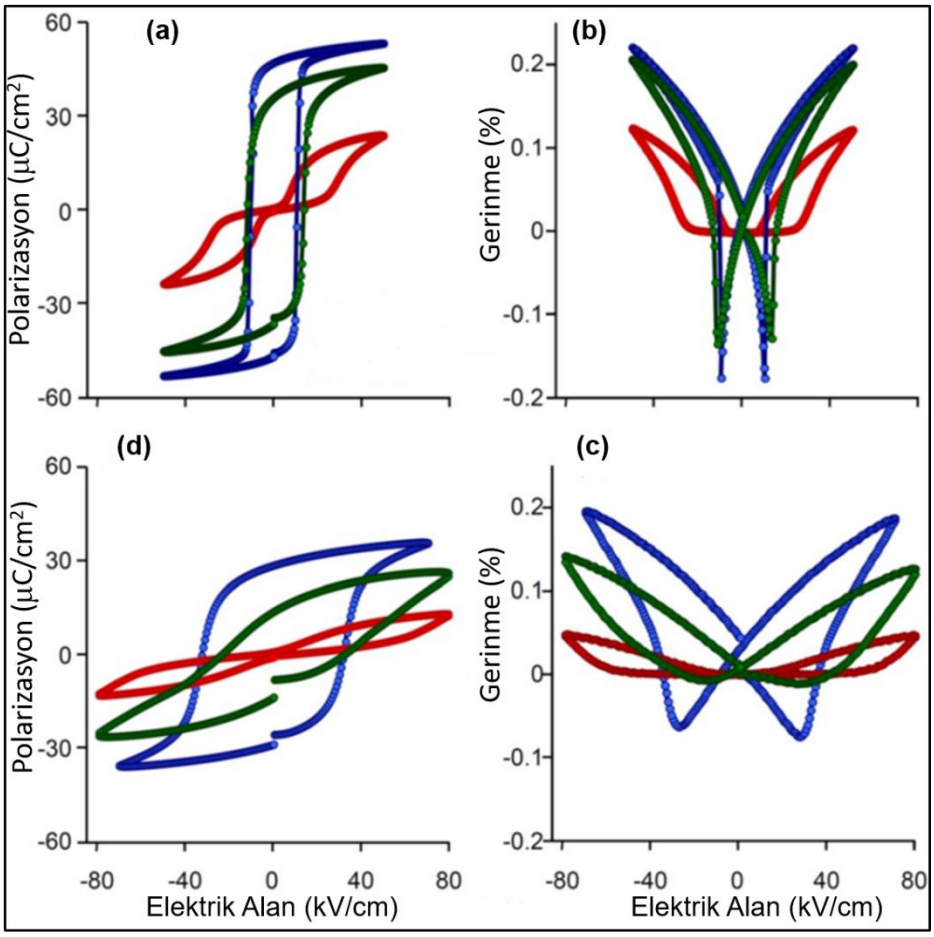
Tablo 4.4'de PMN-PZT faz diyagramından bu çalışma için seçilen kompozisyonlar ile bu kompozisyonların dielektrik ve elektromekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonun literatürde tek kristal olarak büyütülmesi ve seramik olarak üretilmesi daha önce

çalışılmıştır. Bu çalışmalarda 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT tek kristal özellikleri birçok uygulamada ticari olarak kullanılan rhombohedral PMN-PT kadar yüksek olduğu görülmektedir. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonun ultrasonik motor uygulaması için seçilme sebebi bu tek kristalin tablodan görüldüğü üzere yüksek elektronik özellikler göstermesidir [Zhang et al., 2008a]. Diğer taraftan Yan ve ark. (2013) yapmış olduğu çalışmada 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyon poli kristalin seramik halde üretilmiş ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. 1150ºC' de sinterleme işlemi yapılan seramiklerin elektriksel özellikleri bu tez çalışmasında bulunan seramiklerin elektriksel özelliklerine yakın olmakla birlikte kalıntı polarizasyon değerleri literatürde yapılan çalışmaya göre daha düşük çıkmıştır. Yapılan çalışmada PMN-PZT seramiklerinin 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun kalıcı polarizasyon değeri 30 $\mu C/cm^2$ ye kadar çıktığı ve histerisiz eğrisinin karesel şekilde olduğu belirtilmiştir [Yan et al., 2013]. Bu çalışmada elde edilen polarizasyon seviyeleri ve diğer elektriksel özellikler daha sonra konu bütünlüğü çerçevesinde tekrar tartışılacaktır. Tablo 4.5'de bu çalışmada üretilen C1 kompozisyonun özelliklerinin literatürdeki çalışmalar ile kıyaslaması verilmiştir.

Tablo 4.5: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna sahip C1 seramiğinin elektriksel özelliklerinin literatürde yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılması.

Elektriksel Özellikler	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT			PZT4
	Tek Kristal (Zhang et al. 2008)	Polikristalin (Yan et al. 2013)	Polikristalin Bu Çalışma	Polikristalin (Sunny Tech)
ε_r	4850	915	860	1300
tan δ (%)	0.5	1.90	1.23	0.4
d_{33} (pC/N)	1530	230	190	300
Q_m	100	102	135	500
E_c	4.5	9.2	7.5	14.2
T_c (°C)	211	233	265	328
T_{R-T} (°C)	148	-	185	-
P_r ($\mu C/cm^2$)	29	30	17	36

Malzemelerin ferroelektrik, piezoelektrik, dielektrik elektro-optik, akustik-optik gibi özellikleri ferroelektrik domainlerin statik ve dinamik davranışlarına (domain hareketi, domain hareketini etkileyen kusurlar) dayanır. Pek çok çalışmada ferroelektrik cihazların performansının artırılması için domain kontrolü amaçlanmıştır. Fakat bu amaç ferroelektrik cihazların domain kilitlenmesine, yorulma yaşlanma gibi istenemeyen özelliklere sahip olmasına yol açmıştır [Kitanaka et al., 2010]. Kurşun zirkonat titanat (PZT) alıcı (acceptor) ve verici (donor) katkılarının uygulanması ile ferroelektrik ve piezoelektrik performanslarının istenen şekilde değiştirilmesine en iyi örnektir [Jaffe, 2012]. Tablo 4.5'de tez çalışması için literatür ile kıyaslanabilir olması nedeniyle prototip malzeme seçilen C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonunun polarizasyon değerinin düşük çıkmasında, yapıdaki sinterleme esnasında oluşan PbO kaybının rolü olduğu düşünülmüştür. Sinterleme sıcaklığına (1200°C) göre çok daha düşük sıcaklıkta buharlaşmaya başlayan PbO nedeniyle PMN-PZT yapısında oluşan oksijen boşluklarının ($V_O^{\bullet\bullet}$) domain hareketini engellendiği düşünülmektedir [Erhart et al., 2013a]. Literatürde yapılan çalışmalara baktığımızda Morozov ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada rhombohedral 58/42 ve tetragonal 42/58 PZT seramikleri numuneleri 450ºC' ye kadar ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığındaki suya bırakılarak hızla soğumaları sağlanmış (quenching) , bunların histerisiz ve gerinme davranışları Şekil 4.8'de verilmiştir. Burada quench edilen rhombohedral ve tetragonal PZT seramiklerin polarizasyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Yani rhombohedral veya tetragonal sert PZT seramiği quench edilerek yumuşak özellik göstermesi sağlanmıştır [Morozov et al., 2015b]. Ayrıca literatürde sert karaktere sahip piezoelektrik seramiklerin hızlı soğutma ile yumuşak karaktere büründüğünü rapor eden pek çok farklı yayın bulunmaktadır. Bu çalışmaların bazıları: $BaTiO_3$[Warren et al., 1996], [Zhang and Ren, 2005], $BiFeO_3$ [Rojac et al., 2011], [Rojac et al., 2010], (K,Na)NbO3 [Lin et al., 2007], Aurivillius tabakalı perovskite [Long et al., 2013], [Jin et al., 2014].



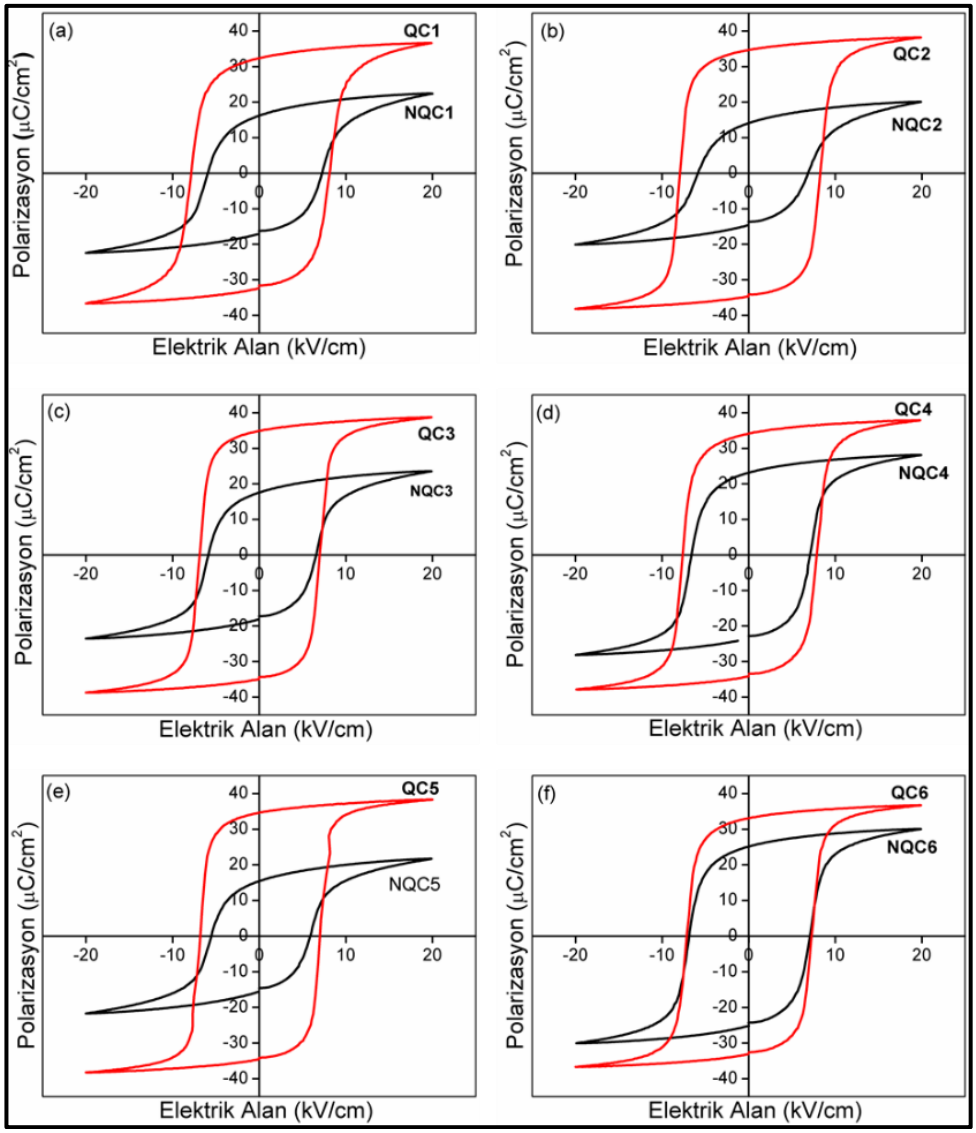
Şekil 4.8: Farklı kristal yapısına sahip PZT seramiklerin ferroelektrik histerisiz ve gerinme eğrileri. a) ve b) Rhombohedral $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$, c) ve d) 42/58 Tetragonal $Pb(Zr_{0.42}Ti_{0.58})O_3$.

Bu bilgiler ışığında bu çalışmada da özellikleri arttırması amacıyla PMN-PZT üçlü denge diyagramında belirli aralıktan seçilen altı kompozisyona da quench işlemi uygulanmıştır. Ayrıntıları deneysel yöntemlerde anlatıldığı gibi, bu işlem seramik malzemenin sinterleme işlemi sonrasında yapılmıştır. Sinterleme işleminden sonra numune Curie sıcaklığının hemen üzerine kadar (≈ 350ºC) ısıtılmış daha sonra 25°C'deki suyun içine bırakılmıştır. Yüzey işlemleri yapılan numunelere polarizasyon-elektrik alan (P-E), bipolar/unipolar gerinme-elektrik alan davranışları belirlenmiştir.

Şekil 4.9'da C1-C6 quench edilmiş ve edilmemiş kompozisyonlarına ait 1 Hz frekansta 20kV/cm alan altında uygulanan bipolar P-E histerisiz döngüleri görülmektedir. Eğrilerin ait olduğu kompozisyonların kısaltması eğrilerin karşılarına NQ (Quench edilmeyen)-Q (Quench edilen) yazılmıştır. Şekil 4.9 incelendiğinde

quench işlemi uygulanmayan seramiklere ait NQ (C1,C2,C3,C4,C5,C6) histerisiz eğrileri 20kV/cm alan altında nispeten daha basıktır. Bununla beraber internal bias'dan dolayı (E_{int}) pozitif ve negatif eksenlerdeki zorlayıcı elektrik alanların (E_c) sağa kaymış olduğu görülmektedir. P-E histerisiz döngülerine ait E_c^+ ve E_c^- değerleri ayrıntılı olarak aşağıdaki Tablo 4.6' da verilmiştir. P-E histerisiz döngüleri incelendiğinde $\left|E_c^+\right| \neq \left|E_c^-\right|$ olmasının, örneklerin sert karakterde olduklarının önemli bir göstergesidir [Carl and Hardtl, 1977], [Zhang et al., 2005]. Kompozisyonlarda herhangi bir alıcı katkı olmamasına karşın sert karakter özellik göstermesinin sebebi, sinterleme sırasında PbO kaybından meydana geldiği bildirilmiştir. PbO kaybından dolayı yük dengesinin sağlanabilmesi için oluşan oksijen boşlukları, ($V_{Pb}''-V_O^{\bullet\bullet}$) hata çifti dipollerinin oluşmasını sağlar. Oluşan hata çiftlerinin alıcı katkı – oksijen boşluğu benzeri etki göstererek seramiğin doğal olarak sert karakter görüntüsüne bürünmesine neden olduğu belirtilmiştir [Morozov et al., 2015b]. Diğer taraftan quench edilen seramiklerin P-E histerisiz döngülerine bakıldığında eğrilerin 20kV/cm' de tam doyuma ulaştığı ve quench edilmeyen seramiklere göre oldukça yüksek (yaklaşık 2,5 katı) kalıntı polarizasyona sahip ve neredeyse tamamen karesel özellikte olduğu görülmektedir. Bu davranış domainlerin quench edilen seramiklerde quench edilmeyen seramiklere göre elektrik alan doğrultusunda oldukça rahat dönebilmesini ve domain hareketinin daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bu etki quench ile malzemenin yumuşama davranışının bir göstergesi olarak belirtilmiştir [Rojac et al., 2016]. Quench edilen seramiklerin P-E histerisizlerinin karesel olmasının sebebi, uygulanan elektrik alan ile birlikte herhangi bir kusur çifti tarafından engellenmeyen 180º domainlerinin tamamına yakının dönmesinden ileri gelmektedir [Naoya and Takuro, 1965]. Quench edilen PMN-PZT seramiklerinin P-E eğrilerinden sert karakterden yumuşak karaktere geçiş gösterdiği anlaşılmaktadır. Quench edilen (Q) ve edilmeyen (NQ) seramikler arasında $PbZrO_3$ (PZ) miktarının artmasıyla birlikte quench etkisinin daha az görülmüştür. Quench edilmeyen C4 (0.45PMN-0.3PZ-0.25PT) ve C6 (0.5PMN-0.3PZ-0.2PT) kompozisyonlarının polarizasyon ve içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) değerlerinin quench edilen C4 ve C6 kompozisyonlarının polarizasyon ve içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Diğer taraftan tam tersi olarak quench edilen (Q) ve quench edilmeyen (NQ) seramikler arasında $PbTiO_3$ (PT) miktarının artmasıyla quench işleminin etkisini

P-E eğrilerinde daha net görülmektedir (bknz Tablo 4.6). [Warren et al., 1996], [Park and Chadi, 1998].



Şekil 4.9: PMN-PZT denge diyagramından belirli bir aralıktan seçilen C1-C6 kompozisyonlarına ait quench işlemine bağlı olarak karşılaştırmalı bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histeriz döngüleri. a) C3, b) C4, c) C5, d) C1, e) C6, f) C2.

PMN-PZT denge diyagramından belirli bir aralıktan seçilen C1-C6 için 20 kV/cm elektrik alan altında sahip oldukları kalıcı polarizasyon (P_r), doyum polarizasyonu (P_{max}), pozitif eksendeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^+), negatif eksendeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^-), ortlama zorlayıcı elektrik alan ($\overline{E_c}$) ve içsel dipolar elektrik alan (internal bias field) (E_{int}) değerleri Tablo 4.6'de verilmiştir. Yukarıda da

bahsedildiği gibi özellikle quench edilmeyen C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT), C2 (0.4PMN-0.3PZ-0.3PT), C3 (0.45PMN-0.25PZ-0.3PT) ve C5 (0.5PMN-0.2PZ-0.3PT) seramiklerinin quench edildikten sonra kalıcı polarizasyon değerlerinde iki kat ve daha üzeri artış gözlenmiştir. Bunun yanında seramiklerin zorlayıcı elektrik alan değerinde de ciddi azalmalar görülmüştür. Polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan arasında önemli bir ilişki vardır. Literatürde ferroelektrik malzemelerde özellikle perovskite yapılı seramiklerde malzeme düşük sıcaklıkta buharlaşan (volatile) (PbO, BiO_2) gibi bileşenler içeriyorsa oksijen boşluklarının kaçınılmaz olacağı bildirilmiştir [Arlt and Robels, 1993]. Oksijen boşluğu içeren alıcı iyon-oksijen boşluğu (acceptor ion – oxygen vacancy) kusur çiftleri oluşturur. Bunlar kusur çiftleri malzemeye elektrik alan uygulandığında tercihli olarak kendiliğinden polarizasyonun doğrultusunda yönlendikleri için, bulundukları yapıda içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) oluşturmakta ve böylece domainlerin dönmesini zorlaştırarak (genellikle 180º domainleri engeller) malzemenin polarizasyonunu azaltmaktadır. Bunun yanında kusurların (özellikle yüksek mobiliteye sahip olan oksijen boşluklarının) domain duvarlarında stresin çok olduğu alanlara difüze olmasıyla, var olan E_{int} domain duvar hareketini kıstırma (clamping) veya mıhlama etkisi (pinning effect) ile zorlaştırmakta böylece domain konfigürasyonunu stabilize etmektedir [Glaum et al., 2012], [Akça, 2016].

Tablo 4.6: C1-C6 kompozisyonlarına sahip PMN-PZT seramiklerinin 20 kV/cm elektrik alan altındaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.

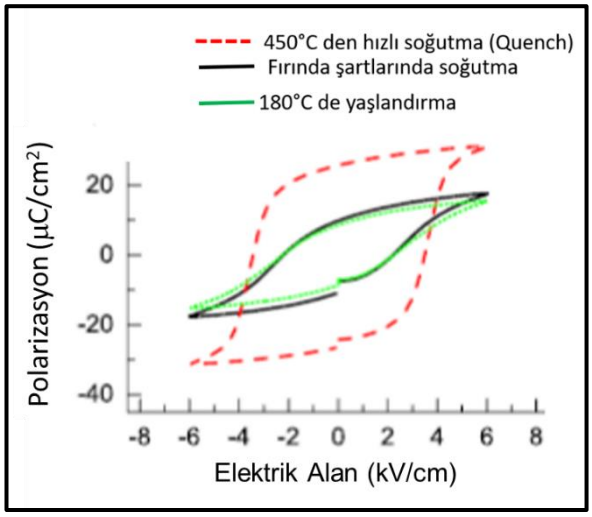
Kompozisyon İsmi	P_r (μC/cm²)	P_{max} (μC/cm²)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	$\overline{E_c}$ (kV/cm)	E_{int} (kV/cm)
NQ-C1	16.42	22.38	7.24	-6.01	6.62	0.61
Q-C1	32.40	36.6	8.19	-7.90	8.05	0.14
NQ-C2	14.30	20.07	6.75	-5.86	6.30	0.44
Q-C2	34.80	38.17	8.36	-7.93	8.14	0.21
NQ-C3	17.65	23.55	6.64	-5.87	6.25	0.38
Q-C3	34.95	38.70	7.05	-7.00	7.02	0.02
NQ-C4	23.11	28.12	7.03	-6.64	6.83	0.19
Q-C4	34.21	37.90	7.84	-7.58	7.71	0.13
NQ-C5	15.40	21.68	5.81	-5.53	5.67	0.14
Q-C5	34.69	38.27	7.13	-6.92	7.02	0.1
NQ-C6	25.21	30.04	7.07	-6.93	7	0.07
Q-C6	33.14	36.70	7.18	-7.14	7.16	0.02

$$\overline{E_c} = {}^{1}/_{2}\,(|E_c^+| + |E_c^-|) \tag{4.3}$$

$$E_{int} = {}^{1}/_{2}\,(E_c^+ + E_c^-) \tag{4.4}$$

Tablo 4.6'den anlaşılacağı üzere quench edilen malzeme sert karakterden yumuşak karaktere geçiş yapmıştır ve bunun atında yatan sebepler tartışılacaktır. Tablo 4.6' de verilen kompozisyonların zorlayıcı elektrik alan değerlerinin quench edildikten sonra arttığı görülmektedir. Quench edilen seramiklerin zorlayıcı elektrik alan değerlerinin daha yüksek olmasına 180° domain duvarlarının dönmesi ile oluşan histerisiz kayıplarının artmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Literatür de bununla ilgili birçok örnek bulunmaktadır.

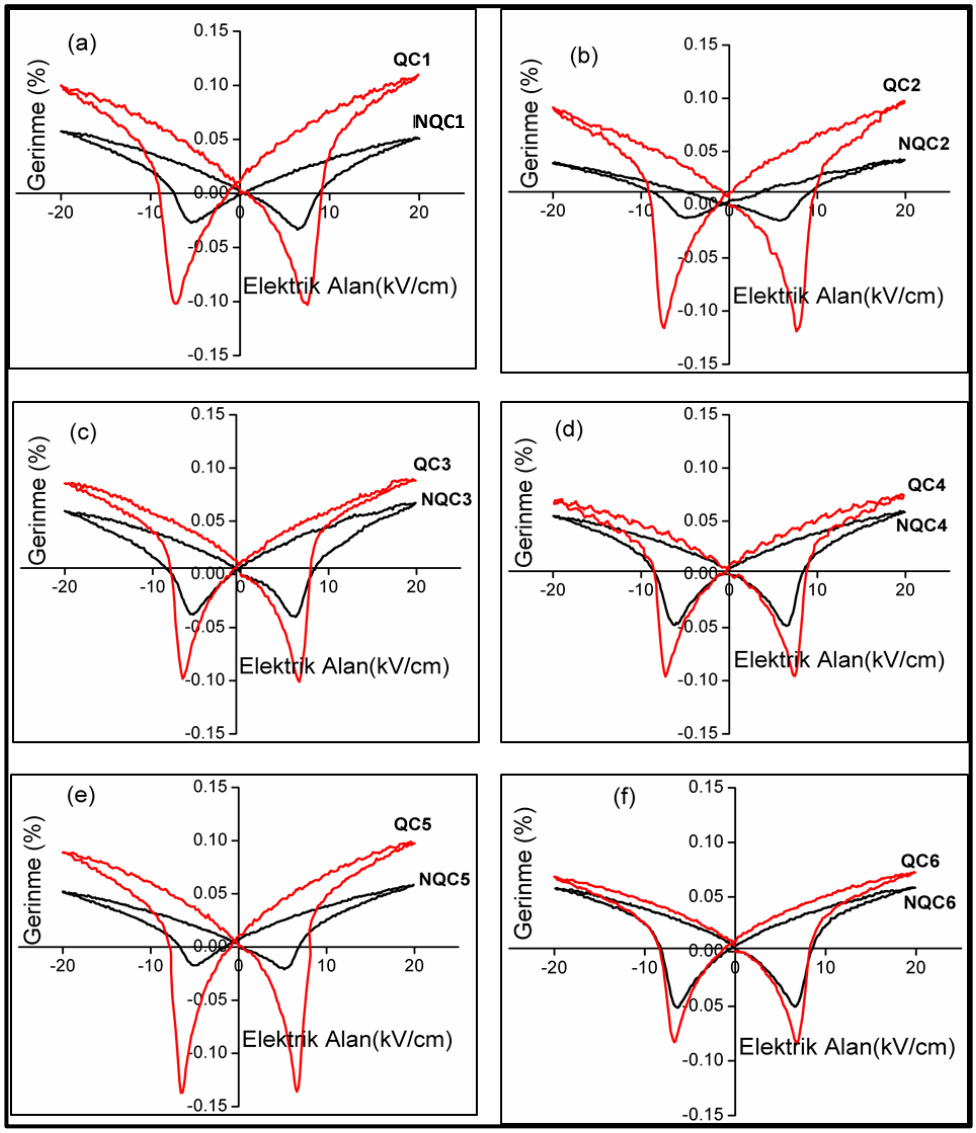
Bu örneklerden biri, Sapper ve ark. (2014) yaptığı çalışmadır. Bu çalışmada kurşun içermeyen $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$xBaTiO_3$ kompozisyonuna atomca % 1 Fe katkı yapılarak BNT-15BT:1Fe seramiği üretilmiş ve yaşlanma davranışı araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak seramik malzeme sinterlendikten sonra 450°C' ye çıkarılmış ve sıvı azotun içine atılarak quench edilmiştir. Diğer örnekler den biri 180°C'de 10 saat bekletilerek yaşlandırma yapılmış diğer numuneye ise sinterleme işleminden sonra 2°C/dk ile soğumaya bırakılarak fırın şartlarında soğuması sağlanmıştır. Şekil 4.10'da yapılan üç farklı işlemden elde edilen polarizasyon eğrileri görülmektedir ve bu eğrilerde polarizasyon değerlerine bakıldığında quench edilen BNT-15BT:1Fe seramiğinin kalıcı polarizasyon değeri (50 $\mu C/cm^2$) yaşlandırma ve fırında soğumaya bırakılan seramiğe göre oldukça yüksek ve basık olması yerine karesele yakındır. Hızlı soğuma yani quench işleminin domain duvarlarının mıhlanmasına sebep olan hata çiftlerinin oluşumunu engellediği belirtilmiştir [Morozov et al., 2005], [Tan et al., 1997]. Bununla beraber quench edilen seramiğin zorlayıcı elektrik alanı daha büyüktür. Hata çiftlerinin domain duvarlarında engelleyici etki yapmadığı için ferroelektrik seramik çok büyük miktarda tamamen dönebilen domain konfigürasyonuna (180° lik domain) sahip olacaktır ve bu domainlerin tamamına yakını döndüğünde quench edilen seramiğin zorlayıcı alanı daha büyük olacağı belirtilmiştir [Sapper et al., 2014].



Şekil 4.10: Üç farklı ısıl işlem uygulanan BNT-15BT:1Fe kompozisyonlarına ait bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histeriz döngüleri.

Şekil 4.11'de 20kV/cm alan altında herhangi bir kutuplama işlemi uygulanmayan quench edilen ve quench edilmeyen PMN-PZT seramiklerine ait (%) gerinme - elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri gösterilmiştir. İlk bakışta quench edilen ve edilmeyen numunelerde karakteristik bipolar kelebek S-E eğrilerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Kelebek eğrilerinin uçlarında herhangi bir asimetri göze çarpmamaktadır. Quench edilmeyen seramiklerin gerinme değerleri % 0,5 civarlarında olup ve zorlayıcı elektrik alan içsel dipolar elektrik alan nedeniyle S-E histerisiz eğrilerinde asimetrik bir görünümünün ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Malzemedeki sert karakter ne denli yüksek ise negatif ve pozitif elektrik alan eksenlerindeki kelebek kanatları arasındaki asimetrinin o denli arttığı dolayısıyla quench edilmeyen seramiklerin S-E eğrilerinde kayda değer miktarda asimetrinin meydana geldiği görülmüştür [Gao et al., 2007] [Zhang et al., 2005].

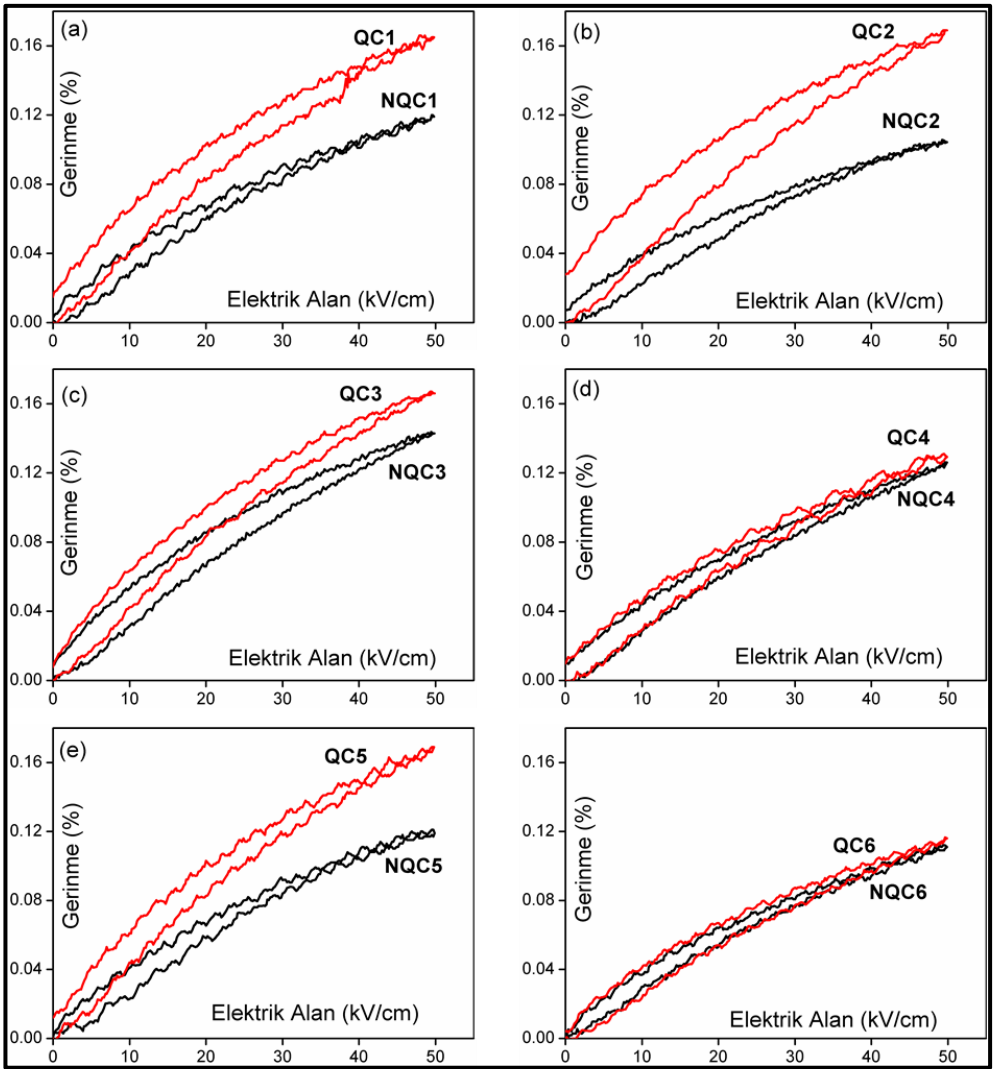
Quench edilmiş C1, C2, C3 ve C5 seramiklerin uygulanan elektrik alan ile birlikte gerinme değerlerinin yaklaşık iki kat arttığı görülmüştür. Herhangi bir hata dipolü (bir hata çifti) tarafından engellenmeyen domainlerin çok rahatça dönmesinden dolayı zorlayıcı elektrik alanların da bir miktar arttığı görülmektedir [Gao et al., 2007], [Naoya and Takuro, 1965].



Şekil 4.11: C1-C6 PMN-PZT örneklerine ait bipolar (%) gerime - elektrik alan (S-E) eğrileri. a) C1 b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 ve f) C6.

Şekil 4.12'de 25°C'de 25 kV/cm elektrik alan altında kutuplanmış C1-C6 örneklerinin unipolar gerinme-elektrik alan eğrileri verilmiştir. 50kV/cm elektrik alan altında gerinme değerlerinin quench işlemi uygulanmadan yaklaşık % 0.12 civarında olduğu ve yapılan quench işlemi ile birlikte yumuşak karakter kazanan özellikle C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT), C2 (0.4PMN-0.3PZ-0.3PT), C3 (0.45PMN-0.25PZ-0.3PT) ve C5 (0.5PMN-0.2PZ-0.3PT) kompozisyonlarının gerinme değerlerinin yaklaşık olarak % 0.16 değerine çıktığı görülmektedir. Yine aynı şekilden quench edilen seramiklerin unipolar S-E eğrilerinden yumuşak karakter ile birlikte kaybın (histerisizin) artığı görülmektedir. C4 (0.45PMN-0.3PZ-0.25PT) ve C6 (0.5PMN-

0.3PZ-0.2PT) kompozisyonlarında ise quench işlemi unipolar S-E döngüleri üzerinde etkisi olmadığı görülmektedir [Sapper et al., 2014].



Şekil 4.12: C1-C6 PMN-PZT örneklerinin unipolar gerinme-elektrik alan (S-E) eğrileri. a) C1 b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 ve f) C6.

Elektroseramiklerin piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerini istenen şekilde kontrol etmenin en başarılı yöntemi alıcı ve verici katkılar yapılmasıdır. Bu işlem özellikle PZT esaslı perovskite yapılarda uygulanmaktadır [Jaffe, 2012] Farklı değerlik yüklerine sahip katkılar (Aliovalent dopant) domain duvarlarının hareketini ve kütlesel elektrik iletkenliğini (bulk conductivity) kontrol ederler. Alıcı katkı ferroelektrik malzemeye sert karakter kazandırırken dielektrik ve elektromekaniksel özelliklerin azalmasına yol açar. Tersi olarak verici katkı (donor dopant) ise ferroelektrik malzemeye genel olarak yumuşak özellik kazandırırken piezoelektrik ve

dielektrik özelliklerinin artmasını sağlar. Ferroelektrik malzemenin “sert karakter” olması kendiliğinden polarizasyonla beraber domain duvarlarında lokalize olan ve dizilime giren hata çiftlerinin domain duvarlarının hareketini engellemesinden dolayıdır [Morozov et al., 2015a].

Yukarıda ferroelektrik ve piezoelektrik grafikleri verilen seramiklerin sertleşme (hardening) mekanizması direk alıcı katkısı ile olmamıştır. Katkı içermeyen seramiklerde belirli bir dereceye kadar sert özellik gösterir. Eğer seramik bileşenlerinde PbO gibi uçucular bulunuyorsa seramiğin sinterleme sıcaklığında PbO kaybından dolayı kristal yapıda olması gereken yerde olamayacaktır bundan dolayı seramikte yük dengesinin korunması için $V''_{Pb} - V_{\ddot{O}}$ kusur çifti oluşur ve bu alıcı katkı – oksijen boşluğu hata çifti (örneğin PZT ye doping yapılan demir iyonu için $2Fe'_{Zr,Ti} - V_{\ddot{O}}$) gibi davranır [Rojac et al., 2016], [Morozov et al., 2015b], [Ren, 2004]. Bundan dolayı kurşun esaslı bileşikler de (katkısız PZTve PbO esaslı) sinterleme sonunda seramik kübik fazdan ferroelektrik faza geçme sıcaklığında oksijen boşluklarının ($V_{\ddot{O}}$) difüzyonu ile denge konumunda kendiliğinden polarizasyonun yönü ile domain içinde yer alır ve domain hareketini oldukça kısıtlayarak seramiğin sert karaktere bürünmesine yol açar. Seramiğin sert karakterde olmasının birkaç çeşidi vardır i) isteyerek alıcı iyon eklemek (Fe-gibi katkı kullanarak), ii) seramik sistemindeki empuritelerden dolayı örneğin BaTiO3 içinde Fe iyonunun alıcı empurite olarak davranması, iii) yüksek sıcaklıkta yapılan sinterleme işleminde kurşun veya bizmut tarzı uçucuların yapıdan ayrılarak oksijen boşluklarına yol açarak domainlerin hareketinin engellenmesidir (katkısız PZT den kurşunun uçmasıyla oluşan sertleşme durumu), [Carl and Hardtl, 1977], [Robels and Arlt, 1993], [García et al., 2008], [Chandrasekaran et al., 2013], [Eichel, 2011], [Morozov and Damjanovic, 2008], [Ren, 2004] [Warren et al., 1995], [Erhart et al., 2013b] [Yilmaz et al., 2003b].

Tablo 4.7: Quench işlemi yapılan ve yapılmayan C1, C2, C3, C4, C5 ve C6 seramiklerinin elektrik/elektromekanik özellikleri.

	d_{33}(pC/N)	Quench d_{33}(pC/N)	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	Quench $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	tan δ (%)	Quench tan δ (%)	P_r(μC/cm^2) @20Kv	Quench P_r(μC/cm^2) @20Kv	E_c(kV/cm) @20Kv	Quench E_c(kV/cm) @30Kv	% Strain @50Kv (unipolar)	Quench % Strain @50Kv (unipolar)	Q_m	Quench Q_m	k_p	Quench k_p
C1	190	275	860	1236	1.23	1.4	16.5	32.50	6.62	8.05	0.12	0.17	135	140	0.35	0.58
C2	84	198	745	890	1.8	2.2	14.35	34.75	6.37	8.14	0.10	0.16	171	131	0.21	0.48
C3	114	228	828	1064	1.8	2.1	17.85	34.85	6.25	6.92	0.14	0.16	130	122	0.24	0.48
C4	125	183	822	1072	2.1	2.5	22.5	34.25	7.195	7.71	0.13	0.13	187	96	0.25	0.49
C5	135	242	962	1311	1.36	1.5	15.50	34.70	5.67	6.88	0.15	0.16	190	135	0.28	0.44
C6	150	162	782	1172	2.03	2.7	25.10	33.15	7.00	7.17	0.10	0.12	203	104	0.32	0.36

Prototip seçilen C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonunun ticari PZT4 ile elektriksel özeliklerinin karşılaştırılması Tablo 4.8' de verilmiştir. Tezin özgün noktalarından biri de seçilen piezoelektrik seramiğin üstün özelliklere sahip olarak üretilerek yüksek güç uygulamaları için kullanılacak olmasıdır. Bu nedenle seçilen C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonunun PZT4 ile karşılaştırılabilir olması gerekmektedir. Tablo 4.8'de görüldüğü gibi USM uygulamalarında önemli olan mekanik kalite faktörü (Qm) ve piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) gibi özelliklerin C1 seramiği için özellikle ti ticari PZT seramiğinin çok gerisindedir. Bunun için ilk olarak;

i) C1 kompozisyonunun kalite faktörünü arttırmak için MnO_2 katkılama yapılmıştır (- Sert Özellik),

ii) Şablonlu tane büyütme yöntemiyle malzemenin mikro yapısına kristalografik doku kazandırılacaktır (Piezoelektrik yük katsayının arttırılması sağlanacaktır - Yumuşak Özellik).

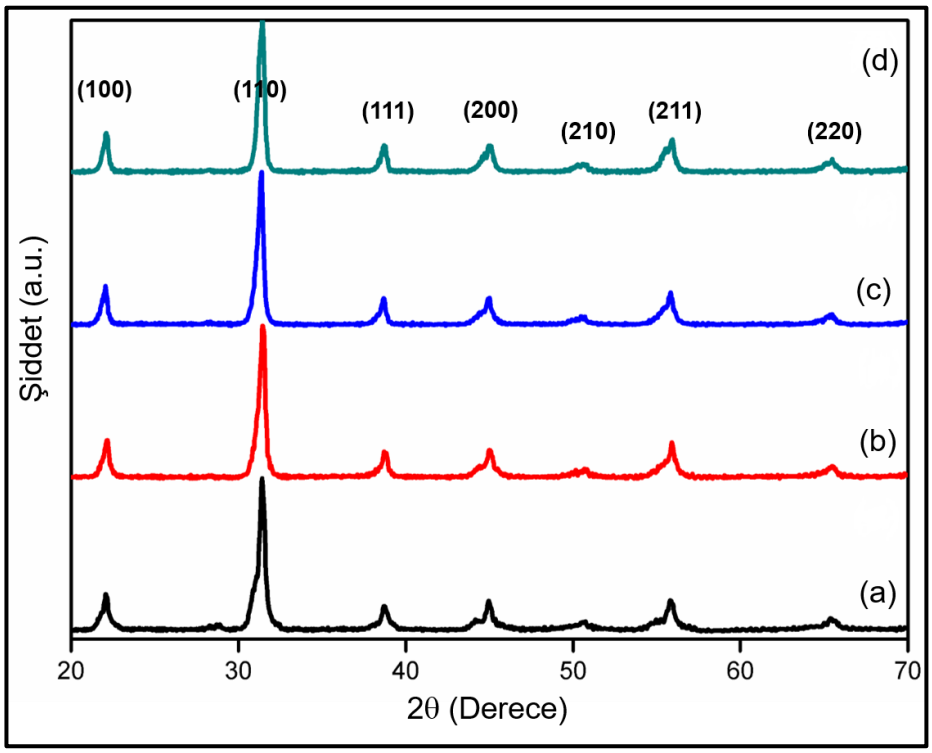
Tablo 4.8: 1200°C' de 2 saat sinterlenen C1 kompozisyonu ve ticari PZT4'ün elektronik ve elektromekanik karşılaştırılması.

Kompozisyon İsmi	Q_m	k_p	d_{33} (pC/N)	tanδ (%)	K^T	P_r (μC/cm^2) (30kV)
C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT)	135	0.35	180	1.23	860	17
PZT4	600	0.62	360	0.5	1280	-

4.2. MnO_2 katkılı 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Piezoelektrik Seramiklerin İncelenmesi

0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonu üretimine ilişkin detaylar deneysel yöntem bölümünde anlatılmıştır. Bu bölümde C1 kompozisyonuna farklı % mol (0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2) oranlarında mangan oksit (MnO_2) katkılaması yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenebilmesi için 700°C, 750°C, 800°C, 850°C'de yapılan ısıl işlemlerin faz oluşumuna etkisi sadece molce % 2MnO_2 içeren kompozisyonun XRD ile incelenmesi ile yapılmış olup sonuçlar Şekil 4.13'de sunulmuştur. 700°C' de kalsine olan katkılı toz hariç diğer tozlarda herhangi bir

istenmeyen ikincil payroklor fazlara rastlanılmamıştır. 750°C'de herhangi ikincil faza rastlanmadığı için bu sıcaklığın en düşük kalsinasyon sıcaklığı olmasından dolayı (fazla PbO buharlaşması istenmeyen bir durumdur) üretilen tüm farklı MnO_2 katkılı örneklerde de bu sıcaklık kalsinasyon sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.13: Molce % 2 MnO_2 katkılaması yapılan C1 kompozisyonundaki tozun farklı sıcaklıklardaki 2 saat kalsinasyonu sonucu alınan XRD desenleri: a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C.

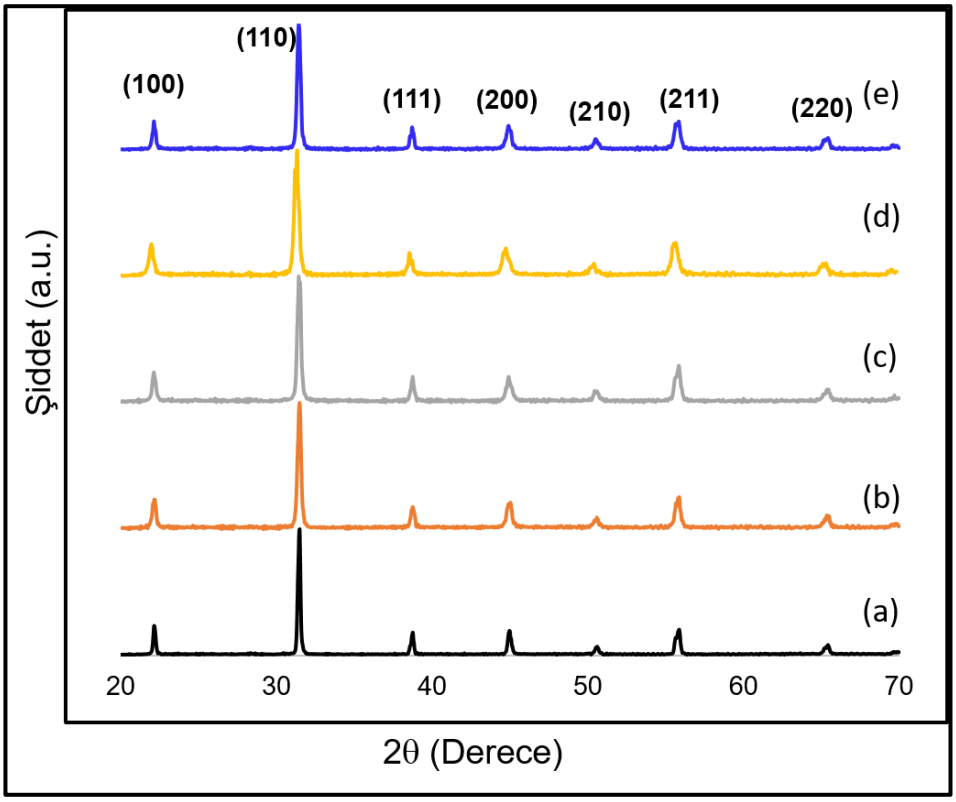
Tablo 4.9. da 1200°C' de 2 saat sinterleme işlemi yapılan C1 (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonuna molce farklı yüzdelerde katkılama yapılan seramiklerin sinterleme sonrasında % ağırlık kaybı, % radyal çekme ve Arşimet metodu ile hesaplanan deneysel yoğunlukları verilmiştir. Ağırlık kayıplarının ortalama % 2'nin biraz üzerinde olduğu gözlenmiştir. 1200°C de sinterlenen seramiklerin ağırlık kayıpları yapılarında ki düşük buharlaşma sıcaklığına sahip bileşiklerin buharlaşmasından (PbO gibi) dolayı meydana geldiği düşünülmektedir ve bu nedenle her bir kompozisyona sinterleme işlemi öncesi fazladan ağırlıkça % 2 PbO tozu eklenmiştir. Farklı miktarlarda MnO_2 içeren örneklerin sinterleme sonrası göreceli yoğunlukları % 96 ile % 98 arasında değiştiği belirlenmiştir. Radyal çekme miktarları

sinterleme öncesi ve sonrası seramik çapının değişimine göre belirlenmiştir ve sinterleme sonrasında seramiklerin ortalama % 13,5 kadar çektiği hesaplanmıştır.

Tablo 4.9: Molce farklı (%0 - %2) katkılama yapılan C1 kompozisyonuna sahip örneklerin 1200°C'de 2 saat sinterlenmesi sonrası meydana gelen % ağırlık kaybı, radyal çekme ve deneysel yoğunluk sonuçları.

% Mol MnO_2	% Ağırlık Kaybı	Deneysel Yoğunluk (g/cm^3)	% Radyal Çekme
0	2.07	7.80	13.7
0.2	2.11	7.80	13.2
0.4	2.53	7.65	13.7
0.6	2.49	7.52	13.2
0.8	2.32	7.69	13.5
1	2.36	7.74	13.6
1.5	2.20	7.75	13.7
2	2.22	7.78	14.0

Şekil 4.14'de ise 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş farklı % mol oranlarında MnO_2 katkılaması yapılmış seramiklerin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinde tüm piklerin perovskite yapıya ait olduğu ve istenmeyen $PbNb_2O_7$, $PbNb_2O_8$,$Pb_3Nb_4O_{13}$ gibi ikincil fazların yapıda bulunmadığı görülmektedir. Literatürde yapıda mangan oksit miktarının artmasıyla birlikte perovskite tetragonal simetriden rhombohedral simetriye doğru kaydığı belirtilmiştir. Bununla beraber PMN-PZT seramiğine MnO_2 katkılanmasının (Mn^{3+} iyonu) kafesi c-yönünde kısaltırken a-yönünde uzamasına sebep olduğu ve perovskite fazın hafifçe rhombohedral simetriye kaydığı belirtilmiştir [Hou et al., 2004].



Şekil 4.14: Farklı oranlarda % molce MnO_2 içeren 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş C_1 kompozisyonlarına sahip seramiklere ait XRD desenleri: a) 0, b) 0,5, c) 1,0, d) 1,5, e) 2,0.

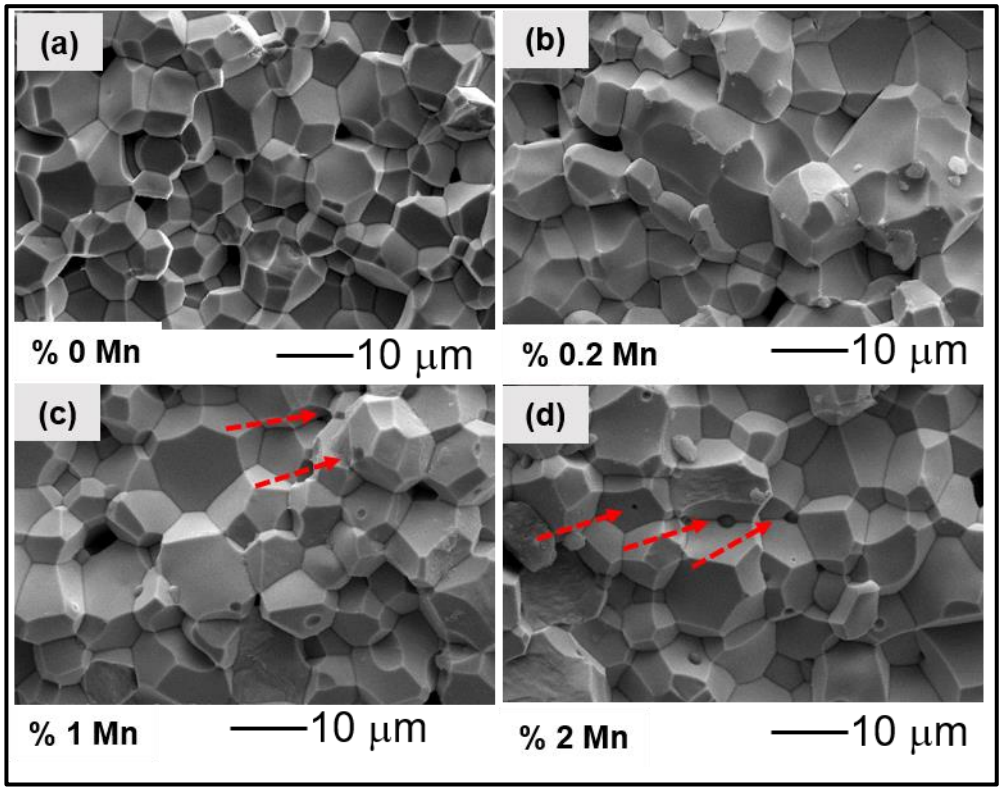
Mangan eklenmeyen ve molce farklı oranlarda mangan katkılanan seramiklerin SEM görüntüleri verilmiştir Şekil 4.15'te verilmektedir. İlk bakışta mangan katkısı bulunmayan seramiğin tanelerinin homojen mikro yapıda olduğu bununla beraber mangan katkısı arttıkça tane boyutunun giderek büyüdüğü görülmektedir. Şekil 4.15(b)'de verilen SEM mikrografında molce %0.2 MnO_2 içeren seramiğin homojen (normal taneler arasında nispeten daha büyük tanelerin olduğu) bir mikro yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada ağırlıkça %0-3 arasında MnO_2 içeren $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.2}$-$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.8}O_3$ seramiğinin mikro yapısı incelendiğinde, MnO_2 katkısının artmasıyla birlikte yapıda anormal tane büyümesinin meydana geldiği ve ağırlıkça % 3 MnO_2 içeriğinin seramiklerin mikro yapılarında yüksek gözeneğe (proziteye) sebep olduğu belirtilmiştir [Hou et al., 2004]. Ayrıca MnO_2 katkı miktarının yapıda artmasıyla birlikte özellikle molce % 2 MnO_2 içeren Şekil 4.15.c)'de ikincil fazların olduğu görülmektedir. X-ışını kırınım deseninde verilen Şekil 4.14e)'de ikincil faza ait bir pik gözlemlenmemiş olmasına rağmen ikincil fazın yapıda varlığı SEM görüntüsünde görülmektedir. Pek çok çalışmada mangan oksit PZT, PZN-

PZT, PMN-PZT gibi seramiklerin üzerindeki mikro yapısal ve elektriksel etkisi araştırılmıştır [Lee et al., 2007], [Islam et al., 2007]. Düşük valansa sahip olan Mn iyonu (Mn^{2+} ve Mn^{3+}) alıcı iyon olarak B-site konumuna ($Zr^{4+,}$ Ti^{4+}, Nb^{5+}) yerleşerek perovskite yapıda oksijen boşluklarının oluşmasına yol açmakta ve böylece seramikte sert karakter etkisi görülmektedir. (Eşitlik 4.1 ve 4.2).

$$Mn^{3+} \xrightarrow{Zr^{4+},Ti^{4+}} Mn'_{Zr,Ti} + \frac{1}{2} V_o^{\cdot\cdot} \tag{4.1}$$

$$Mn^{2+} \xrightarrow{Zr^{4+},Ti^{4+}} Mn''_{Zr,Ti} + V_o^{\cdot\cdot} \tag{4.2}$$

Oksijen boşluklarının artmasının örgü difüzyonuna katkı sağlayarak tane büyümesine sebep olduğu belirtilmiştir [Park et al., 2010]. Bununla beraber $0.8Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-$0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ seramiğine MnO_2 katkılanması ile yüksek konsantrasyonlarda çökelen ikincil fazın MnO_2 olmadığı bunun yerine ZnO olduğu anlaşılmıştır [Yan et al., 2011b]. Başka bir çalışmada ise bu tez çalışmasında seçilen prototip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna yapılan MnO_2 katkılaması ile oluşan ikincil faz detaylı olarak araştırılmıştır. Yapılan EDS analizinde ikincil fazın MgO olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.15d – kırmızı ok ile gösterilen). İkincil faz MgO'nun MnO_2 katkılı PMN-PZT seramiğinde tane büyümesini hızlandırdığı aynı etkinin MgO katkılı PMN-PT seramiklerinde anormal tane büyümesine yol açtığı belirtilmiştir [Seo and Yoon, 2005], [Yan et al., 2011c].

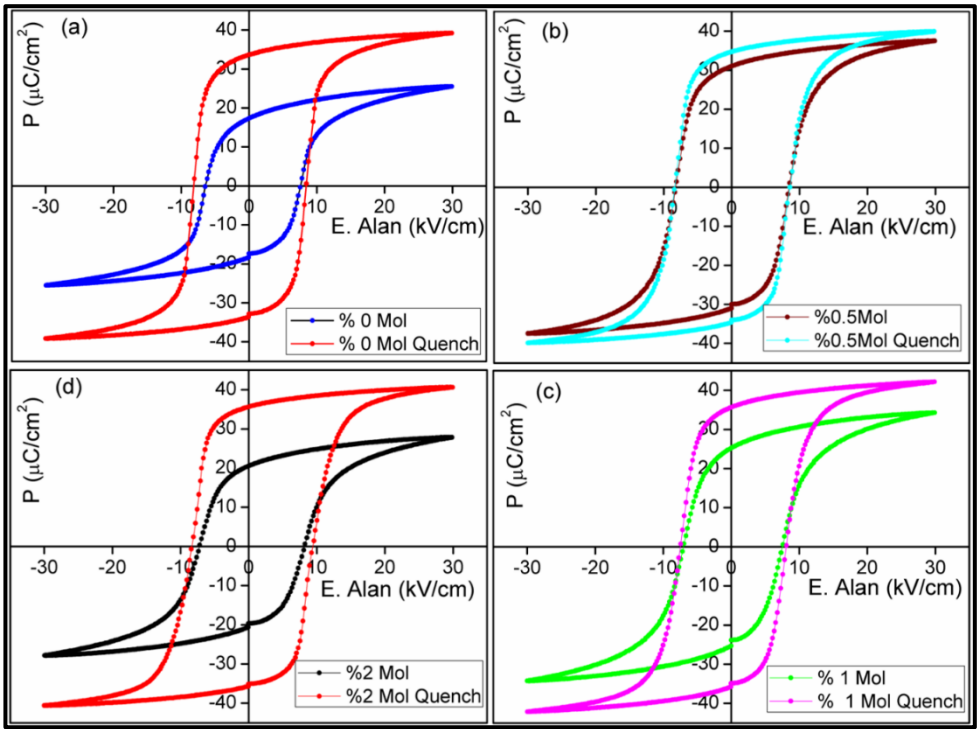


Şekil 4.15: 1200°C'de 2 saat sinterlenen ve molce a) %0, b) % 0,5, c) % 1, d) % 1,.5, e) % 2 oranlarında MnO_2 katkısı içeren seramiklerin kırık yüzeylerinin SEM mikrografları.

Ultrasonik motor uygulaması için prototip olarak seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonuna MnO_2 katkısının elektriksel ve elektromekaniksel özelliklere (polarizasyon, gerinim, mekanik kalite faktörü, piezoelektrik yük sabiti) etkisi araştırılmıştır. Bununla beraber yukarıda verilen MnO_2 katkısız PMN-PZT seramikler ile bağlantı kurulabilmesi açısından MnO_2 katkılı seramiklerin bipolar polarizasyon-elektrik alan ve bipolar gerinme-elektrik alan grafikleri de quench edilmiş ve quench edilmemiş şekilde verilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi çalışmanın bu bölümünde ki nihai amaç, seçilen kompozisyonun mekanik kalite faktörünü artırmaktır. Bununla beraber MnO_2 içeren ve içermeyen seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri Şekil 4.16'de verilmiştir. MnO_2 katkılama miktarına bağlı olarak incelendiğinde polarizasyon-elektrik alan grafikleri önemli sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Katkısız 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonuna sahip örnek quench edildiğinde polarizasyon miktarının yaklaşık iki katına çıktığı (Şekil 4.16(a)) daha önceki bölümde verilmişti. Sinterleme süresince gerçekleşen PbO kaybından dolayı yük dengesinin

sağlanması için yapıda oksijen boşluklarının oluştuğu ve bu boşlukların fırın içerisinde yavaşça soğuyan seramikte oksijen boşluklarının domain duvar sınırında birikimiyle domainlerin kitlenmesine (domain clamping) yol açarak piezoelektrik seramiğin yaşlanmasına yol açarak en sonunda ferroelektrik özelliklerin azaldığı daha önceki bölümde de tartışılmıştır. Diğer bir şaşırtıcı nokta MnO_2 katkısı molce %0,5 iken (I. Durum) malzemede polarizasyon değerinin quench edilen seramikle hemen hemen aynı değerlere ulaştığı $V_{Pb}'' - V_{\ddot{O}}$ kusur çiftinin yarattığı içsel dipolar elektrik alanın neredeyse ortadan kalktığı görülmektedir (karesel bipolar P-E eğrisi). Diğer taraftan MnO_2 katkısının artmasıyla birlikte düşük valansa sahip olan Mn iyonu (Mn^{2+} ve Mn^{3+}) alıcı iyon olarak B-site konumuna ($Zr^{4+,}$ Ti^{4+}) yerleşerek oksijen boşluklarının domain duvarlarını etkilemesiyle polarizasyon değerinin düşmesini sağlamıştır (II. Durum). Şekil 4.16 incelendiğinde molce % 2 MnO_2 katkısının polarizasyonu oldukça düşürdüğü ($Pr \approx 20\mu C/cm^2$) ve akabinde yapılan quench ile birlikte tekrar tam doyuma ulaşarak karesel histerisiz görüntüsüne sahip olarak kalıcı polarizasyon değerinin ($Pr \approx 33\mu C/cm^2$) değerine ulaştığı görülmektedir. Farklı oranlarda MnO_2 içeren seramiklerin quench edildikten sonra ölçülen polarizasyon değerleri birbirine çok yakındır yani bu durumun tamamen geri dönüşebilen (reversible) bir olay olduğu ortaya çıkmaktadır. Bir başka değişle bu durum seramiğin sahip olduğu boşlukların ısıl işlem ile dışardan manipüle edilerek özelliklerin değiştirilmesi olayıdır. Farklı ısıl işlem yöntemlerinin uygulanması, (örneğin quench) boşluk mekanizmaları kontrol edilerek istenen özelliklerin seramiğe kazandırılması için kullanılabilecek bir yöntem olabilir.

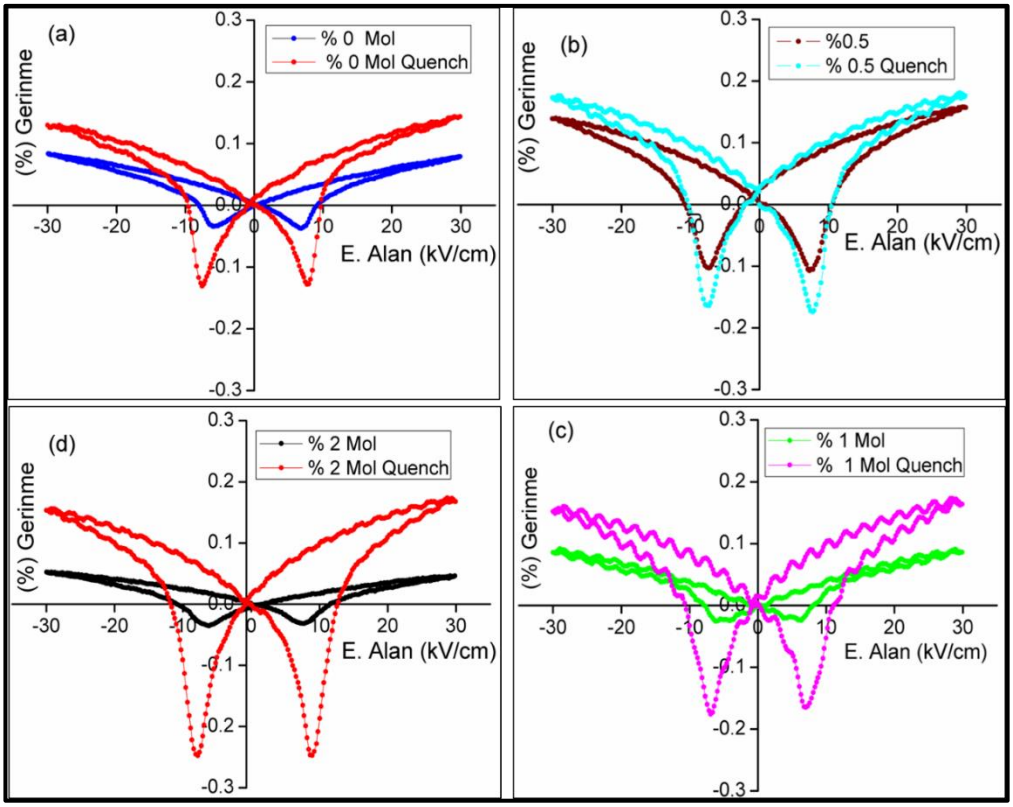
Yukarıda bahsedilen I. Durumun örnekleri literatürde de mevcuttur. $(Pb_{0.99}Nb_{0.02})$ $[(Zr_{0.70}Sn_{0.30})_{x}Ti_{1\_x}]_{0.98}O_3$ (PNZST) piezoelektrik seramiğine ağırlıkça %0 ile %1 arasında MnO_2 katkılaması yapılmıştır ve mangan miktarının ağırlıkça % 0,6 olduğunda hem piezoelektrik hem de mekanik kalite faktörünün arttığı belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak PZT esaslı sistemlerde perovskite yapıda MnO_2'nin çözünürlüğünün iyi olması ve seramik yoğunluğuna katkıda bulunan MnO_2 miktarının artmasıyla Mn iyonunun tane sınırlarında (grain boundary) toplanarak piezoelektrik özelliklerin azalırken mekanik kalite faktörünün arttığı belirtilmiştir [Yan et al., 2014].



Şekil 4.16: 1200°C' de 2 saat sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun farklı oranlarda a) % 0, b) % 0,5, c) % 2 ve d) % 1 molce MnO_2 içeren seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri.

Şekil 4.17'de MnO_2 içeren seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri verilmiştir. Beklendiği gibi S-E eğrileri Şekil 4.16'da verilen P-E eğrileri ile uyumludur. MnO_2 miktarının %0 dan %2 ye çıkmasıyla pozitif elektrik alan altındaki gerinim ≈ %1,5 dan %0,5 'e kadar düşmüştür (% 0,5 Mn katkı hariç). Bunun nedeni yukarıda Polarizasyon - elektrik alan eğrilerinde anlatılan durum ile aynıdır, MnO_2 nin Mn^{3+} ve Mn^{2+} alıcı iyon olarak Ti^{4+} ve Zr^{4+}'un yerine geçmesiyle oluşan oksijen boşluklarının domain hareketini engellemesinden kaynaklanmaktadır. Yine aynı şekilde % Gerinim miktarları quench işlemi yapıldığında yaklaşık iki katına çıkmış ve zorlayıcı elektrik alan bir miktar artmıştır bunun nedeni MnO_2 katkısı olmayan seramiklerde bir önceki bölümde anlatılmıştır. Molce %0,5 MnO_2 katkı yapılan seramiğin S-E gerinim eğrisine bakıldığında zorlayıcı alan değerlerinin neredeyse aynı olduğu ve E_{int}' neredeyse ortadan kalktığı görülmektedir. Mangan katkı değerinin molce % 0 - %1 arasında 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu yumuşak karakter özellikleri artarken % 1 in üzerinde sert karakter özellikleri (mekanik kalite faktörü gibi) artmıştır. Bunu daha net

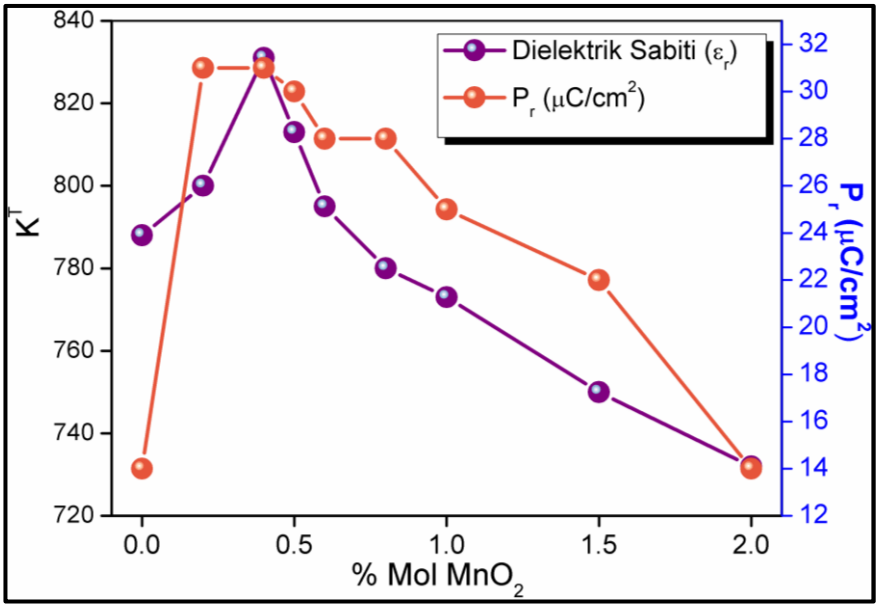
görmek için değişen MnO_2 oranlarına göre ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler grafik halinde Şekil 4.18 ve 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.17: 1200°C'de 2 saat sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun farklı oranlarda a) % 0, b) % 0,5, c) % 2 ve d) % 1 molce MnO_2 içeren seramiklere ait Quench edilen ve edilmeyen bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri.

Yumuşak karakterde ki ferroelektrik malzemeler sert karaktere göre yüksek polarizasyon, piezoelektrik yük sabiti, dielektrik sabiti, yüksek dielektrik kayıp özelliklerine sahiplerdir [Zhang et al., 2005], [Park and Hackenberger, 2002]. Şekil 4.18' de değişen MnO_2 miktarlarına göre dielektrik kayıp (%tan δ), dielektrik sabiti (ε_r) ve kalıcı polarizasyon değeri (Pr, $\mu C/cm^2$) değerleri verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi her üç özellikte % 0 ila % 0.5 arasında maksimuma ulaşmış %1 MnO_2 miktarından sonra azalmaya başlamıştır. Yumuşak karakterden sert karaktere doğru bir geçiş gerçekleşmiştir. % 2 MnO_2 içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunda ise ferroelektrik özelliklerin azaldığı gözlenmiştir. Literatürde PZT esaslı kompozisyonlarla yapılan çalışmalarda elektro-spin rezonans (ESR) tekniği ile PZT içine katkı yapılan manganın valans değerlikleri saptanmıştır. Bu çalışmalarda üretim

tekniğine bağlı olarak Mn^{3+} veya Mn^{4+} iyonlarının belirlenmesinin oldukça zor olduğu belirtilmiştir. $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZTS) kompozisyonuna molce % 0 ila % 0.75 arasında $MnCO_2$ eklenmiş ve piezoelektrik özelliklerin değişimi incelenmiştir. ESR sonuçlarına göre 3400G de kalın Mn^{2+} piki belirlenmiştir. Mn^{4+} ve Mn^{3+} pikleri olmasına rağmen çalışmada üretim tekniğinden dolayı belirlenemediği belirtilmiştir. Daha önemlisi düşük Mn katkısına yaklaşık %0 ila %0.5 arasında Mn^{2+} ve Mn^{3+} iyonları tercihli olarak boş olan Pb-site (A-site)'ına yerleşerek domain duvarlarının hareketinin engellenmesinin (oksijen boşlukları ile) önüne geçmişlerdir. Bundan dolayı mekanik kalite faktörünün çok küçük derecede azalırken ferroelektrik özelliklerin ise büyük derecede arttığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber Mn iyon miktarının % 0.5<x<1.5 arasında çoğunlukla Mn^{3+} iyonu (Ti^{4+} ve Zr^{4+} site) B-site ına alıcı (acceptor) iyon olarak yerleşerek (Kröger-Vink notasyonu - 4.1 ve 4.2) oksijen boşluklarının oluşmasına sebep olurken mekanik kalite faktörünün artmasına yumuşak karakterde ki ferroelektrik özelliklerin de azalmasına neden olur. Başka bir sebep ise yüksek Mn iyon konsantrasyonlarında PZT esaslı seramiklerde c/a oranının azalmasından dolayı polarizasyon değerinin azaldığı böylece seramiğinde piezoelektrik özelliklerinin azalacağı bildirilmiştir [Yan et al., 2014], [He and Li, 2000], [Toshio et al., 1992], [Izaki et al., 1992], [Takahashi, 1982].



Şekil 4.18: 1200°C'de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun dielektrik kayıp (%tan δ), dielektrik sabiti (K^T) ve kalıntı polarizasyon değeri (Pr, μC/cm^2) değerlerinin farklı MnO_2 oranlarına göre değişimi.

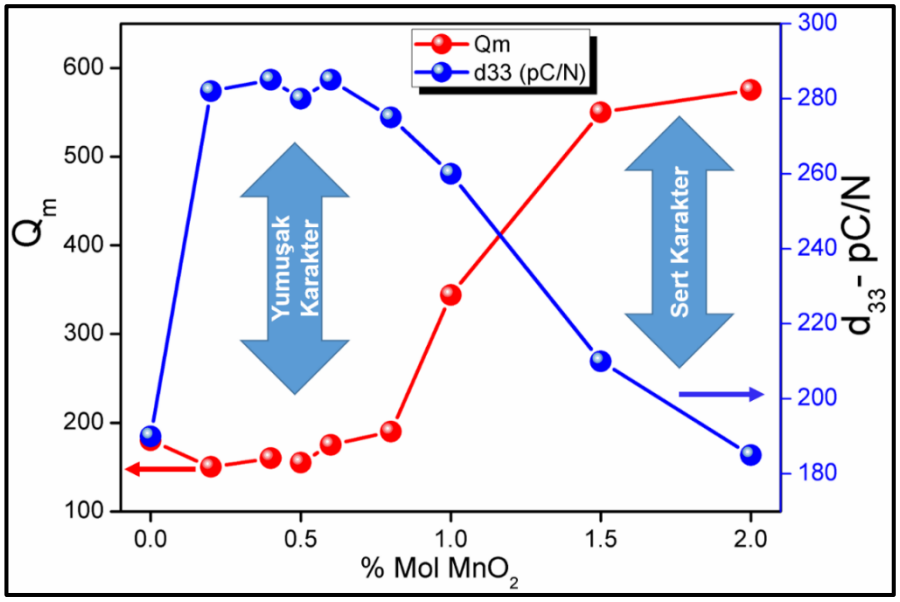
Düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) hesabı k_p ve Q_m hesabı için üretilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonun IEEE standartlarına göre hazırlanmış çapı kalınlığının 10 katından büyük olacak şekilde seramik disk numunelerin (frekans-empedans eğrisi) rezonans frekansı (f_r) ve anti-rezonans frekansı (f_a) değerlerinden hesaplanmıştır. Bu değerler aşağıda verilen Eşitlik 4.3 ve 4.4'e göre hesaplanmıştır [Jordan and Ounaies, 2001], [ANSI-IEEE, 1988].

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r Z_m C_0}\left(\frac{f_a^{\,2}}{f_a^{\,2} - f_r^{\,2}}\right) \tag{4.3}$$

Eşitlik 4.3'de C_0, seramik diskin 1 kHz' deki kapasitans değeri, Z_m admitans (admittance) eğrisinde rezonans frekansındaki minimum empedans değeri dir.

$$k_p = \sqrt{2.51\frac{f_a - f_r}{f_r} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_r}\right)^2} \tag{4.4}$$

Ultrasonik motorun değerlik katsayı çarpanı (elektromekanik bağdaşma faktörü*mekanik kalite faktörü) k_{ij}*Q_m (≈ dij*Qm) çarpımının en büyük olması gerekmektedir. Bu nedenle Şekil 419'da 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun mekanik kalite faktörü (Q_m) ve piezoelektrik yük sabitinin (d_{33}, pC/N) farklı MnO_2 oranlarına göre değişimi verilmiştir. Artan MnO_2 miktarına göre mekanik kalite faktörü artarken, piezoelektrik yük sabitinin ise azaldığı görülmektedir. Grafik içinde işaretlendiği gibi MnO_2 nin molce %0 ila %1 i arası yumuşak karakter özelliği sergilerken %1 oranından büyük katkılananlar sert karakter özellikleri gösterir. Fakat PZT esaslı piezoelektrik seramiklerde % 3'den büyük MnO_2 katkılamanın anormal tane büyümesine yol açacağı ve bununla beraber perovskite yapı içinde MnO_2 çözünürlüğünün azaldığı için Mn iyonların tane sınırlarında çökelmeye başlayacağı bildirilmiştir [He and Li, 2000]. Bu nedenle seçilen prototip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) kompozisyonuna Şekil 4.19 ve Tablo 4.10'da ki Qm ve d_{33} verileri göz önüne alınarak molce %1.5 MnO_2 katkılama yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.19: 1200°C'de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun mekanik kalite faktörü (Q_m) ve piezoelektrik yük sabitinin (d_{33}, pC/N) farklı MnO_2 oranlarına göre değişimi.

Tüm bu elde edilen sonuçlara göre;

i) Sinterleme esnasında yüksek sıcaklıktan dolayı oluşan PbO'nun yapıdan uçması sebebiyle $V''_{Pb}-V^{\bullet\bullet}_{O}$ hata çifti dipollerinin oluştuğu ve bu çiftin alıcı katkı – oksijen boşluğu benzeri etki göstererek seramiğin doğal olarak sert karaktere büründüğü belirlenmiştir.

ii) Pb^{2+} (A-site) boşluğundan dolayı domain duvarlarında biriken oksijen boşlukları seramiklerin Curie sıcaklığı civarına kadar ısıtılarak hızla soğuması (Quench) sağlanmış böylece seramik piezoelektrik seramik kendi karakterine bürünmüştür (yaşlanma olmayan hali).

iii) Seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna molce % 1.5 MnO_2 katkılaması ile mekanik kalite faktörü artarken dielektrik kayıp azalmış piezoelektrik özelliklerde ise çok büyük düşüşler meydana gelmemiştir (Tablo 4.10.).

Sonuç olarak Mn katkılamasından sonra USM cihazının yapımı için mekanik kalite faktörünün yüksekliği yeterli görülerek dokulu seramik üretimine geçilmiştir. Dokulu seramik üretimini gerçekleştirebilmek için tek kristal şablon parçacıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle ilk önce Tungsten bronze yapısına sahip

$Ba_2NaNb_5O_{15}$ ve perovskite yapıda $NaBiTiO_3$ ve $BaTiO_3$ şablonların üretilmesi ve optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra uygun şablon seçilerek TGG ile dokulu seramik üretilerek karakterize edilmiştir.

Tablo 4.10: 1200°C' de 2 saat sinterlenen C_1 kompozisyonunun % molce MnO_2 miktarına göre elektriksel özellikleri.

% Mol MnO_2	Qm	k_p	d_{33} (pC/N)	% tan δ (1kHz)	K^T	Pr (μC/cm²) (30kv)
0	180	0.38	190	1.03	788	14
0.2	150	0.53	282	1.193	800	31
0.4	160	0.52	285	1.133	831	31
0.5	155	0.51	280	1.285	813	29
0.6	175	0.53	285	1.437	795	28
0.8	190	0.53	275	0.605	780	28
1	344	0.51	260	0.54	773	25
1.5	550	0.53	210	0.45	750	22
2	575	0.37	185	0.3	732	14

4.3. Anizometrik Şablon Parçacıkların Sentezi Optimizasyon Sonuçları

Son yıllarda provskite Tungsten bronze ($(A_1)_4(A_2)_2C_4B_{10}O_{30}$) ve ($ABO_3$) yapıda şablon parçacıkların anizometrik morfolojide büyütülebilmesiyle yüksek dokuya sahip üstün özellikli dokulu piezoseramiklerin şablonlu tane büyütme yöntemiyle üretilmesi oldukça ilgi çekmiştir. Tungsten bronze yapısına sahip tek kristal anizometrik şablonlar tetragonal simetrilerinden dolayı tek eksenli büyüdükleri için ergiyik tuz çözeltisiyle tek aşamada sentezlemek oldukça basittir. Fakat anizometrik perovskite kristallerin katı hal toz üretim yöntemiyle yöntemiyle veya direk ergiyik tuz çözeltisi üretilmesi yüksek kübik simetrilerinden dolayı oldukça zordur. Ergiyik tuz yöntemiyle üretilen tek kristal şablonlar kübik şekilde olduklarından dolayı şablonlu tane büyütme yöntemiyle doku oluşumuna izin vermezler.

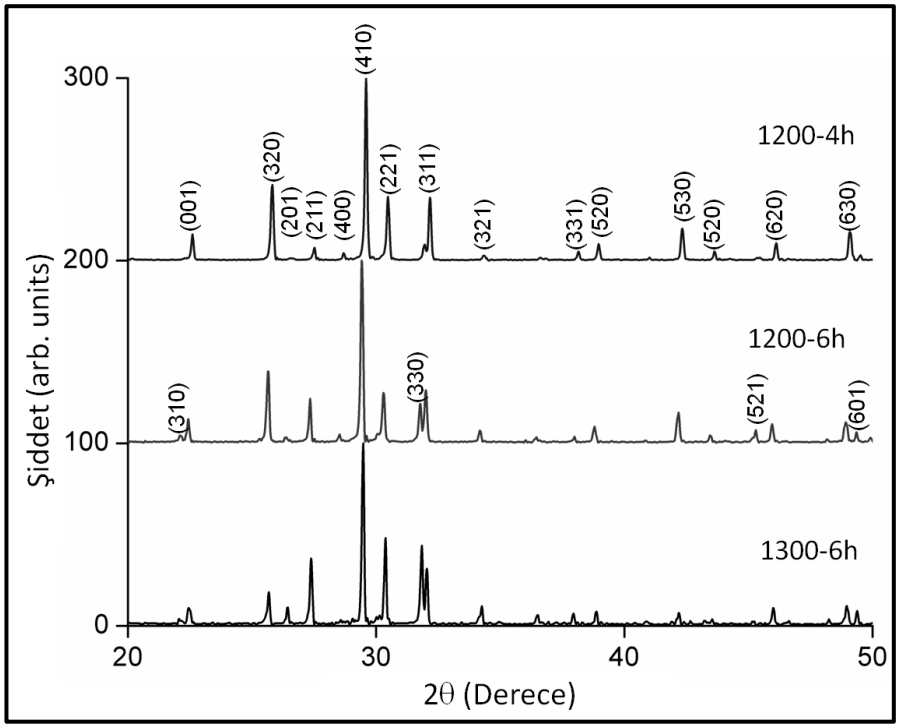
Tez çalışmasının bu bölümünde ilk olarak Tungsten bronze yapısına sahip $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) ve perovskite ABO_3 yapısında plakasal morfolojiye sahip

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) ve $BaTiO_3$ (BT) tek kristal şabon parçaçıkların üretilmesi ve morfolojik ve kristalografik karakterizasyonu yapılmıştır. Şablonlu tane büyütme yöntemi ve Topokimyasal dönüşüm yöntemi ve bu yöntemle yapılan sentezlere ait aşamlar deneysel bölümde verilmiştir. Bu bölümde sadece sonuçlar tartışılacaktır.

4.3.1. Tungsten Bronze Yapısına Sahip $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) Şablonların Faz Mikro Yapı Analizi

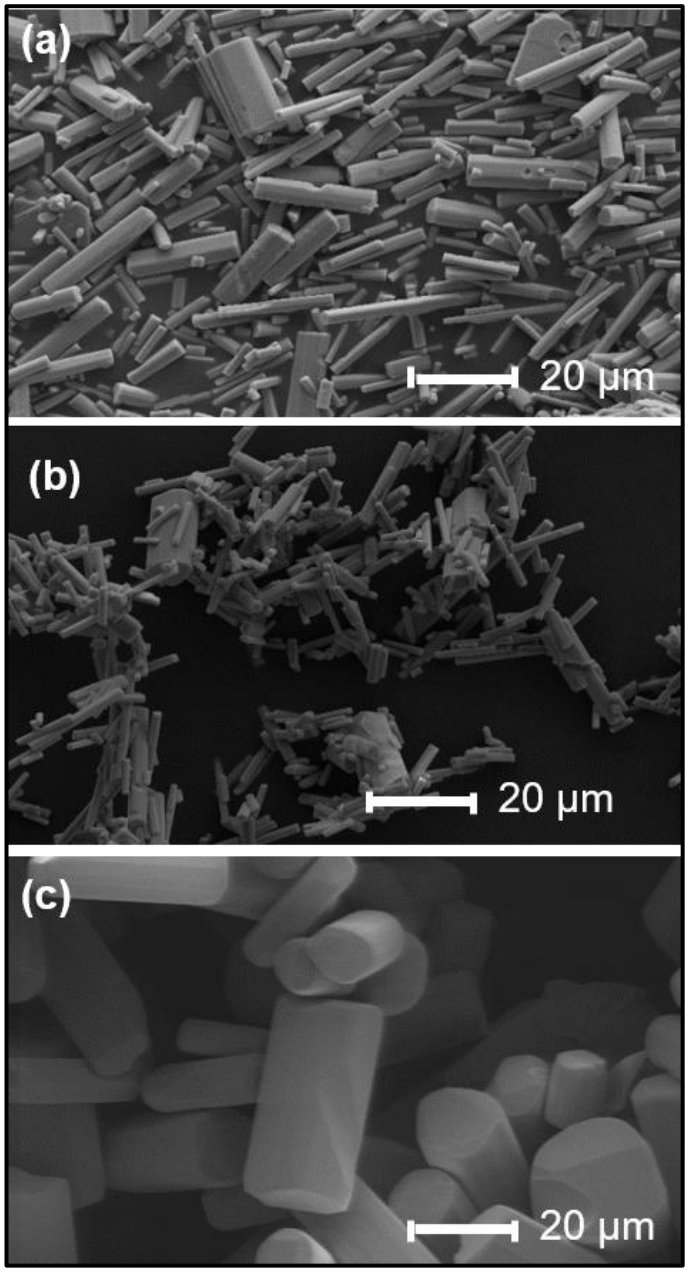
Bu tez'de BNN şablonlar konsept olarak üretilmiştir ve tez çalışmasında ilk üretilen şablonlardır. Üretimi çok kolay ve zamandan tasarruf sağladığı için iğnesel şablonlardan geliştirilecek dokulu bulk seramiğin Ultrasonik motor uygulamasın da kullanılmasının seramik üretim süreçleri açısından daha zamana ve maliyetle olacağı düşünülmüştür. BNN üretiminde $BaNb_2O_6$ (toz) / NaCl (tuz) sistemi kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde sentezenen BN şabloların morfolojik değilşimleri incelenmiştir.

Şekil 4.20'de verilen X-ışını kırınım deseni BN-NaCl sisteminin 1200°C'de 4 saat, 6 saat, ve 1300°C'de 6 saat ısıl işlem sonucunda üretilen tek kristal <001> yönünde büyümüş BNN şablon paracıklarına aittir. Kristal düzlemleri indekslenen X-ışını kırınımı desenindeki tüm piklerin sentezlenen $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) parçacıklarına ait olduğu görülmektedir. Boy/ve enlerinin daha büyük olduğu 1300-6h parçacıklarının (330)-(311) piklerindeki ve aynı şekilde (001)-(310) piklerindeki ayrışmanın daha belirgin olduğu görülmektedir. Tablo 4. 11.'den görüldüğü gibi 1300-6h parçacıklarının ana piki daha dar (410) ve bu pike ait FWHM değeri 0.104 olarak hesaplanmıştır. Yani 1300-6h parçacıklarının diğer BNN parçacıklara göre kristalinitesi daha yüksektir [Mochiku et al., 1997].



Şekil 4.20: Sentezlenen BNN tek kristal parçacıklara ait X-ışını kırınım deseni.

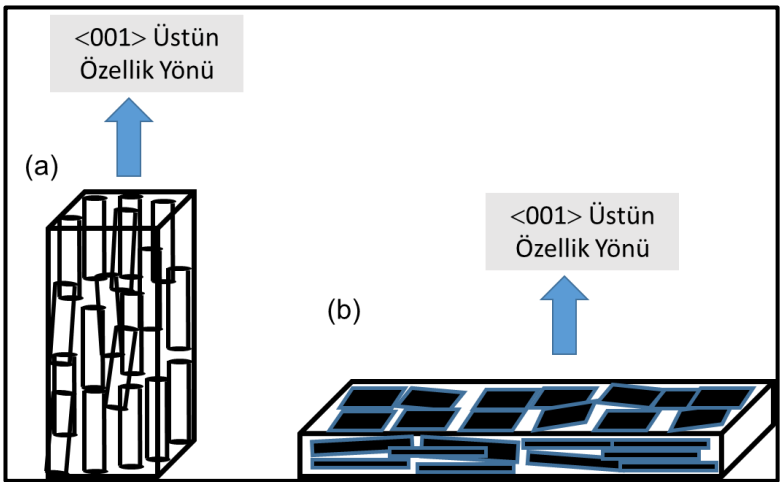
Şekil 4.21.'de 1200°C ve 1300°C'de 6 saat, 1200°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanan BNN tek kristal şablon parçacıkların SEM görüntüleri görülmektedir. 1200°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanan BNN parçacıklarının daha uniform olarak büyüdüğü, ısıl işlem süresinin 6 saate çıkmasıyla birlikte parçacıklarının enlerinin arttığı ve küçük parçacıklar ile büyük parçacıkların bir arada topaklandığı görülmektedir. Sıcaklığın 1300°C'ye çıkmasıyla nispeten küçük BNN şablonların en ve boyca büyük BNN şablonların yapısına katılmasıyla birlikte, şablonların büyük parçacıkların üzerinde büyüyerek BNN tek kristal parçacıklarının boylarına göre, enlerinin daha çok arttığı en/boy (aspect ratio) oranının düştüğü görülmektedir (Tablo 4.11). SEM görüntülerinden ve Tablo 4.12'den anlaşıldığı gibi şablonlu tane büyümesinde kullanımı en uygun olan BNN tek kristal parçacıkları 1200°C’de 4saat ısıl işlem gören şablonlar olacaktır [Huang et al., 2005].



Şekil 4.21: Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen BNN tek kristal çubuksu morfolojiye sahip şablonlara ait SEM görüntüleri. a) 1200°C'de 4saat, b) 1200°C'de 6 saat ve c) 1300°C'de 6 saat.

BNN tek kristal şablonlar ergiyik tuz çözeltisi yöntemiyle tek aşamada kolayca üretilmiştir. BNN şablonlar kullanılarak dokulu mikro yapıya sahip $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN61) seramiği üretilmiş ve elektronik/elektromekanik karakterizasyonu yapılmıştır [Dursun et al., 2016a]. Şekil 4.22.'de <001> yönünde dokuya sahip Tungsten bronze yapının ve Perovskite yapının dokulu üstün özellik yönleri çizilmiştir. Bununla beraber ilk olarak dokulu ve bulk olarak üretilen SBN61 seramğinin ultrasonik motor uygulaması yapılması düşünülmüş fakat dokulu SBN

seramiğinin Şekil 4.22'de gösterildiği gibi sadece <001> yönünde ve seramik boyunca üstün özellikler gösterdiğinden dolayı USM uygulamasında kullanımı kısıtlanmıştır.



Şekil 4.22: Farklı morfolojide şablonların kullanılması ile seramiklerin üstün özellik yönleri. a) Tungsten bronze yapı <001> yönlü çubuksu şekilde şablonlar, b) <001> plakları ile üretilen dokulu seramiklerin üstün özellik yönleri.

Tablo 4.11: Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen tek kristal BNN parçacıklarının boyut analiz tablosu.

Sinterleme Sıcaklığı ve Süresi	Ağırlıkça Tuz/Toz Oranı	Ortalama Çap (µm)	Ortalama Uzunluk (µm)	Ortalama Boy/Çap Oranı	FWHM (°)
1200-4h	2:1	7.1	27	3.80	0.115
1200-6h	2:1	5.7	25.3	4.43	0.115
1300-6h	2:1	24	48	2	0.104

4.3.2. Perovskite Yapısına Sahip $Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ (NBT) Şablonların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

4.3.2.1. NBT Şablonların Faz analizi ve Mikro-yapı karakterizasyonu

Perovskite plakasal NBT şablonlar deneysel yöntemde ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi topokimyasal mikro kristal dönüşüm yöntemiyle (topochemical micro-crystal conversion method) (TMC) $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ (NBiT) tabakalı perovskite yapıdan üretilmiştir. NBiT ise plakasal tabakalı bizmut bileşiği olan Aurivillius yapıda genel formülü $Bi_2O_2(A_{m-1}B_mO3_{m+1})$ olan $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT)' den üretilmiştir. Sonuç olarak BT plakasal şablonlar 3 aşamalı yöntem ile (I. aşama BiT, II. aşama NBiT ve

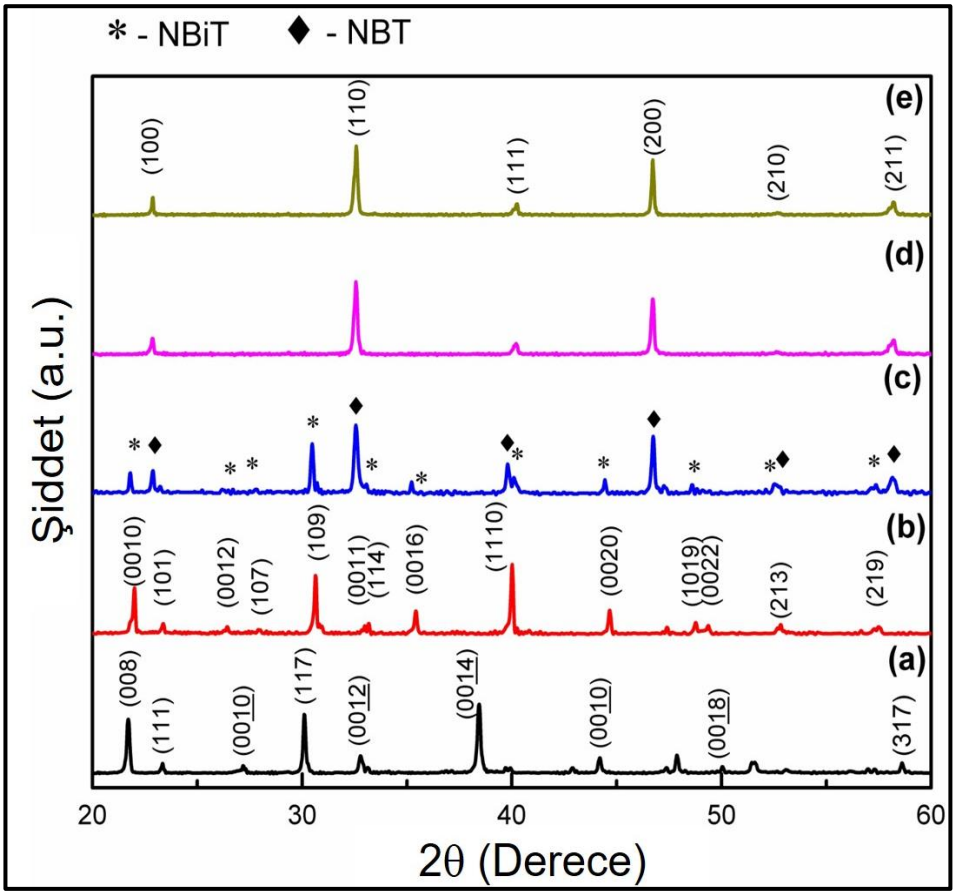
III. Aşama NBT) üretilmiştir. Şekil 4.23'de I. ve II. aşamada üretilen BiT ve NBiT partiküllerinin X-ışını kırnım desenleri verilmiştir. Üretilen tek kristal öncül BiT ve NBiT şablonların tek faz olarak üretildiği görülmektedir. Bununla beraber BiT büyüme morfolojisinin istenen ve uniform şekilde anizometrik ve plakasal olarak büyüdüğü ve ≈10μ yanal boyutlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.24a) [Wu and Li, 2010], [Zhao et al., 2008]. NBT üretiminin II. aşaması olan NBiT şablonlar plakasal morfolojiye sahip olarak sentezlendiği BiT şablonlardan daha büyük boyutlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.24b). III. aşamada ise NBT tek kristal şablonları NBiT şablolardan aşağıdaki (4.5) denklemine göre üretilmişlerdir. Genelde literatürde 1100°C' de sentezlenen NBT bu çalışmada 950°C'de 3 saat sentezlenmiştir [Hussain et al., 2015], [Zhao et al., 2008].

$$4Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}+3Na_2CO_3 \rightarrow 16Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3+5Bi_2O_3+3CO_2 \qquad (4.5)$$

İlk olarak, NBT şablonlar denklem 4.5'e göre 4 mol NBiT ve 3 mol Na_2CO_3 stoiyometrik oranına göre oranına göre 950°C'de 3 sentezlenmişlerdir. Fakat stokiometrik oranda yapılan sentzleme işlemi sonucunda NBT tek faz olarak değil yanında öncül şablonları olan NBiT fazı da X-ışını kırınım deseninde görülmektedir (Şekil 4.23c). Bununla beraber Şekil 4.23c'de üretilen NBT plakaların plakasal morfolojide olduğu fakat yanal boyutlarının uniform olmadığı aynı zamanda X-ışını kırınım deseninden de anlaşılacağı üzere sentezlenen tozun içinde (daha karesel olan) NBiT parçacıklarının olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın literatürden ayrışan özgün değeri de burada saklıdır. Stokiyometrik oranda karıştırılan NBiT ve Na_2CO_3 tozları (ergiyik) tuz ortamında NBiT→NBT dönüşümü tam gerçekleşmemiş ve NBT fazının yanında NBiT fazıda ortamda kalmıştır. Bu sonuç kompozisyonel homojenitenin ve istenen morfolojisinin denklem 4.5'de ki stokiometrik oranlarla kontrol edilemeyeceğini göstermektedir. Bu nedenle çalışmada literatürden farklı olarak ortamda farklı oranlarda fazladan Na_2CO_3 olduğunda NBT fazının ve morfolojisinin nasıl değişeceği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada NBT şablon üretiminde sentezleme sıcaklığı ve süresi sabit tutulmuştur (950°C − 3 saat). Çalışmada NBT sentezinin son aşamasında (III. aşama) stokiometrik orandan molce %25 fazla Na_2CO_3 eklenerek sentezleme işlemi yapılmıştır. %25 mol fazladan Na_2CO_3 kullanıldığında NBT şablonlarının tek faz olarak üretildiği herhangi bir öncül fazın ortamda bulunmadığı

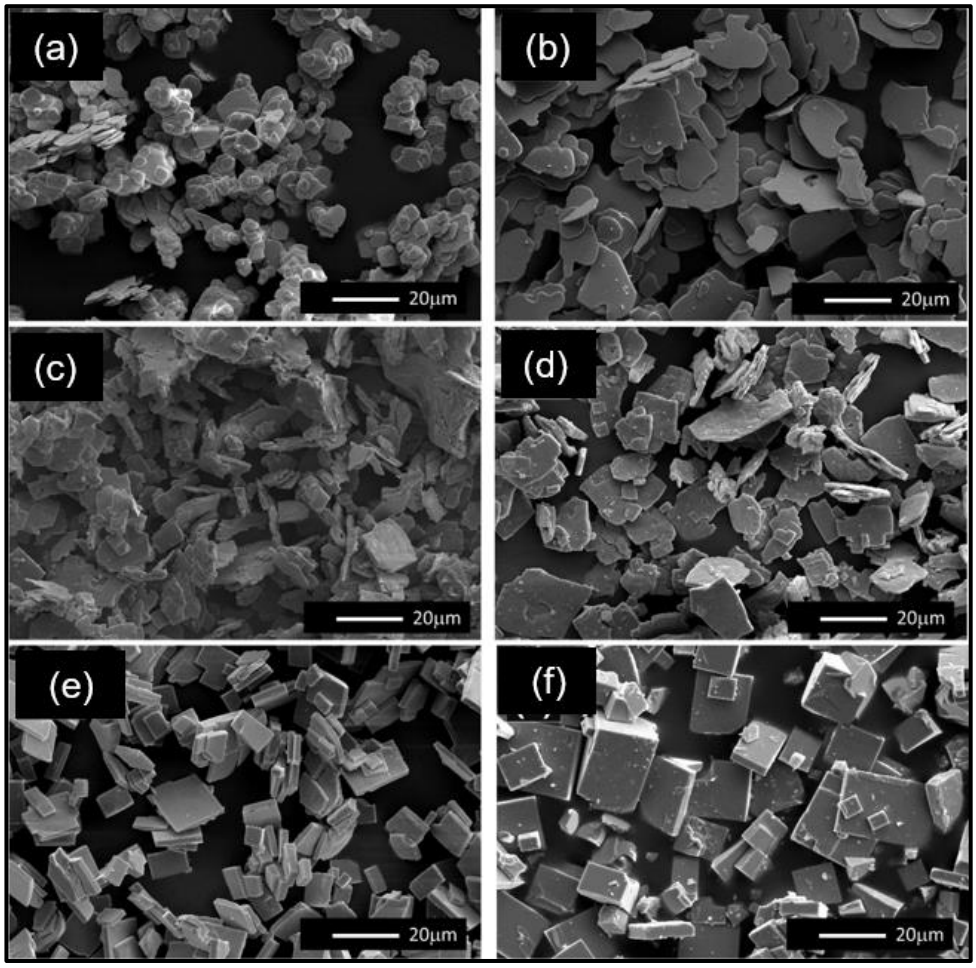
X-ışını kırınım deseni ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) teyit edilmiştir ayrıca sentezlenen NBT plakaların kalınlıkları 1µm ortalama yanal boyutları ise 8.4µm-10.6µm olarak belirlenmiştir (Figure 4.24d ve Figure 4.24d). Molce % 25 fazladan eklenen Na_2CO_3 katkısı NBT şablonların tek faz olarak üretilmesini sağlamış fakat üretilen şablonların yüzeylerinde polikristal morfolojiyi andıran tanemsi yapılar tespit edilmiştir. Benzer özelikler literatürde de perovskite plakasal morfolojide parçacıklarının sentezlenmesi esnasında görülmüştür [Poterala et al., 2010] ,[Wu and Li, 2010], [Zhao et al., 2008], [Jiang et al., 2015]. Na_2CO_3 miktarının stokiyometrik orandan molce % 90 oranına çıkmasıyla faz'ın saflığı değişmezken NBT şablonların morfolojilerinde büyük değiklikler meydana geldiği nispeten daha homojen tek-tip dikdörtgen şeklli morfolojiye sahip oldukları görülmüştür (Şekil 4.24e). Bunun yanında % 25 fazladan Na_2CO_3 içeren şablonların sahip olduğu tanemsi yüzey tamamen kaybolarak düz (smooth) bir yüzeye sahip olmuştur. Şablonlar tipik tek kristal doğasında görünmektedir.

Plakaların ortalama kalınlıkları 1.45µm ve ortalama boyutları 11.1µm ile 13.7µm olarak belirlenmiştir. NBT'lerin sahip olduğu bu morfoloji ve en/boy oranı (aspect ratio) şablonlu tane büyüme işlemi için uygun ve arzu edilen boyutlarda olduğu düşünülmektedir [Zhao et al., 2008].



Şekil 4.23: BiT, NbiT ve NBT partiküllerinin X-ışını kırnım desenleri. a) $Bi_4Ti_3O_{12}$, b) $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ve $Na_{0.5}Bi_{0.5}T_iO_3$ şablonlarına ait, c) molce % 0 mol, d) % 25 e) % 90 mol fazladan Na_2CO_3 içeren $Na0_{.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

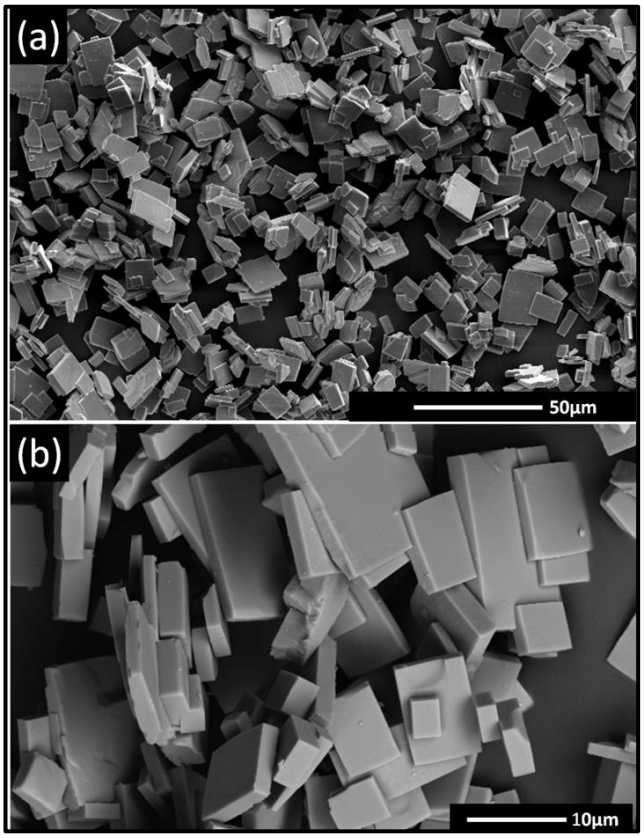
Şekil 4.24f'de verilen SEM görüntüsünde Na_2CO_3 miktarının stokiyometrik oranından molce % 120 daha fazla eklendiğinde NBT plakalarının fazlarının değişmediği ve herhangi ikincil bir faza rastlanılmadığı fakat kalnlıklarının ve boyutlarının arttığı molce % 185 Na_2CO_3 eklendiğinde ise NBT tozların artık plakasal değil kübik morfolojide (burada gösterilmemiştir) olduğu belirlenmiştir. Bölüm başında belirtildiği gibi plakaların kübik morfolojiye dönüşmesi ise doku oluşumunu izin vermeyecektir [Akdogan et al., 2006].



Şekil 4.24: III. aşamada üretilen NBT partiküllerinin SEM mikro-fotoğrafları. a) $Bi_4Ti_3O_{12}$, b) $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ 'ye ait ve $Na_{0.5}Bi_{0.5}T_iO_3$ şablonlarına ait molce c) % 0, d) % 25 e) % 90 ve f) % 120 mol fazladan Na_2CO_3 içeren $Na0_{.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

NBT sentezsinde fazladan Na_2CO_3 eklemenin morfoloji ve faz oluşumuna pozitif bir etkisi olmuştur. NaCl ve Na_2CO_3 ergime sıcaklıkları sırasıyla 801°C ve 851°C dir. Fakat NaCl ve Na_2CO_3 karışımının ötektik reaksiyon oluşturarak ergime sıcaklığı 632°C dir [Jiang et al., 2016]. Ötektik kompozisyon için çok ciddi buharlaşma bildirilmiştir. 950°C üzerinde tuzun %50 sinin kaybolduğu bildirilmiştir. Ek olarak Na_2CO_3 ün Na_2O ve CO_2 ye 700°C de ayrıştığı rapor edilmiştir [Ye et al., 2014]. Bu nedenle NBT şablonların sentezlendiği sıcaklık olan 950°C'de NaCl-Na_2CO_3 buharlaşmasından ve Na_2CO_3 ayrışmasından dolayı ciddi şekilde stokiometrik sapmalar meydana geleceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada fazladan eklenen Na_2CO_3 bileşiğinin stokiometrik sapmaların önüne geçerek karesel uniform ve kompozisyonal saflıkta şablonların oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, % 90 fazladan Na_2O_3 içeren NBT şablonların şablonlu tane büyütme yönteminde kullanılmasının uygun olacağı belirlenmiştir. Üretilen şablonlar uniform ve düzenli dikdörten prizmatik plakasal morfoljiye sahiptirler. NBT şablonların geliştirilmesi açısından yapılan bu çalışma literatürde ilk kez olup üretilen ve istenen ideal NBT şablonların ayrıntılı büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.25' de verilmiştir [Dursun et al., 2016b].



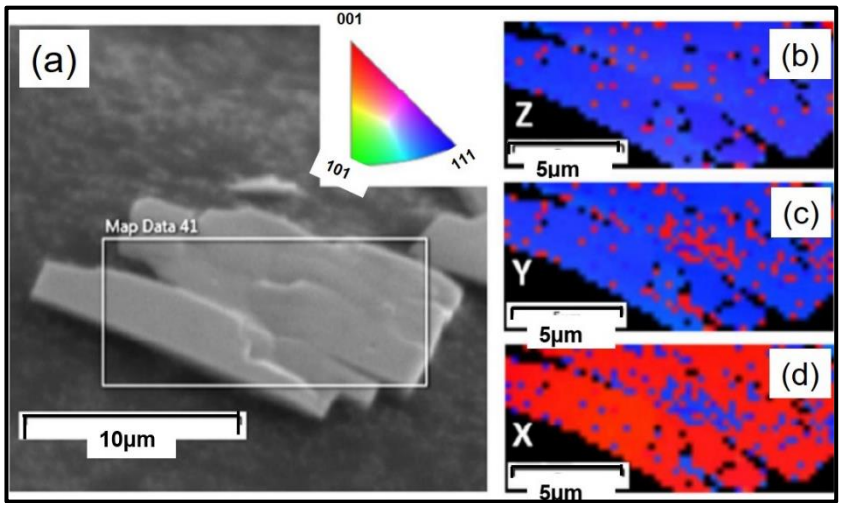
Şekil 4.25: Molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT şablonların farklı büyütmelerdeki a) 50 µm ve b) 10 µm' de SEM görüntüleri.

4.3.2.2. NBT şablonların Yapısal Analizi ve Kristalografik Oryantasyonu

Na_2CO_3 miktarının sentezlenen NBT templatelerin fazında ve morfolojisinde etkisinin X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüleriyle incelenmesinden sonara molce %25 ve % 90 Na_2CO_3 fazladan eklenerek üretilen NBT plakasal şablonların Electron backscatter diffraction (EBSD) analizi ile şablonların kristalografik yönlenmelerinin eğer içlerinde özellikle taneli yüzeye sahip %25 fazladan Na_2CO_3 içeren şablonların

yanlış yönlenmiş tanelere (misoriented subgrain) shaip olup olmadığının anlaşılabilmesi açısından önem taşımaktadır.

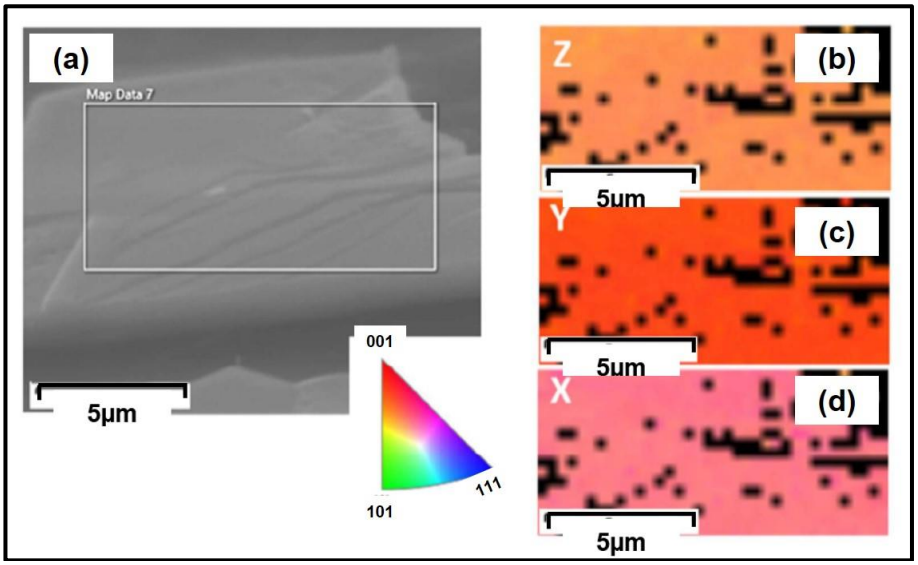
Taneli yüzey özelliği nispeten büyük NBT şablonlarda görülmüştür ve bu EBSD analizi için uygundur, EBSD detektöründen alınan sonuçlar Şekil 4.26'de verilmiştir. Şekil 4.26(a)'da seçilen bölge kristalografik yönlenmenin tarayacığı bölge olarak işaretlenmiştir. Bu bölge tanesel yüzeyeler içerdiği için özellikle seçilmiştir. Seçilen bölgeden alınan EBSD sonuçlarına göre şablon parçacıkların kristalografik yönlenme haritalarını gösteren taramalar 3 ortogonal yöne bağlı olarak Şekil 4.24(b) plakaların yüzeyine normal olan doğrultudan ve Şekil 4.26 (c) ve Şekil 4.26 (d) ortogonal transverse yönden alınmıştır. Haritalardaki renklerin kristalografik olarak hangi yönde yönlenmenin olduğunun anlaşılabilmesi için renkli ek düzelem şekilde verilmiştir. Sonuç olarak NBT plakasal şablonlar aynı kristalografik doğrultularda olduğu ve yanlış yönlenmiş (misoriented subgrain) tanelerin olmadığı açıkca görünmektedir. Bu analiz birçok şablon parçacıktan yapılarak doğrulanmış ve bunlardan sadece temsili olarak burada kullanılmıştır.



Şekil 4.26: NBT şablonlarından alınan EBSD tarama görüntüleri ve kristalografik yönlenme haritaları. a) Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan % 25 fazladan Na_2CO_3 kullanılarak üretilen NBT şablondan alınan EBSD taramalarını gösteren, b) normal, c) ve d) işaretli bölgenin doğrultusu boyunca taranan kristalografik yönlenme haritaları.

Aynı analiz stokiometriden molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT plakasal şablonlar için de yapılmıştır (Şekil 4.25b). Yine aynı şekilde büyük şablonlu tane yüzeyinden dikdörtgen şeklinde bir bölge seçilerek EBSD ile kristalografik yönlenme

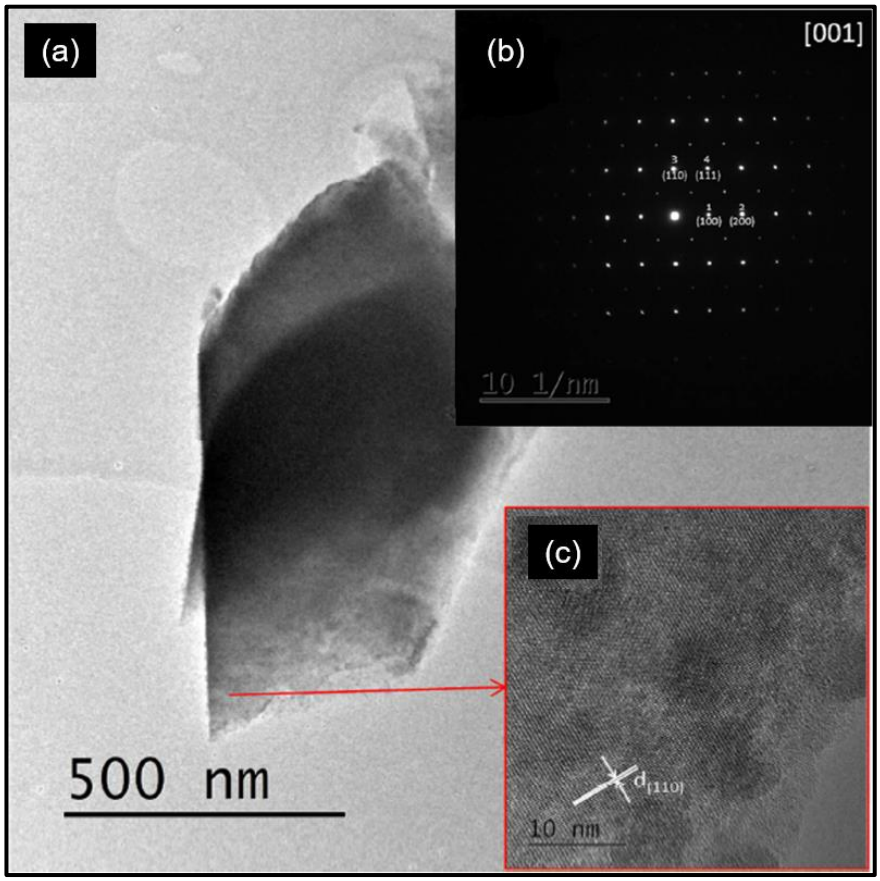
haritası çıkarılmıştır. Şekil 4.27(b) plakaların yüzeyine normal olan doğrultudan ve Şekil 4.27 (c) ve Şekil 4.27(d) ortogonal transverse yönden alınmıştır. Şekillerden çok net bir şekilde ve daha önceden tahmin edildiği gibi tek bir yönde yönlenmenin olduğu ve şablon parçacıkların tek kristal olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.27: NBT şablonlarından alınan EBSD tarama görüntüleri ve kristalografik yönlenme haritaları. a) Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan % 90 fazladan Na_2CO_3 kullanılarak üretilen NBT şablondan alınan EBSD taramalarını gösteren, b) normal, c) ve d) işaretli bölgenin doğrultusu boyunca taranan kristalografik yönlenme haritaları.

Şekil 4.28 (a)'da Molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT seramiklerin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) ve seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) analizi yapılarak NBT tek kristal plakaların kristal yapısı gösterilmiştir. Şekil 4.28b'de NBT tek kristal parçacığının uç noktasından alınan yüksek çözünürlüklü resimden yüksek derecede kristalin dizilimler görülmektedir. Temel atomik dizilimler (110) düzleminde HRTEM ile işaretlenmiştir. Şekil 4.28c'de tek kristal SAED pattern görüntüsü zone doğrultusu boyunca verilmiştir. Elektron kırnım paterni pseudocubic perovskite düzlemlerin indekslenmesi ile tanımlanmıştır. 1. Kırınma spotu NBT yapısının (PDF card no 01-089-3109) ait düzlemler arası mesafe (lattice constan) (001) düzleminde 3.846 Å olarak belirlenmiştir. 2. kırınım spotu (002) NBT düzlemine ait düzlemler arası mesafe 1.923 Å olarak, 3. Spot (110) düzleminde ise düzlemler arası mesafe 2.777 Å olarak belirlenmiştir. En son ise (111) düzleminde 4. spot kırınımda düzlemler arası mesafe 2.282 Å olarak hesaplanmıştır.

Pseudocubic perovskite NBT lattice sabiti SAED paterninden 3.846 olarak hesaplanmış ve bu sonuç yüksek çöznürlüklü resimlerin analizi için kullanılan Digital Micrograph-GATAN yazılımı ile doğrulanmış (3.89 Å) dır. Bu değer literatürde bulunan lattice sabitini de doğrulamakta dır [Hussain et al., 2015].



Şekil 4.28: Molce % 90 fazladan Na_2CO_3 içeren NBT şablondan alınan TEM mikrofotografları. b) Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü c) aynı bölgeden alınan "seçilmiş alan elektron kırnım deseni (SAED).

4.3.3. Perovskite Yapısına Sahip $BaTiO_3$ (BT) şablonların Faz ve Mikro Yapı Karakterizasyonu

$0.4Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $0.25PbZrO_3$ – $0.35PbTiO_3$ (PMN-PZT) kompozisyonunu dokulu olarak üretmek için plakasal morfolojiye sahip şablon parçacıklar kullanılmıştır. Plakasal şablonların kurşunlu bir ortamda morfolojisini ve yapısını koruması gerekmektedir. Bu nedenle kurşun ortamında herhangi bir çözünmeye uğramayan kararlılığını koruyan $BaTiO_3$ (BT) plakasal anizometrik parçacıkları sentezine karar verilmiştir. Fakat BT geleneksel toz sentez yöntemleriyle

üretildiğinde eş eksenli bir morfolojide taneler elde edilmektedir. Dolayısıyla BT'nin doğrudan ergiyik tuz yöntemiyle üretilmeye çalışılması durumunda elde edilen tek kristal parçacıklar kübik morfolojide izometrik parçacıklar olmaktadır ve bunlar da şablonlu tane büyütme yöntemi için uygun değildir. Plakasal morfolojiye sahip BT şablon parçacıkları ancak topokimyasal mikrokristal dönüştürme (TMD) yöntemiyle elde edilebilir [Saito et al., 2004]. Bu yöntemde farklı bir kimyasal bileşimde öncü anizometrik parçacıklar sentezlenmekte ve daha sonra bu öncü şablonlar anizometrik şekil korunurken bileşimin değiştiği topokimyasal ve/veya topotaktik tepkimeler yoluyla asıl istenen bileşimdeki şablonlara dönüştürülmektedir.

Bir önceki başlıkta (Bknz 4.4.1) ABO_3 yapsına sahip perovskite NBT plakasal şablon parçacıkların faz, mofoloji ve ileri teknikler kullanılarak morfolojik ve kristalografik yönelimi çalışılmıştır. Bu başlıkta ise yine perovskite (ABO_3) yapısına sahip $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıkların sentezlenmesi ve topokimyasal dönüşümden sonra (3. Aşama'dan sonra) HNO_3 (Nitrik asit çözeltisi) ile yıkama şartları değiştirilerek istenen fazın bulunması ve yine kompozisyon stokiometrisiyle (fazladan $BaCO_3$) eklenerek BT plakasal şablonların morfolojisi üzerinde iyleştirmeler yapılmıştır.

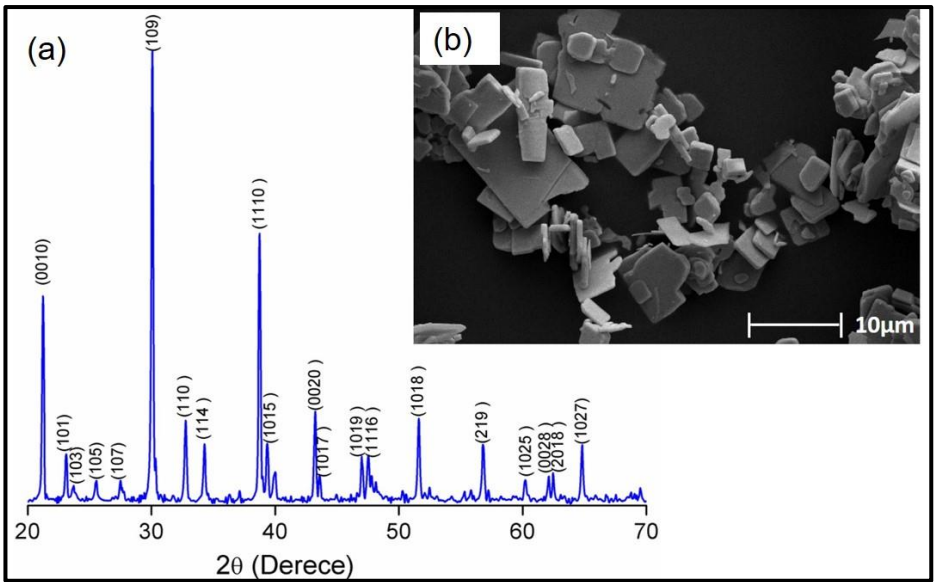
BT şablon parçacıklarının sentezlenmesi süreçleri NBT şablonlarının sentezleme sürecine benzemekte olup I. Aşamada başlangıç öncül tozları aynıdır. BT sentezi için ilk olarak $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) sentezi yapılmış olup faz ve mikroyapı analiz sonuçları Şekil 4.23a ve Şekil 4.24a'da verilmiştir.

BT sentezinin ikinci aşamsında öncül BiT kristallerinden tabakalı Pseudocubic perovskite $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonları 1080°C' de 1 saat süre ile sentezlenmiş ve sentezleme denklemi denklem 4.6'da verilmiştir.

$$Bi_4Ti_3O_{12}+BaCO_3+4TiO_2 \rightarrow BaBi_4Ti_4O_{15} + CO_2 \qquad (4.6)$$

Sentezleme işleminden sonra BaBiT şablonları su ile yıkanarak kalıntı istenmeyen reaksiyon atıklarından (Cl^-) temizlenerek faz ve mikroyapı analizi yapılmıştır. Şekil 4.29'de sentezlenen $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonlarının X-ışını kırınım deseni ve mikro yapı görüntüsü verilmiştir. X-ışının kırnım deseninde indekslenen tüm pikler BaBiT tozuna ait olup SEM görüntüsünde karesel morfolojide büyüyen ortalama 1µm kalınlığa sahip yanal boyutlarının ise ortalama 10µm ila 5µm

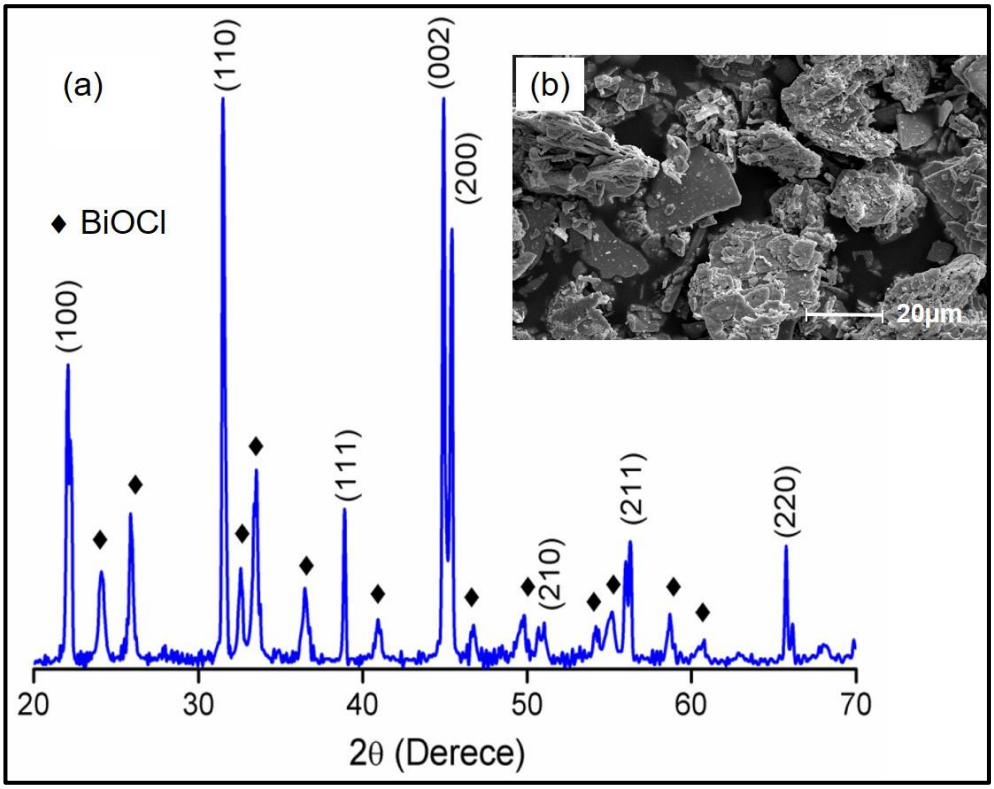
uzunluğa sahip olduğu görülmektedir. NBT şablonların üretiminde sentezlenen NBiT parçacıklarının morfojilerine göre (bknz 4.24b) daha farklı bir morfolojide (kenar köşeli) olduğu görülmektrdir.



Şekil 4.29: $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) öncül şablonların a) X-ışını kırınım deseni ve b) SEM görüntüsü.

$BaTiO_3$ anizotropik plakalar 950˚C'de 3 saat ısıl işlem ile topokimyasal mikro-kristal dönüşümle sentezlenmiştir (denklem 4.7) [Liu et al., 2007]. Sentezlenen BT şablonlar sadece sıcak su ile yıkama yapılarak X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi yapıda hem XRD fazı olarak hemde SEM görüntüsünde şablonların üzerinde oldukça fazla BiOCl fazı bulunmaktadır. Denklem 4.7'de reaksiyon artığı olan Bi_2O_3 bileşiğinin sıcak su ile yıkama esnasında hidroliz reaksiyon sonucu ortamda bulunan (Cl^-, Bi^{3+}, Ba^{2+}, K^+, Na^+, H^+, H_2O) BiOCl oluşacağı belirtilmiştir [Su et al., 2012],[Chai et al., 2009], [Zhang et al., 2008b]. BiOCl nin yapıdan uzaklaştırılması için farklı oranlarda Nitrik asit çözeltisi (NHO_3 %65' lik) ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminin başlangıç parametreleri değiştirlerek faz ve morfoloji analizi yapılmıştır.

$$BaBi_4Ti_4O_{15} + 4BaCO_3 \rightarrow 4BaTiO_3 + 2Bi_2O_3 + CO_2 \qquad (4.7)$$



Şekil 4.30: Sadece su ile yıkanan $BaTiO_3$ (BT) plakasal parçacıklarının a) X-ışını kırınım deseni ve b) SEM fotoğrafı.

BT şablon parçacıklarının hacimce farklı miktarlarda HNO_3 kullanılarak yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem ile istenmeyen faz (BiOCl) olmaksızın BT fazının elde edilmesi amaçlanmıştır. Saf halde BT fazının bulunması için hacimce %5, %10, %15 ve % 20' lik asit çözeltsi HNO_3 kullanılarak 200 ml'lik beherde hazırlanmış ve yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemi 1 saat 1 kez, 1 saat 2 kez ve 2 saat 2 kez olarak yapılmıştır. Şekil 4.31 ve Şekil 4.30'da XRD ve SEM sonuçları aşağıda verilmiştir.

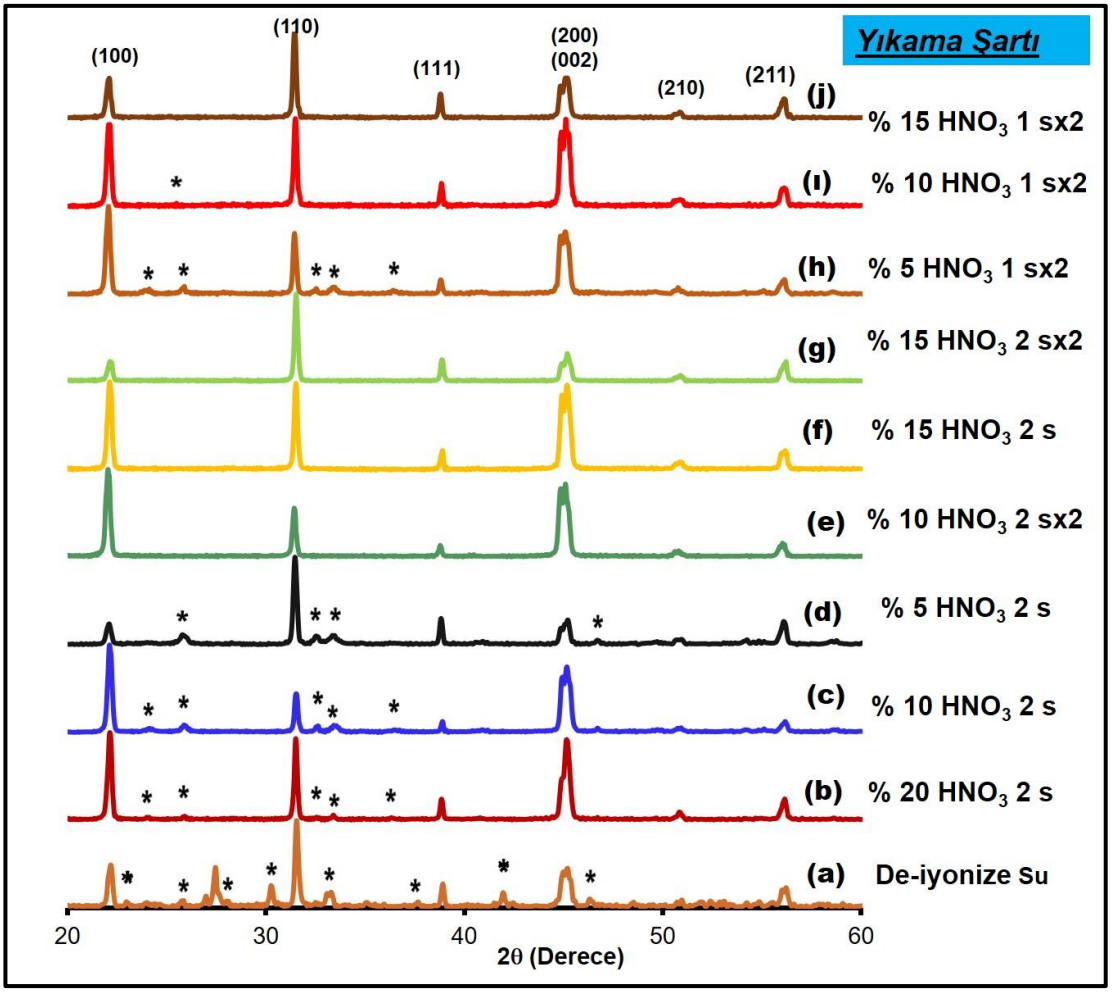
HNO_3 asiti ile BT sentezinin son aşamasında oluşan BiOCl nin çözünme reaksiyonları (4.8) ve (4.9) da verilmiştir [Su et al., 2012];

$$Bi^{3+} + 3Cl^{-} + H_2O \rightarrow BiOCl + 2HCl \quad (4.8)$$

$$Bi^{3+} + 3NO_3^{-} + H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2HNO_3 \quad (4.9)$$

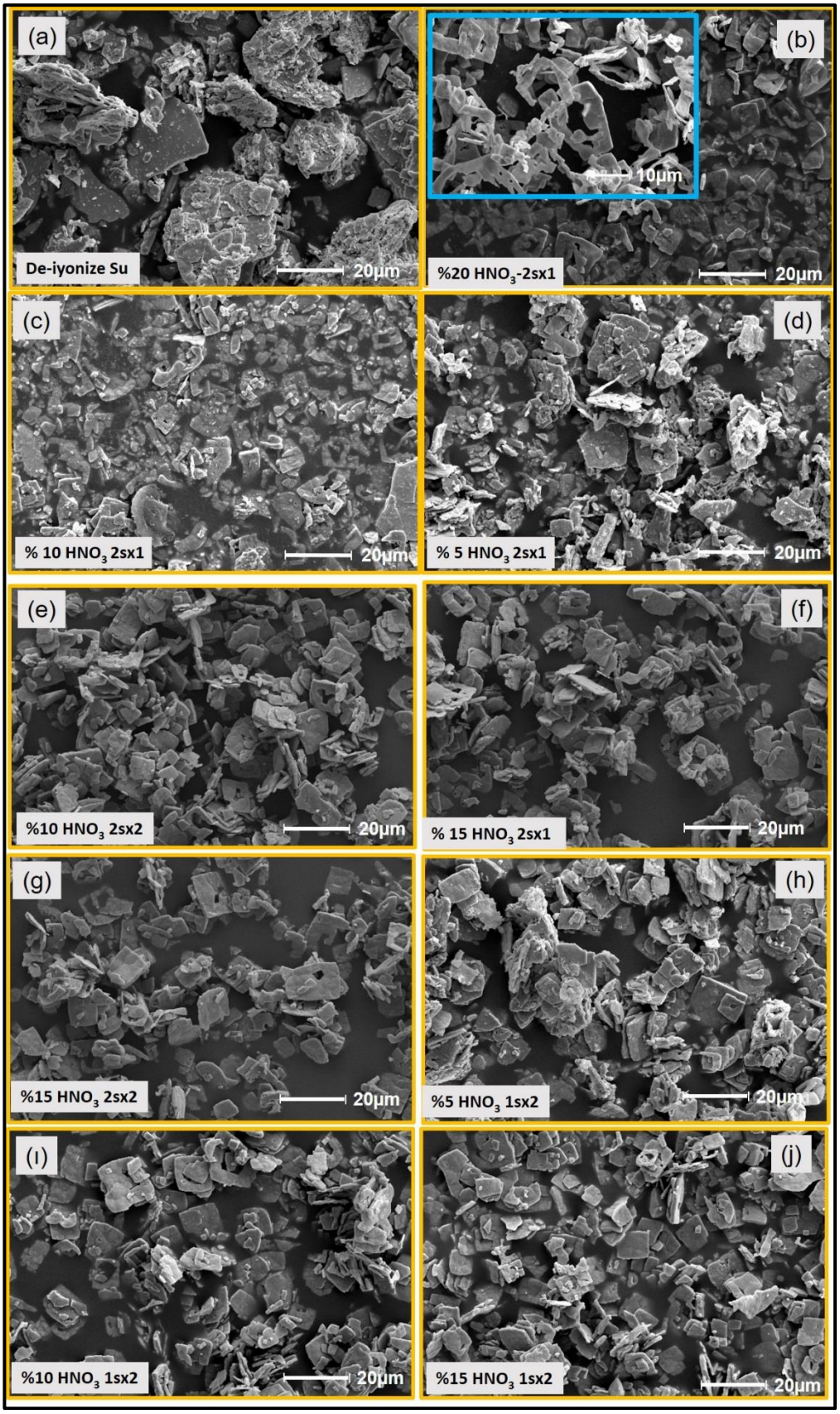
Şekil 31.'de BT tozlarından alınan X-ışını kırınım desen sonuçlarına bakıldığında hacimce %5 ve %10 HNO_3 ile yıkama yapıldığında saf BT tozları elde

edilememiştir. Asit miktarını hacimce %15 ve üzerine çıkarıldığında ise BiOCl empürite tamamen yapıdan ayrıldığı görülmektedir.



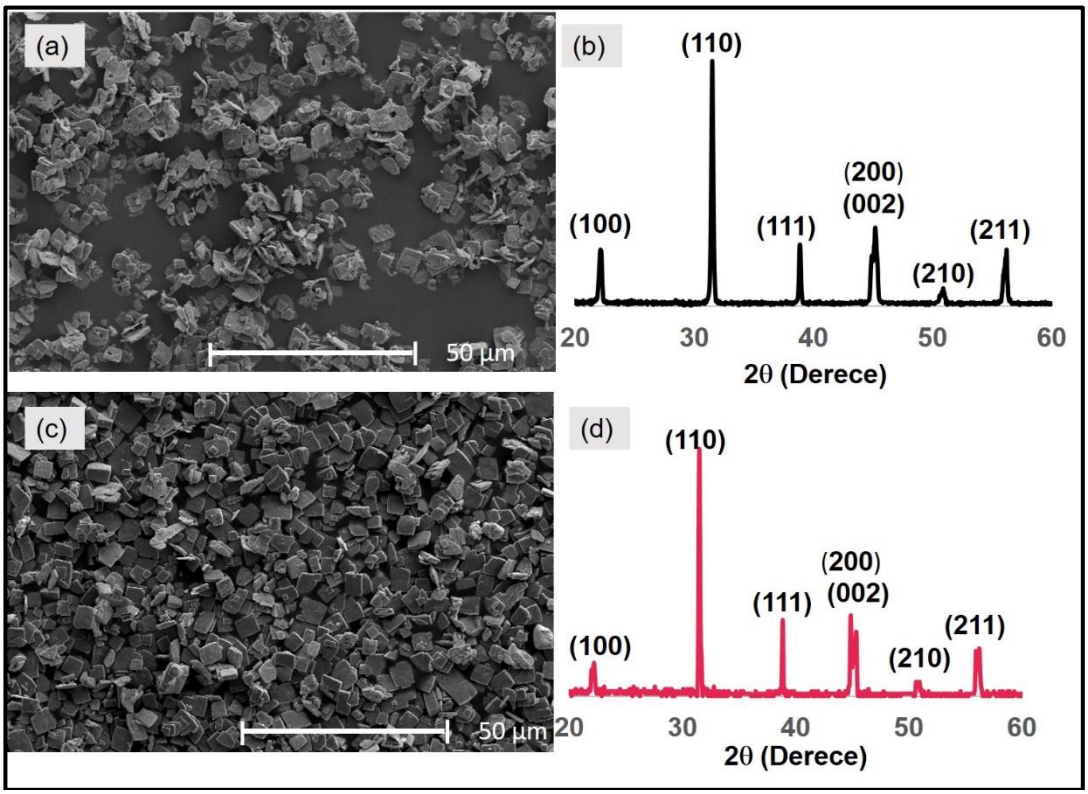
Şekil 4.31: BT plakaların hacimce farklı oranlarda ve sürelerde HNO_3 ile yıkama sonrası elde edilen X-ışınları kırınım deseni.

Yıkama işleminde yüksek asit miktarından kaçınmak gerekmektedir. Şekil 4. 32'de BT2 tozuna ait SEM görüntüsünde hacimce %20 HNO_3 BT plakaları yakarak (leaching) malzeme kaybına sebep olmuştur. Bu nedenle empüritesiz BT tozlar için optimum miktarda HNO_3 kullanılması şablonların morfolojilerinin zarar görmeden elde edilmesi için çok kritik öneme sahiptir. X-ışını kırınım deseninden anlaşılacağı üzere hacimce % 15 HNO_3 miktarının optimum miktar olduğu sonucuna varılmıştır. SEM görüntüleri X-ışını kırınım desenini destekler şekildedir.



Şekil 4.32: Farklı hacimlerde ve farklı yıkama şartlarında BT şablon parçacıklarının mikro yapısına ilişkin SEM görüntüleri.

BT şablon üretim sürecinde şablonların istenmeyen bir faz olmaksızın üretilmesinin yanında Tetragonal (001) yönünde elde edilmesi kritik öneme sahiptir [Richter et al., 2008]. Şekil 4.33'de verilen XRD kırınım deseninde (002) pikinde tetragonal ayrışma kısıtlı olduğu görünmektedir. Bu nedenle doku yapımında kullanılacak olan BT şablonların üretiminde literatürde olan bilgiler revize edilerek reaksiyon (3)' de görünen reaksiyona göre $BaBi_4Ti_4O_{15}$: $BaCO_3$ molce karışım oranı 1:4' den 1:6' ya çıkarılarak tetragonal ayrışmanın ve yüzey kalitesinin arttığı ve doku yapımında kullanılmak için hazır geldiği görülmüştür. Diğer BT şablonlarından ayrı olarak BTT olarak isimlendirilen $BaTiO_3$ şablonlara ait X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüsü Şekil 4.33'da verilmiştir.



Şekil 4.33: Tetragonal ayrışmaya sahip yüzey kalitesi en iyilenmiş (001) BT plaklarına ait X-ışını kırınım deseni ve SEM görüntüsü.

Sonuç olarak: Perovskite ABO_3 yapısına sahip $Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ (NBT) ve $BaTiO_3$ (BT) plakasal şablonlar için;

i) NBT ve BT plakasal şablonlar ergiyik tuz çözeltisi ve topokimyasal mikro-kristal dönüşüm işlemleri ile 3 aşamada üretilmiştir.

ii) Birinci aşamada BiT şablonları, II. aşamada NBiT pseudo perovskite tek kristal parçacıkları ve son aşamadı NBT şablonlar üretilmiştir.

iii) Stokiyometri fazlası Na_2CO_3 katkısı yapılarak NBT şablonların morfolojik analizi yapılmıştır.

iv) NBT şablonların EBSD analizi ile tek kristal parçacıklar olduğu doğrulanmış perovskite kristal yapısı ve kafes parametresi SAED ve HR-TEM ile doğrulanmıştır.

v) BT plakasal şablonların üretilmesinde I. Aşamada BiT, II. aşamada BaBiT ve son aşamada ise BT şablonlar üretilmiştir.

vi) BT şablonları saf olarak elde etmek için HNO3 asit çözeltisi ile yıkama çalışmaları yapılarak hacimce %15'lik HNO3 asit çözeltisi ile yıkamanın saf BT fazı için yeterli olduğu bulunmuştur.

vii) BT şablonların morfolojik olarak kararlı hale ve tetragonalitelerini artırmak için sentezin III. aşamasında stokiyometri fazlası $BaCO_3$ katkısı yapılarak dokulu seramikler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.4. <001> Kristalografik Dokuya Sahip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Seramiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

USM motorun dokulu seramiklerden yapılması fikriyle bu bölümde seçilen protip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) piezoelektrik malzemenin sert karakter kazandırılması (4.2 bölümde) MnO_2 katkılanması ile yapılmıştı ve bir önceki bölümde ise dokulu malzeme üretimi için kullanılacak olan şablon tek kristal plakasal tanelerin üretim sonuçları verilmiştir. Dokulu seramikler deneysel yöntemlerde anlatıldığı üzere şerit dönküm yöntemiyle ve bir önceki bölümde üretilen $BaTiO_3$ (bknz Şekil 4.33c) tek kristal plakasal şablonlarla gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümdeki amacı seçilen ve MnO_2 ile katkılama yapılarak sert karakter özellik kazandırılan prototip PMN-PZT seramiğine sert karakterinde herhangi bir azalma olmadan yumuşak özelliklerinin (piezoelektrik yük sabitinin, düzlemsel bağdaşma katsayısının) kristalografik yönlendirme ile artmasını sağlamaktır. Bu sayede seramik hem MnO_2 katsısız seramiğine göre daha yüksek mekanik kalite faktörüne sahip olurken hem de taneleri rastgele yönlenmiş seramiğine göre dokulu seramik daha yüksek elektromekanik özelliklere sahip olacaktır.

Mangan katkılı seramiklerin deneysel sonuçlarına geçmeden önce optimum şablon miktarının belirlenebilmesi içi 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiği için hacimce %1, %3 ve %5 $BaTiO_3$ şablonlar kullanılarak doku kalitesinin anlaşılması için X-ışınları kırnımı, mikro yapı ve dokusal tane morfolojisin görülebilmesi için taramalı elektron miktoskobu (SEM) analizi ve bipolar polarizasyon elektrik alan (P-E) , bipolar gerinme – elektrik alan ve unipolar gerinme - elektrik alan ölçümleri 50Kv/cm alan altında yapılmıştır. Unipolar gerinme- elektrik alan (S-E) eğrilerinden % S_{max} değeri belirlenmiş d_{33}^{*} ve histerisiz hesaplanarak performans üstünlüğüne göre optimum template miktarı belirlenmiştir.

4.4.1. Dokulu Mikro Yapıya Sahip PMN-PZT Seramiğin Faz/Mikroyapı ve Elektronik/Elektromekanik Karakterizasyonu

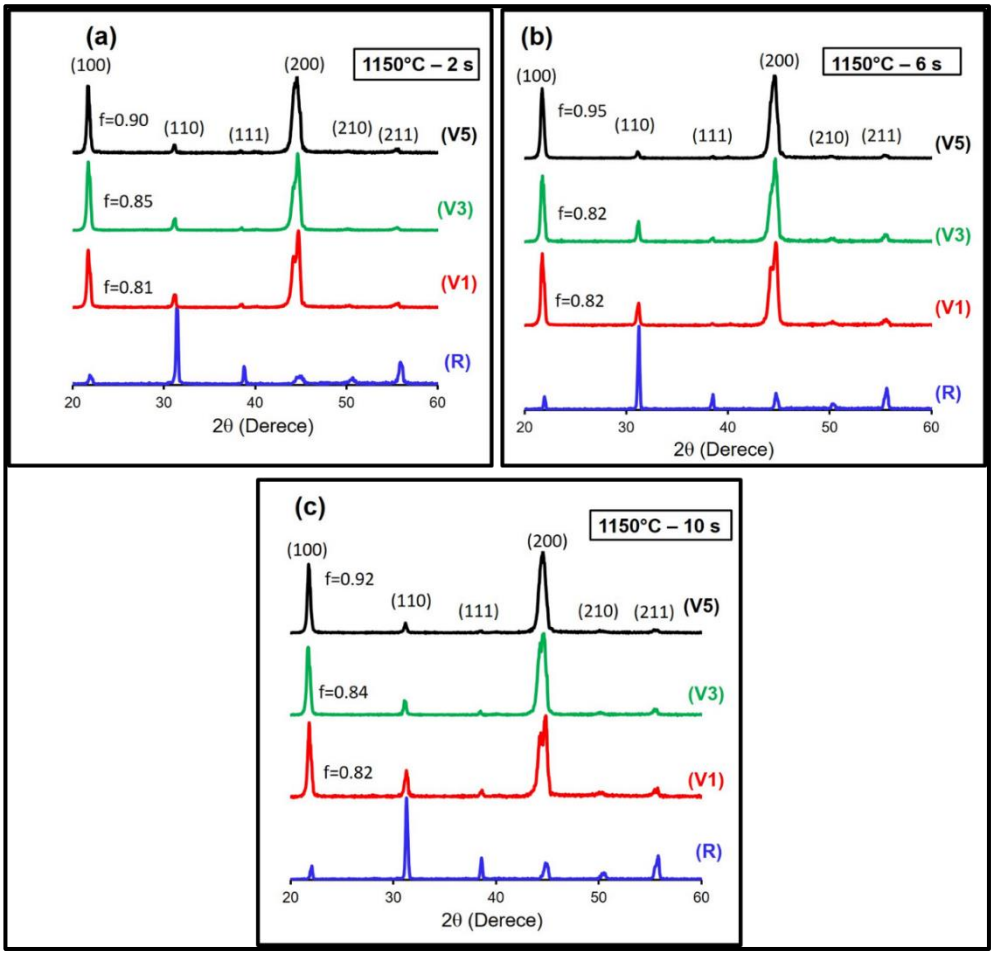
Prototip PMN-PZT seramiğinin doku analizinde Lotgering faktör ile yönlenme derecesi (veya yönlenme kalitesi) hesaplanmıştır. Bu hesaba göre f değeri yönlenme derecesi verir ve X-ışını piklerinin (00l) piklerinin tüm piklerin oranına göre yapılan basit bir hesaplama şeklidir. Yönlenmenin ne kadar kaliteli olduğu hakkında kabaca bilgi veren bir yöntemdir bununla beraber literatürde en çok kullanılan doku analiz hesap yöntemidir. Lotgering faktör hesabına göre, (doku kalitesini gösteren) f değeri 1' e ne kadar yaklaşır ise yönlenmenin tek kristale doğru gittiğini, f değeri 0' a yaklaşır ise numunenin rastgele yönlenmiş tanelere sahip olduğunu gösteren bir orandır [Lotgering, 1959]. Lotgering faktör aşağıdaki Eşitlik 4.10 ve 4.11' e göre hesaplanmıştır;

$$f_{00l} = \frac{P_T - P_R}{1 - P_R} \tag{4.10}$$

Eşitlik 4.10' da PT (Dokulu yapıya sahip olan numunenin X-ışını kırınım deseninden gelen pik şiddetlerinin büyüklüğü)ve PR (aynı kompozisyonun taneleri rastgele yönlenmiş numunenin X-ışını kırınım deseninden gelen pik şiddetleridir) değerleri;

$$\frac{[I_{00l} + I_{(002)}]}{\sum I_{(hkl)}} \tag{4.11}$$

Şekil 4.34'da 1150°C'de 2 saat, 6 saat ve 10 saat süreyle sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) seramiğinin %1, %3 ve %5 $BaTiO_3$ şablon parçacık içeren seramiklerden alınan X-ışını kırnım deseni verilmiştir. Sermaiklerin tümü yüksek derece (100)/(200) (f > %80) yönünde yönlenmiş tanelerden oluşmakta olduğu anlaşılmaktadır. Perovskite faz ana piki olan (110) ve diğer (hkl) pikleri taneleri rast gele yönenmiş olan (R) seramiklere göre oldukça azalmış ve bazıları ise (100)/(200) piklerinin büyüklüklerinden dolayı tam olarak görünemeyecek kadar küçük kalmıştır. Esasında Lotgering faktör ile hesaplanan yönlenme derecesi yönlenmenin kalitesi açısından tahmin edilebilir bir işaret verir. Şekil 4.34a)'da 1150°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş seramiklerin şablon miktarının yönlenmelerine etkisini gösterilmiştir. Hacimce %5 şablon içeren PMN-PZT seramikleri 1150°C de 2 saatte oldukça yüksek yönlenmeye sahip olmuşlardır bunun nedeni sinterleme öncesi taneler ve şabonlar arasındaki mesafenin uygunluğu (yani uygulanan sıcaklığa göre optimıum şablon miktarı) ve şablon miktarının uygun olmasından dolayı ilk yönlenmenin (sinterleme işleminden önceki kesme gerilmesine maruz kalan şablonların yönlenmesi) yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [Messing et al., 2004], [Yan et al., 2011a]. Devamında sinterleme süresi arttıkça şablon tanerin büyümeleri artar fakat optimum noktadan sonra aynı sıcaklıkta artan süreyler birlikte artık taneler birbirine temas etmeye ve birbini çevirmeye zorladıkça tanelerin yönlenmesi bozularak (impingement) (hkl) piklerinin artmasına sebep olacaktır [Yilmaz et al., 2003a], [Alkoy and Dursun, 2012]. Diğer önemli bir nokta Şekil 4.34'den görüldüğü gibi aynı sinterleme sıcaklığında %5 BT şablon içeren seramikler yaklaşık % 90 yönlenme derecesine sahip iken, %3 BT içeren PMN-PZT seramiği % 85, %1 BT şablon içeren seramikler ise % 80 yönlenme derecesine sahiptirler. Yönlenme dereceleriyle elektriksel özellikler arasında bir ilişki olmasına rağmen yüksek dereceli yönlenmelerde elektriksel özellikler birbirne yakın çıkabilir.



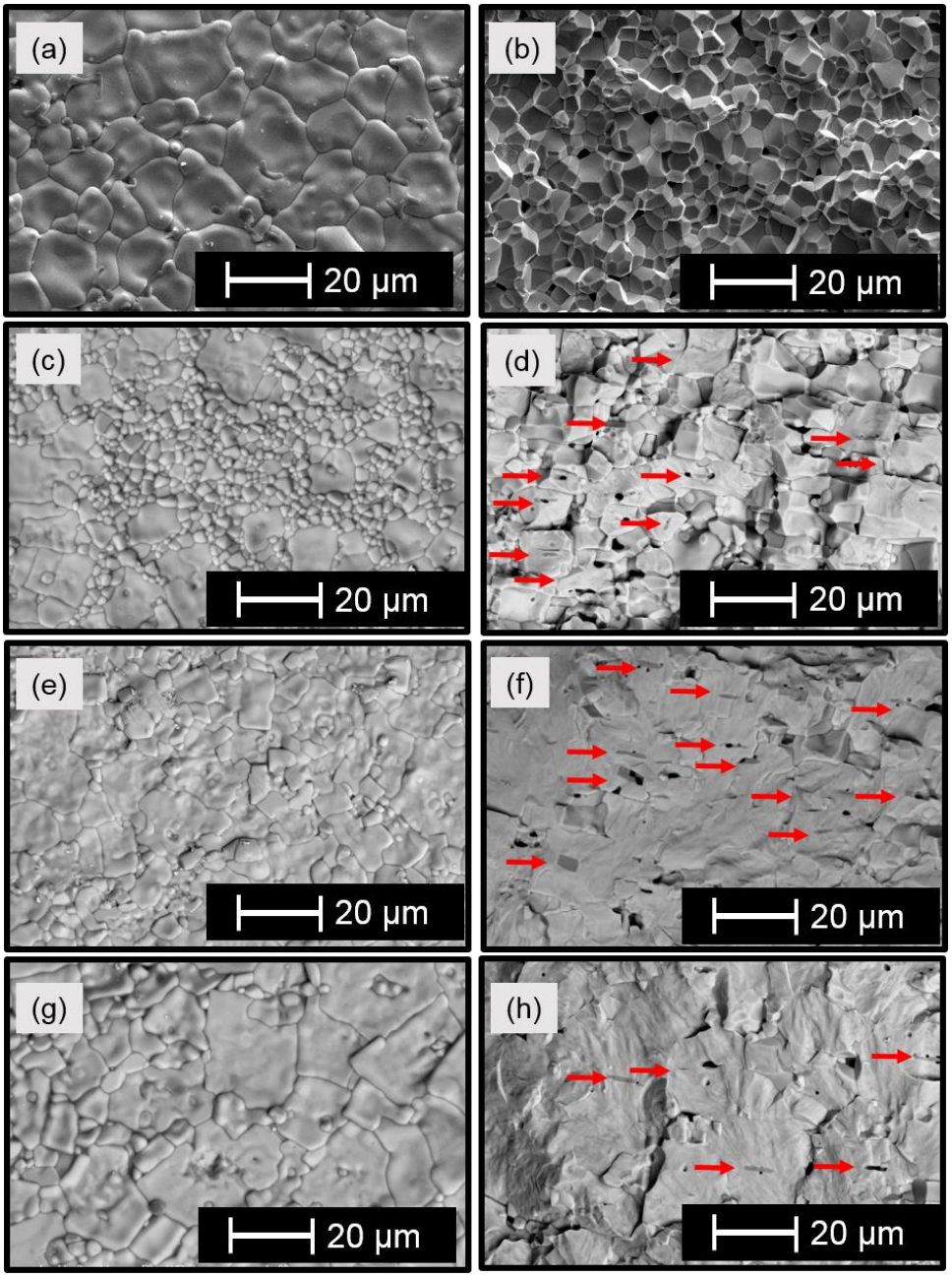
Şekil 4.34: 1150°C' de hacimce % 1, %3 ve %5 $BaTiO_3$ şablon içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (C1) seramiğinin X-ışınları kırınım deseni. a) 2 saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterleme işlemi yapılan C1 seramiği.

Şablonlu tane büyütme yöntemi ile dokulu mikroyapı oluşumunda sinterleme sıcaklığının ve süresinin önemi oldukça büyüktür [Alkoy and Dursun, 2012], [Duran et al., 2000]. Şekil 4.35a,b'de verilen SEM görüntüleri taneleri rastgele yönlenmiş 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiğinin sinterlenmiş ve kırık yüzeyinin görüntüsüdür. Kırık yüzey görüntüsünde taneleri eş eksenli ve uniform dağıldığı görülmektedir. 1150°C' de 2 saat sinterlenmiş hacimce %3 BT şablon içeren seramiklerin taneleri şablonların üzerinde yönlenme doğrultusunda büyüdüğünden duvarımsı ("brick wall") bir yapıda görülmektedir.

Kırmızı oklarla gösterilen bölgeler yönlenen şablonla aynı doğrultuda büyüyen tanenin içinde kalan BT şablonlarıdır. Sinterleme süresi 2 saatten 6 saate çıktığında tanelerin daha da büyüdüğü sinterlenmiş yüzeyde plakasal tanelerin belirginleştiği ve bununla beraber kırık yüzey mikro yapısının değiştiği görülmektedir. Sinterleme

süresi 10 saate çıktığında malzeme taşanımı artması ile tanelerin kabalaştığı ve büyüdüğü görülmektedir. Gerçekleşen olay, sinterleme sıcaklığında, yeteri kadar aktivasyon enerjisi sağlandığında BT şablonların en düşük yüzey enerjili düzleminde hetero-epitaksiyel çekirdeklenme ile PMN-PZ-PT kristalleri oluşur. Böylece şablonların tane sınırlarında oluşan ara-yüzey çekirdeklenmesi (matrix-template) (zamanla) polikristalin içine taşınarak kristalografik olarak yönlenmiş tane (textured grain) oluşumu gerçekleşir [Chang et al.]. Seramikler her biri farklı düzelemde büyümüş çoklu kristal tanelerinden oluşur. Bu tanelerin aşırı büyük olması seramiklerin mukavemetini ve mekanik kalite faktörünü düşürür. İnce tane yapısına sahip seramiklerde ise domainler küçüktür ve domain duvar hareketinde enerji kaybı fazla olmaz aksine tane büyüdükçe kayıplar artar ve seramiklerin sert karakter özellikleri azalır. Bu nedenle yüksek güç uygulamalarında kullanılacak dokulu mikro yapıya sahip seramiklerin büyük tane boyutuna sahip olması istenen bir durum değildir [He and Li, 2000].

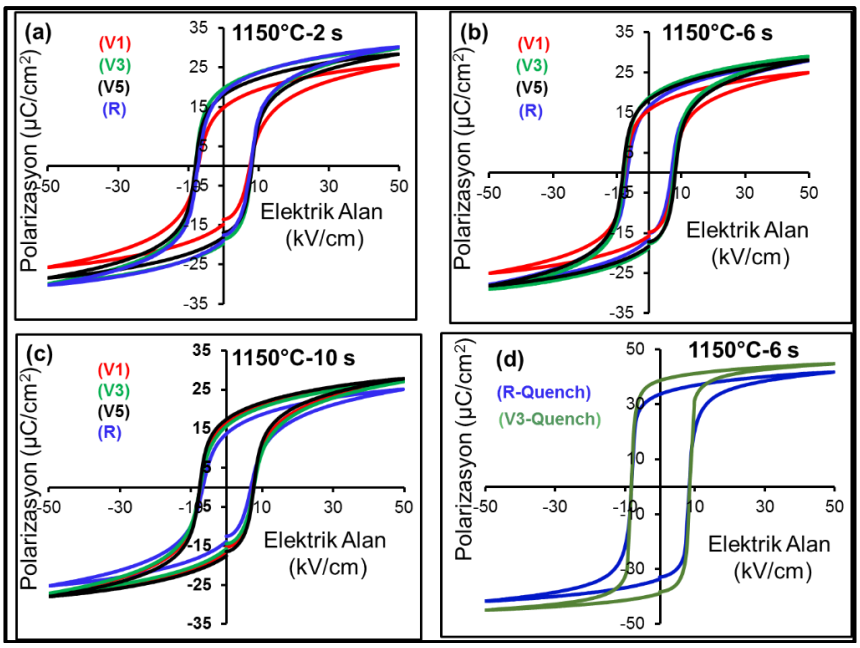
Şekil 4.36'de 1150°C' de 2 saat, 6 saat, 10 saat sinterlenmiş hacimce %1, %3 ve % 5 BT içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerine ait bipolar 50 kV/cm alan altında 1 Hz de alınan P-E histerisz eğrileri ölçüm sonuçları verilmiştir. Tüm seramiklerde histerisiz eğrilerinin doyuma ulaştığı görülmektedir. Taneleri rast gele yönlenmiş seramiğin (R) kalıcı polarizsyon değeri dokulu seramiklerle neredeyse aynıdır. Hacimce %1 BT 1150C' de 2 saat sinterlenen içeren PMN-PZT seramiğinin kalıcı polarizasyonu sinterleme süresi arttıkça diğer seramikler ile aynı düzeye gelmiştir.



Şekil 4.35: 1150°C'de 6 saat sinterleme işlemi yapılan PMN-PZT seramiklerin SEM görüntüleri. a,b) şablon içermeyen PMN-PZT seramiklerin sinterlenmiş ve kırık yüzeylerinin 2 saat c,d) 2 saat, e,f) 6 saat, g,h) 10 saat süreyle sinterlenmiş SEM görüntüleri.

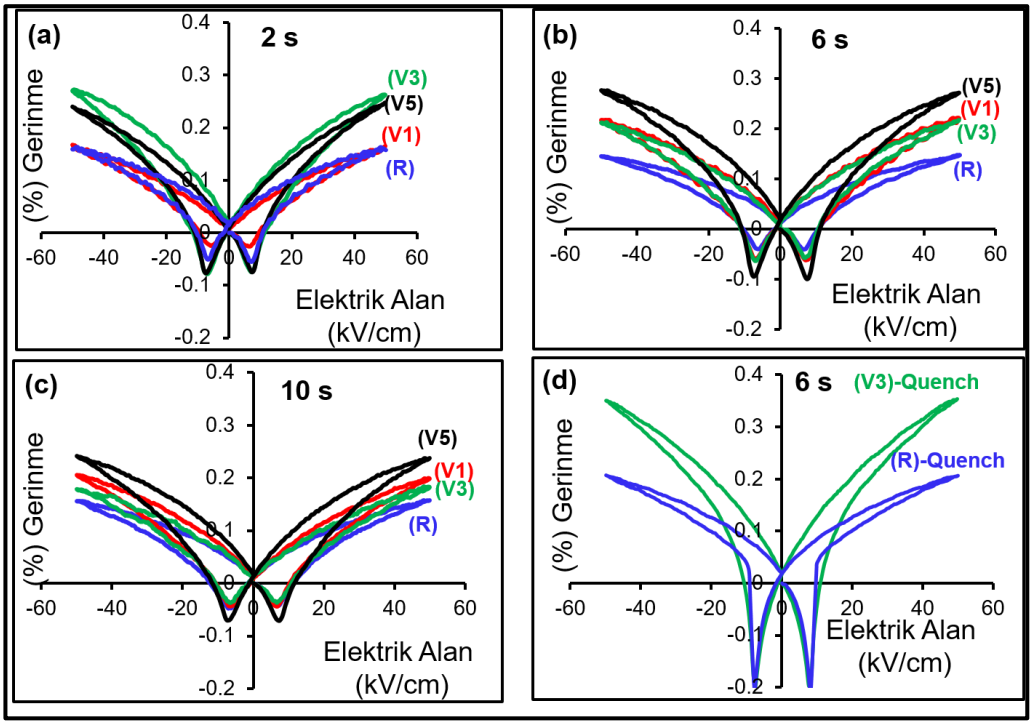
Dokulu seramiklerin polarizasyon miktarının diğer özelliklere göre (piezoelektrik, dielektrik) daha fazla artmamasının sebebi olarak BT şablonların domainleri kilitlediği yani "Domain duvarı kilitlenmesine (Domain clamping effect)" yol açtığı için dokulu seramiklerin polarizasyon değerinin artmadığı belirtilmiştir [Yan et al., 2011a], [Chang et al., 2015a]. Bu durumu açıklayabilmek için örnek olarak

seçilen 1150°C' de 6 saat sinterlenen seramiklerden şablon içermeyen taneleri rastgele yönlenmiş ve %3 BT şablon içeren dokulu seramikler Quench edilemişlerdir. Şekil 4.36d'de 1150°C'de 6 saat sinterlenmiş BT şabon içermeyen taneleri rastgele yönlenmiş seramiğin kalıcı polarizasyon değeri, P_r =39.15μC/cm^2, zorlayıcı elektrik alan değeri ise 8.4kV/cm ($E_c^+ = 8.41, E_c^- = -8.40$), diğer taraftan, %3 şablon içeren dokulu mikroyapıya sahip PMN-PZT seramiklerin kalıcı polarizasyon değeri P_r =33.71μC/cm^2, zorlayıcı elektrik alan değeri 8.47 kV/cm ($E_c^+ = 8.63, E_c^- = -8.31$) olarak belirlenmiştir.. Quech edilen dokulu seramik tam karesel ve içsel dipolar elektrik alan nerdeyse (E_{int}) yoktur. Quench edilen taneleri rastgele yönlenmiş seramiğin ise polarizasyon değeri dokulu seramiğe göre zorlayıcı alanı ise nispeten daha düşüktür. Quench işlemi ile domain klitlenmesinin ortadan kalktığı durumda (Şekil 4.36d) taneleri rastgele yönlenmiş seramiğin polarizasyon değeri dokulu seramiğe göre daha yüksek zorlayıcı elektrik alanı ise nispeten düşük dür. Buradan çıkan en önemli sonuç (tetragonal BT şablonların matris içine kısmi difüzyonu ile Ti^{4+} modifikasyonu ile (Nb^{5+} yerini alması ile) faz sınırının kaymasına böylece doyum ve kalıcı polarizasyonun (ve dilektrik sabitinin) düşmesine yol açacağı belirtilmiştir [Yan et al., 2011a].



Şekil 4.36: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT bipolar P-E grafikleri.

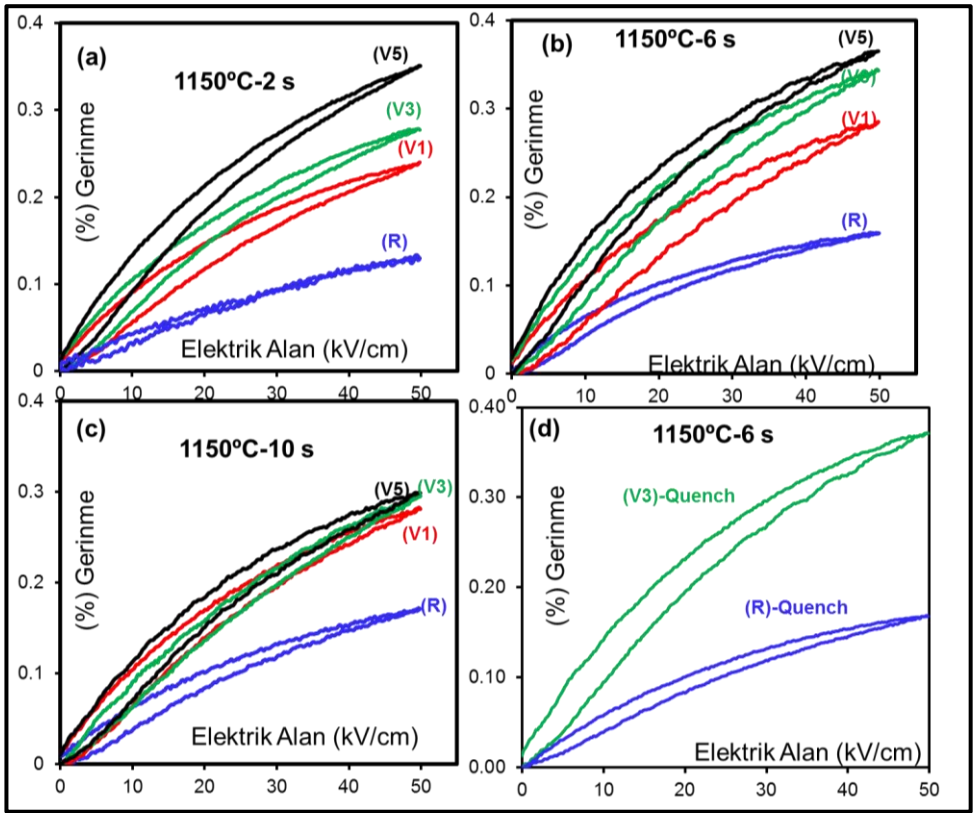
Şekil 4.37a,b,c'de 1150°C' de 2 saat, 6 saat, 10 saat sinterlenmiş hacimce %1, %3 ve % 5 BT içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerine ait bipolar gerinme - elektrik alan döngüleri verilmiştir. Bununla beraber Şekil 4.37d' de şablon içermeyen ve %3 şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen bipolar gerinme -elektrik alan grafikleri gösterilmiştir. Tüm döngüler doymuş ve tipik "kelebek" eğrisi şeklindedir. 1150°C' de 2 saat sinterlenen numunelerde hacimce %5 ve %3 BT içeren seramikler hacimce %1 BT içeren seramiklere göre daha büyük gerinmeye sahiptirler. En düşük gerinmeye sahip olan seramik ise şablon parçacık içermeyen taneleri rastgele yönlenmiş seramiktir. Sinterleme süresinin artmasıyla birlikte %1 şablon içeren seramiklerin doku miktarının artmasına bağlı olarak % gerinme miktarı artmıştır. Dokulu seramiklerin sinterleme süresi 2 saatten 10 saate çıktığında % bipolar gerinim değerleri düşmüştür bunun sebebi tanelerin büyüyerek birbirini yanlış yönlendirmesi ile açıklanabilir [Yilmaz et al., 2003b]. Quench edilen ve %3 BT içeren dokulu seramik ile şablon içermeyen seramiğin % gerinim değerleri sırasıyla % 0.35 ve % 2.06 dir. Zorlayıcı elektrik alanları ise sırasıyla 10.8 kV/cm ve 9.51 kV/cm olarak belirlenmiştir. Negatif elektrik alanda Quench edilen dokulu seramik ile şablon içeremeyen seramiğin % gerinmeleri aynıdır (% 0.2). %3 BT şablon içeren ve Quench edilen seramik, Şekil 4.37a'da verilen Quench edilmeyen aynı seramiğine göre (≈1.5 kat) daha fazla gerinmeye sahiptir. Sonuç olarak farklı BT şablon plaklar kullanılarak taneleri kristalografik olarak <00l> yönünde yönlendirilmiş PMN-PZT seramiklerin taneleri rasgele yönlenmiş seramiğe göre bipolar % gerinme değerlerinin (≈ 1.5 – 2 kat) daha yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.37: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen bipolar gerinme - elektrik alan grafikleri.

Dokulu seramiklerin domain duvar hareketlerini (domian wall mobility – extrinsic contribution) anlamak için farklı miktarlarda BT şablon içeren <001> kristalografik yönlenmiş dokulu ve BT şablon içermeyen taneleri rast gele yönlenmiş seramiklerin unipolar gerinme – elektrik alan (% S-E) ölçümleri 50kV/cm alan altında yapılmıştır (Şekil 4.37). Küçük elektrik alan altında sadece lattice (intrinsic) katkısından dolayı piezoelektrik değişim (% gerinme) oldukça küçüktür (grafiği burada verilmemiştir). Yüksek elektrik alanlarda ise piezoelektrik etki Şeki 4.36'de görüldüğü gibi oldukça yüksektir. Bu değişimin anlamı 180° olmayan domain duvarlarının hareketinden kaynaklanmaktadır (dışsal katkı -extrinsic contribution). Sabolsky uygulanan düşük ve yüksek elektrik alan altında optik bir mikroskop yardımıyla makroskobik domain duvar hareketini gözlemlemiştir. Domain duvarları <5kV/cm elektrik alanda aktive olur iken, domainler dönmesinin (domain reorientation) <4.5 kV/cm alan altında gerçekleştiği bulunmuştur [Sabolsky, 2001]. Bu sonuç <001> kristalografik dokulu seramiklerin yüksek elektrik alan altında piezoelektrik özelliklerinin domain çeşitliliği (özellikle 180° olmayan domainler) ile arttığı belirtilmiştir [Chang et al., 2015b], [Yan et al., 2011a]. Şekil 4.39a,b,c)' den

açıkça görüldüğü gibi <001> kristalografik yönlenmeye bağlı olarak pieozelektrik % gernim değerinin artıığı görülmektedir. 1150°C'de 2 sat ve 6 saat sinterlenen %5 BT şablon içeren seramiğin maksimum % gerinime sahip olurken (% 0.35 ve %0.36), %3 BT içeren seramik ise 2 saat ve 6 saat sinterleme ile %0.28 ve %0. 34 gerinime sahip olmuştur. Bu grafiklerden hesaplanan değerler Tablo 4.13' de verilmiştir. %5 BT içeren PMN-PZT seramiğin 1150°C' de 2 saar ve 6 saat süre sonunda d_{33}^{*} değeri (702 pm/V' dan 732 pm/V a çıkmıştır) sinterleme süresi 10 saati bulduğunda ise d_{33}^{*} değeri 596 pm/V' a düşmüştür. %3 şablon içeren dokulu seramiklerde ise sinterleme süresi 2 saatten 6 saate çıktığında d_{33}^{*} değeri 556 pm/V' dan 688 pm/V a çıktığı görülmüştür sinterleme sıcaklığı artıığında ise tekrar düşme eğilimine girmiştir. %1, %3 ve %5 BT şablonlar için ideal sinterleme süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 4.38.d)'de 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 BT şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen unipolar gerinme - elektrik alan gafikleri verilmiştir. <001> kristalografik dokulu PMN-PZT seramiklerin Quench ile birlikte % gerinme değeri 0.34'den 0.37' ye çıkarken, BT şablon içermeyen dokusuz PMN-PZT seramiğin % gerinme değeri 0.16'dan 0.17' ye çıkmıştır. Daha önce verilen Şekil 4.37, ve Şekil 4.38'de görüldüğü gibi Quech edilen seramiklerin Quench edilmeyenlere göre kalıcı polarizasyon ve bipolar % gerinme değerlerinin değerinin yaklaşık ≈2.5 kat arttığı görülmüştür. Fakat Quecnh edilen seramaiğin unipolar % gerinme değeri ise nerdeyse aynı kamıştır herhangi büyük bir artış görülmemiştir. Çünkü biplar P-E ve bipolar S-E intrinsic katkıdan (lattice katskısından) ve 180°lik domaninlerin hareketinden kaynaklanmaktadır, unipolar % gerinim-elektrik alan ise neredeyse tamamı 180° olmayan domain konfrigasyonundan gelmektedir piezoelektrik katkının çok az kısmı 180°' lik domain katkısından gelir ki bu küçük artış (≈1.08 kat veya % 8 artış) bundan dolayıdır [Gao et al., 2007], [Sabolsky, 2001].



Şekil 4.38: Hacimce %1, %3, %5 BT şablon içeren 1150°C'de a) 2saat, b) 6 saat ve c) 10 saat sinterlenen PMN-PZT seramiklerin, d) 1150°C'de 6saat sinterlenen şablon içermeyen ve %3 BT şablon içeren Quench edilmiş PMN-PZT seramiklerin 50kV/cm alan altında ölçülen unipolar gerinme - elektrik alan gafikleri.

Sonuç olarak hacimce %1, %3 ve %5 $BaTiO_3$ plakasal şablonlar içeren protatip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (PMN-PZT, C1) seramikler 1150°C'de 2, 6 ve 10 saat sinterlenmiş ve <001> kristalografik dokuya sahip seramikler elde edilmiştir. Optimum şablon oranı olarak hacimce %3 BT şablon içeren ve 6 saat süre ile sinterlenen seramikler seçilmiştir. Bundan sonraki aşamada hacimce %3 $BaTiO_3$ şablon içeren protatip olarak seçilen seramikler 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (PMN-PZT, C1) molce %1, %1.5, %2 MnO_2 katkılama yapılarak 1150°C'de 6 saat sinterlerleme işlemi yapılarak elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Tablo 4.12'de verilen taneleri rast gele yönlenmiş seramiklerin ve dokulu seramiklerin % Histerisiz ve d_{33}^* değerleri unipolar S-E eğrisinden Eşitlik 4.12 ve Eşitlik 4.13'deki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d_{33}^* = \frac{S_{max}}{E_{max}} \tag{4.12}$$

$$\% \, Histerisiz = \frac{\Delta S}{S_{max}} \cdot 100 \quad (4.13)$$

S_{max}: Maksimum elektrik alana (E_{max}) karşılık gelen maksimum gerinme değeri. ΔS: Uygulanan elektrik alanın %50'sine denk gelen gerinme açıklığı (ya da eğrideki maksimum açıklık).

Tablo 4.12: 1150°C'de 2 saat, 6 saat, 10 saat sinterlenmiş BT şablon parçacık içermeyen (C1R) ve %1, %3, %5 BT şablon içeren (C1V1,CV3,C1V5) PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) sermiklerinin % maksimum unipolar gerinim, d_{33}^{*}(pm/V=pC/N) ve % histerisiz değerleri.

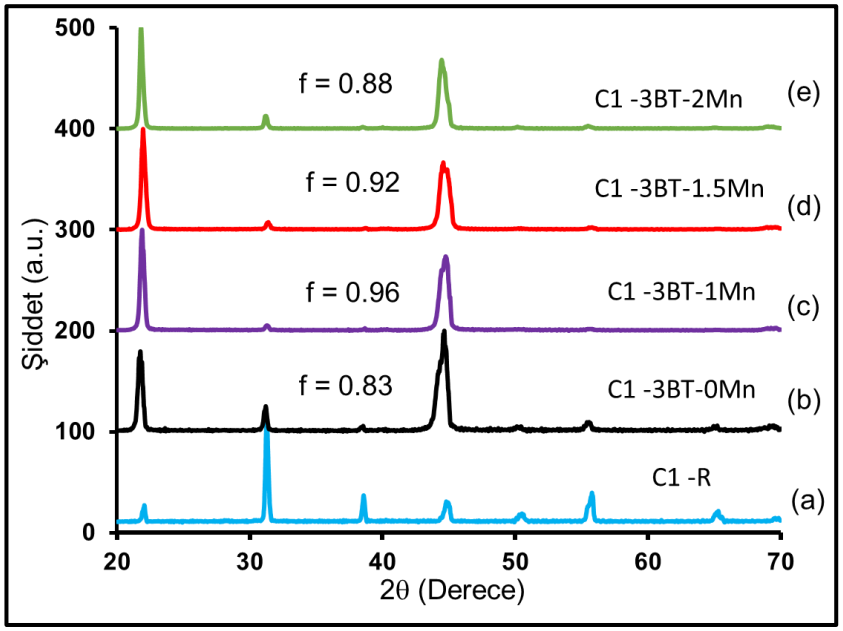
Kompozisyon İsmi	Sintrleme Zamanı	(% Hacim)$BaTiO_3$	%Histerisiz	% Smax	d_{33}^{*}(pm/V)
C1R	2h	*	6.15	0.13	260
C1V1	2h	1	12.08	0.24	480
C1V3	2h	3	6.47	0.28	556
C1V5	2h	5	6.27	0.35	702
C1R	6h	*	7.50	0.16	320
C1V1	6h	1	16.84	0.28	570
C1V3	**6h**	**3**	**8.72**	**0.34**	**688**
C1V5	6h	5	6.03	0.36	730
C1R	10	*	11.18	0.17	340
C1V1	10	1	10.14	0.28	572
C1V3	10	3	8.50	0.29	588
C1V5	10	5	10.07	0.30	596

4.4.2. MnO_2 Katkılı Dokulu PMN-PZT Piezoelektrik Seramiklerin Faz-Mikroyapı ve Elektronik Karakterizasyon Sonuçları

Bir önceki bölümde dokulu PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT -C1) seramiklerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu bölümde ise PMN-PZT seramiklere MnO_2 katkılama yapılarak tezin başlıca amaçlarından olan PMN-PZT seramiklerin hem sert hem yumuşak özellik göstermeleri sağlanacaktır. Hatırlanacağı gibi bölüm 4.3' de Şekil 4.20'de molce %1.5 MnO2 katkısının mekanik kalite faktörünü 550-600 civranı kadar çıkardığını piezoelektrik yük sabitinin ise pek fazla değişmeyerek ≈220 pC/N civarında olduğu belirtilmişti. Bir önceki bölümde (Bölüm 4.4.1) ise hacimce %1, %3 ve %5 BT şablon içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT

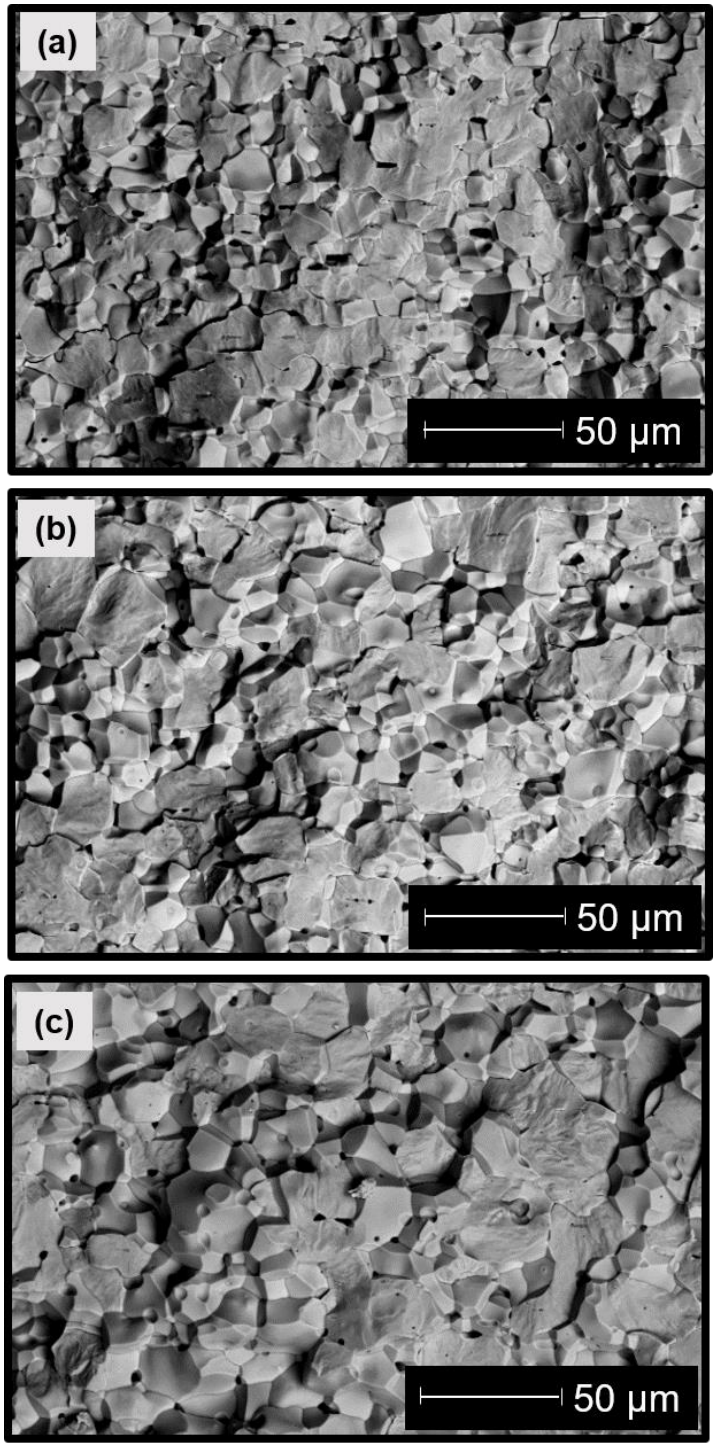
seramiklerin <001> kristalografik yönlenme ile piezoelektrik özelikleri (BT şablon içermeyen taneleri rast gele yönlenmiş seramiğe göre) ≈ 3 kat artırdığı belirtilmiştir. Bu bölümde ise iki çalışma birleştirilerek 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerin molce (%1, %1.5 ve %2) MnO_2 katkılamadan dolayı sert karakterde olması sağlanırken, hacimce %3 BT şablonlar ile <001> kristalografik dokulu (yumuşak karakterde - silinebilir) üstün özellikli (hem sert (yüksek mekanik kalite faktörü, düşük dilektrik kayıp), hem yumuşak (yüksek piezoelektrik yük katsayısı, yüksek dielektrik sabiti) özellikleri bir arada barındıran seramikler üretilmiştir.

Şekil 4.39'de 1150°C' de 6 saat sinterlenen taneleri rast gele yönlenmiş BT şablon ve MnO_2 içermeyen PMN-PZT (C1-R) seramiğinin ve %3 BT şablon ve farklı oranlarda MnO_2 katkı içeren dokulu PMN-PZT (%1 Mn (C1-3BT-1Mn), %1.5 (C1-3BT), %2 (C1-3BT-2Mn)) seramiklere ait X-ışını kırınım deseni verilmiştir. C1-R, seramiği pseudo kübik perovskite yapının tüm piklerini barındırırken %3 BT şablon içeren seramikler ise güçlü bir $<001>_c$ pseudo kübik yönlenme sergilemiştir. Seramiklere MnO_2 katkısının yönlenmeye etkisini X-ışınları kırınım deseninde ve Şekil 40'da verilen SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir. Molce %1 Mn katkılama yapıldığında doku oranı (f) etkili bir şekilde artarak % 96 olarak belirlenmiştir Şekil 4.40a'da verilen SEM görüntüsünden anlaşılacağı gibi şablonların yönlenme doğrultusu boyunca büyüyen taneler çok açık şekilde 'brick wall' şeklinde $<001>_c$ yönünde kristalografik olarak yönlenmiştir. MnO_2 miktarı arttıkça doku miktarı ve buna bağlı olarak da doku oranı azalmıştır. C1-3BT-1.5Mn (hacimce %3 BT ve molce %1.5 MnO_2 içeren) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerinde Lotgering faktör değeri 0.92 iken, C1-3BT-2Mn (hacimce %3 BT ve molce %2 MnO_2 içeren) seramiklerinde 0.88 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.39: 1150°C'de 6 saat sinterlenen BT şablon içeren ve içermeyen taneleri rast gele yönlenmiş PMN-PZT seramiğinin X-ışını kırınım deseni.

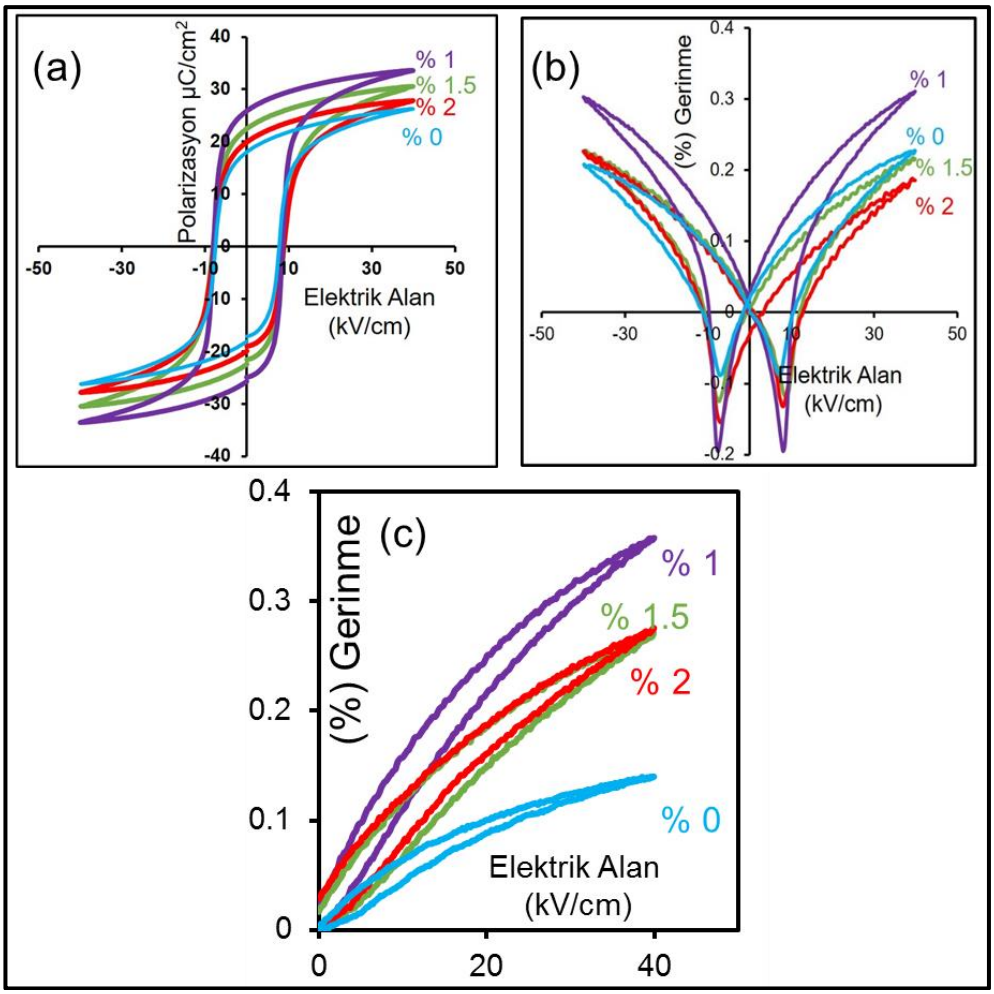
0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerde artan MnO_2 katkısının doku kalitesini bozduğu Şekil 4.40'de verilen SEM görüntüsünde de açık şekilde görülmektedir. Bununla beraber %2 MnO_2 katkılı seramiğin tane boyutunun büyüdüğü fakat doku miktarının azaldığı görülmektedir. Kurşunlu sistemlerde özellikle fazladan PbO içeren sistemlerde MnO_2 eklenmesinin tane büyümesini artırdığı bilinmektedir [Moon et al., 1993]. Hızlı tane büyümesi şablonlu tane büyümesi için faydalıdır. Sinterleme öncesi matriks tozuna MnO_2 katkılanmasının yapılması matriks tanenin tane büyümesi hızlandıracağından dolayı şablonlu tane büyümesi için itici güç azalır. Bu nedenle matriks tane büyürken şablonlu tane büyümesi daha az gerçekleşeceği belirtilmiştir [Poterala et al., 2011].



Şekil 4.40: 1150°C'de 6 saat sinterlenen, hacimce % 3 BT şablon ve molce a) %1, (C1-3BT-1Mn) b) %1.5, (C1-3BT-1.5Mn), c) (C1-3BT-2Mn) % 2 MnO_2 içeren PMN-PZT seramiklerin SEM görüntüleri.

<001> kristalografik yönlenmeye sahip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklere % molce eklenen MnO_2 katkısının ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerini incelemek için 1150°C'de 6 saat sinterlenen ≈ % 97 göreceli yoğunluğa sahip

seramiklerin 40Kv/cm alan altında bipolar polarizasyon (P-E), bipolar % gerinme %(S–E) ve unipolar gerinme % (S-E) elektrik alan histerisiz döngüleri Şekil 4.41'de verilmiştir. %1 MnO_2 içeren seramiklerin doku oranını doğrular şekilde (Lotgering factor = 0.96) her üç grafikte de yüksek özellik gösterdiği görülmektedir fakat düşük mekanik kalite faktörüne sahiptir (Tablo 4.13). Mangan miktarı arttıkça Mn iyonu alıcı (acceptor) iyon olarak davranış sergilemeye başladığından PMN-PZT seramikler üzerinde sert karakter etkisi artarken beklendiği gibi ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerde azalma görülmüştür (Tablo 4.14).



Şekil 4.41: Taneleri rast gele yönlenmiş ve farklı miktarlarda molce % MnO2 içeren dokulu ve dokusuz PMN-PZT seramiklere ait a) bipolar P-E, b) bipolar %S-E, c) unipolar %S-E histerisiz döngüleri.

Tablo 4.13'de hesaplanan mekanik kalite faktörü (Qm) ve düzlemsel elektromekanik eşleşme katsayısı (kp), radyal titreşim modu rezonans (f_r) anti rezonans frekans (f_a) pikleri kullanılarak 3. Bölümde verilen Eşitlik 3.1 ve 3.2'de

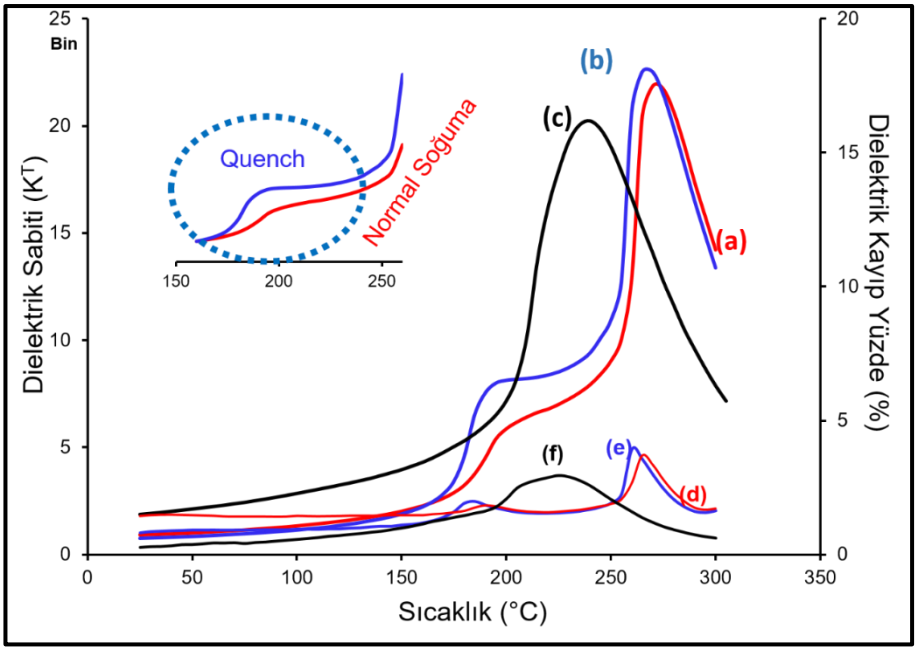
verilen eşitliğe göre çap/kalınlık oranı minimum 15 olan disk şeklindeki seramik numunelerden hesaplanmıştır. Tablo 4.13'da verilen kristalografik <001> yönlenmeye sahip molce %1,%1.5 ve %2 MnO_2 içeren seramiklerin % Histerisiz ve d_{33}^* değerleri 40kV/cm alan altında çizdirilen unipolar S-E eğrisinden Eşitlik 4.12 ve Eşitlik 4.13'deki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.13: Kristalografik <001> yönünde yönlendirilmiş %3 $BaTiO_3$ içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerin molce %1 ,%1.5 ve %2 katkı oranlarının ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri üzerinde etkisi. (d_{33}: berlincourt, d_{33}^*:yüksek alan unipolar %S-E eğrisinden hesaplanan).

% Molce Mn Katkılama	Q_m	k_p	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	Unipolar %S_{max} (40kV/cm)	% Histerisiz	K^T	% tan (1kHz)
1	315	0.86	710	895	0.35	9.0	1850	0.35
1.5	550	0.78	610	675	0.27	9.7	1320	0.30
2	500	0.72	510	670	0.27	7.5	1150	0.20

BT şablon ve MnO_2 katkılama içeremeyen taneleri rastgele yönlenmiş seramiklerin (saf PMN-PZT) ve BT şablon ve MnO_2 içeren kristalografik dokuya sahip 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp eğrileri şekil 4.42'de verilmiştir. Şekil 4.42a,d) saf PMN-PZT seramiğe (C1-0BT-0Mn, veya C1R (isimlendirmeye karar verip hepsinde aynı kısaltmayı kullanmam lazım), b,e) saf PMN-PZT seramiğin Quench edilmiş örneğine (C1-0BT-0Mn-Q), c,f) ise hacimce %3 şablon BT ve molce %1.5 MnO_2 katkı içeren dokulu seramiğe ait (C1-3BT-1.5Mn) sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleridir. C1-0-BT-0Mn ve C1-0-BT-0Mn-Q seramiğine ≈ 195°C ve ≈ 270°C'de açıkça görülebilen ait iki adet faz geçişi bulunmaktadır. ≈ 195°C'de ki ilk dielektrik anomali PMN-PZT seramiklere ait rhombohedral tetragonal faz geçiş sıcaklığında ($T_{R\rightarrow T}$) pikine ait, diğer pik ise (270°C) Cruie sıcaklığına (T_c) yani tetragonal kübik ($T_{T\rightarrow C}$) geçişine ait dielektrik eğridir. Dokulu C1-3BT-1.5Mn seramikde ise sadece bir adet faz geçişi bulunmaktadır bu diektrik eğri de 240°C'de dokulu seramiğin Curie sıcaklığıdır. Dokulu seramikte Curie sıcaklığının düşmesi BT şablonların (T_c ≈ 120°C) [Harwood et al., 1947] düşük Curie sıcaklığına sahip olması

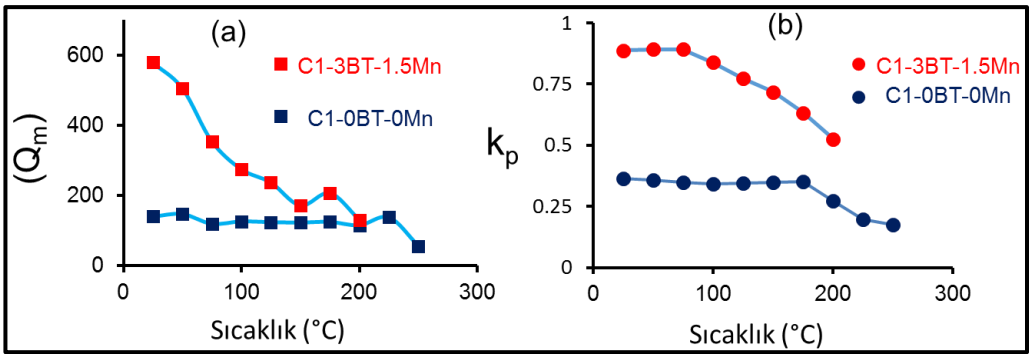
ve aynı zamanda BT şablonların PMN-PZT kompozisyonunu rhombohedral faz tarafına kaydırmasından dolayıdır [Yan et al., 2012]. Literatürde özellikle PMN-PT seramikler ile yapılan dokulu seramik çalışmalarında Curie sıcaklığının eklenen $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ şablon parçacıklar nedeniyle düşüş gösterdiği belirtilmiştir. Dokulu PMN-PT seramiğinde $SrTiO_3$ şablonların kullanılması PMN-PT seramiğinin de polarizasyon sıcaklığını 60°C'ye kadar düşürdüğü belirtilmiştir [Kwon et al., 2005], [Richter et al., 2008]. Bununla beraber bu çalışmada %3 BT şablonların BT şablon kullanılmayan (C1-0BT-0Mn veya C1R) seramiğine göre Curie sıcaklığında devasa bir düşüşün olmadığı hala çalışılabilir seviyede olduğu görülmektedir. Genelde çalışma sıcaklığı olarak Curie sıcaklığının yarısı dikkate alınır ki bu da dokulu seramikler için ≈120°C olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan dokulu seramiklerin maksimum sıcaklıkta dielektrik sabiti değerinin ve dielektrik kaybının azaldığı görülmektedir bunun nedeni dokulu seramiklerin molce %1.5 MnO_2 içerdiğinden seramikler sert karakter özelliği göstermektedir.



Şekil 4.42: 1150°C'de 6 saat sinterlenen C1 seramiklerinde dielektrik sabiti ve dielektrik kayıpların sıcaklığa bağlı değişimi. a) ve d) C1-0BT-0Mn, b) ve e) C1-0BT-0Mn-Quench, c) ve f) C1-3BT-1.5Mn %3 şablon ve %1.5 mol MnO_2.

Şekil 4.43'de $<001>_c$ dokulu taneleri rastgele dağılmış seramiklerin sıcaklığın değişmine göre Mekanik kalite faktörü (Q_m) ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayılarının değişimi incelenmiştir. Qm ve kp katsayıları seramiklerin radyal

empedans spektrumlarından her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanarak (Eşitlik 3.1 ve 3.2) eğriler çizilmiştir. Düşük (Q_m)'e sahip C1-0BT-0Mn (C1-R) seramiğinin mekanik kalite faktörü 225°C' ye kadar neredeyse sabit iken kristalografik dokuya sahip C1-3BT-1.5Mn seraminin mekanik kalite faktörü artan sıcaklıkla beraber düşmüştür. Şekil 4.44b'de ise artan sıcaklıkla beraber kararlı bir k_p değerine sahip olan C1-0BT-0Mn (C1-R) seramiği ≈185°C'de Rhombohedral-Tetragonal faz geçisi ile düşme eğilimine girmiştir. Diğer taraftan dokulu C1-3BT-1.5Mn seramiği ise yaklaşık 75°C'de k_p değerinin düştüğü görülmektedir. C1-3BT-1.5Mn seramiğinin dielektrik -sıcaklık grafiğinde herhangi bir faz geçiş sıcaklığının olmamasına rağmen k_p değerinin 75°C'de düşmeye başladığı görülmüştür. Literatürde PMN-PZT dokulu seramiklerde yapılan çizgisel EDS analizinde ≈ 1µm kalınlığa sahip BT şablonların ve saf PMN-PZT kompozisyonunun olmadığı, Ba^{2+} difüzyonu ile $(Pb,Ba)[(Mg_{1/3}Nb_{2/3}),Zr,Ti)]O_3$ oluşan perovskite kompozisyonun olduğu'un matris fazının olduğu ara yüzey bölgesi ("interface region")'nin Curie sıcaklığının derecesi Ba'un konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir [Yan et al., 2012]. Ara yüzey deki PMN, BMN, BZ gibi oluşan tüm bileşimlerin Curie sıcaklığı BT şablonlarının Curie sıcaklığından düşüktür. Bundan dolayı Şekil 4.43b'de görülen k_p değerinde 75°C'deki ani düşüşün sebebi BT şablonlardan difüze olarak ara bölgeye geçen Ba^+ iyonlarının bileşik oluşturan yapının ferroelektrik-paraelektrik geçiş sıcaklığının çok daha düşük olmasından dolayıdır [Munpakdee et al., 2006], [Cho et al., 2000], [Weber et al., 2001].



Şekil 4.43: Dokulu (C1-3BT-1.5Mn) ve dokusuz (C1-0BT-0Mn) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerinin a) mekanik kalite fakötünün (Q_m), b) düzlemesel elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p)' nın sıcaklığa göre değişimi.

Sonuç olarak PMN-PZT seramiğine uygun miktarda MnO2 katkılaması ve %3 BT şablonlar ile şablonlu tane büyütme yöntemiyle kristalografik $<001>_c$ yönünde

dokulu hem sert – hem yumuşak özellikleri birlikte barındıran üstün özellikli seramikler üretilmiştir. Üretilen seramiklerin Bölüm 4.1'den itibaren belirlenen bazı önemli özellikleri ticari PZT4 seramikleriyle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.14'de verilmiştir. Şablonsuz ve MnO_2 katkısız seramiklerin USM için istenen mekanik kalite faktörü ve piezoelektrik yük katsısı oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu PMN-PZT kompozisyonuna MnO_2 katkılama yapılarak seramiğin mekanik kalite faktörü artırılmıştır (Sert karakter). Prototip kompozisyonun elektromekanik özelliklerini artırmak için $BaTiO_3$ tek kristaller kullanılarak şablonlu tane büyütme yöntemi ile $<001>_c$ yönünde dokulu seramikler üretilmiştir. Bu sayede PMN-PZT seramiklerin piezoelektrik özellikleri artırılarak USM motor için kullanılacak seramikler üretilmiştir. Bir sonraki bölümde seramiklerin USM karakterizasyonuna geçmeden önce üretilen seramiklerin farklı titreşim hızlarında performans ölçümü yapılarak karakterize edilmiştir.

Tablo 4.14: Ticari PZT4, Dokulu (C1-3BT-1.5Mn) ve dokusuz (C1-0BT-0Mn), molce %1.5 MnO_2 içeren (C1-0BT-1.5Mn) 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramiklerinin mekanik kalite faktörünün (Q_m) ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p)'nın sıcaklığa göre değişimi.

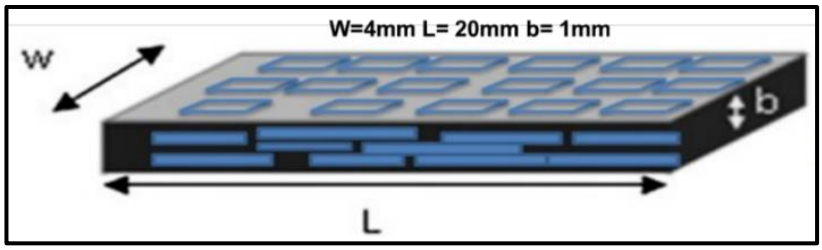
Kompozisyon ismi	Q_m	k_p	d_{33}(pC/N)	tan δ (%)	K^T	P_r(μC/cm^2) (30kV)
C1-0BT-0Mn	135	0.35	180	1.23	860	17
C1-0BT-1.5Mn	550	0.53	210	0.45	850	22
PZT4	600	0.62	360	0.5	1280	-
C1-3BT-1.5Mn	550	0.78	610	0.3	1320	22.5

4.5. <001> Kristalografik Dokuya Sahip Seramiklerin Yüksek Güç Karakterizasyon Sonuçları

Dokulu PMN-PZT seramiklerin yüksek güç karakterizasyonu TUBITAK 2214/A "Doktora sırası yurt dışı araştırma bursu" kapsamında A.B.D' nin Pennsylvania Devlet Üniversitesinde Prof. Kenji Uchino denetiminde ICAT (International Center for Actuators&Transducers) merkezinde yapılmıştır.

Yüksek güç piezoelektrik malzemeleri ultrasonik motor, transformatör, ve transduser uygulamalarında geniş bir alanda kullanılmaktadır. Seramiğin yüksek çıkış gücüne sahip olabilmesi için piezoelektrik malzemenin yüksek titreşim hızına (vibration velocity, v_0) sahip olması istenmektedir. Yüksek titreşim hızı malzemenin mekanik ve elektromekanik özellikleriye doğrudan ilişkilidir. Yüksek güç uygulamalarında piezoelektrik malzemelerin başarım ölçüsü (figure of merit), mekanik kalite faktörü (Q_m) ve elektromekanik bağlaşma katsayısını (k_{ij}) içermektedir. k_{ij}^2 malzemeye uygulanan mekanik gerileme/elektrik alana karşılık malzemede depolanan elektriksel/mekanik enerji ile orantılıdır. Q_m'in tersi ise piezoelektrik malzemenin yüksek titreşim altında yüksek ısı oluşumu ile ilgilidir. Bununla beraber k_{ij} ve Qm piezoelektrik malzemelerde birbirini tüketen büyüklüklerdir. Titreşim hızı ile (k_{ij} ve Qm) arasında ki ilişki aşağıda denklem (4.14.'de veilmiştir). v_0: titreşim hızı (m/s), E_i : ise sürücü elektrik alan, ρ: yoğunluk' dur [Lee et al., 2012]. Tezin özgün değerlerinden bir tanesi de yeni bir yaklaşım ile hem sert hem yumuşak özellik gösterecek şekilde tasarlanan ve üretilen piezoelektrik seramiğin cihaz yapımı öncesi yüksek güç karakterizasyonu ile özelliklerinin ortaya konmasıdır.

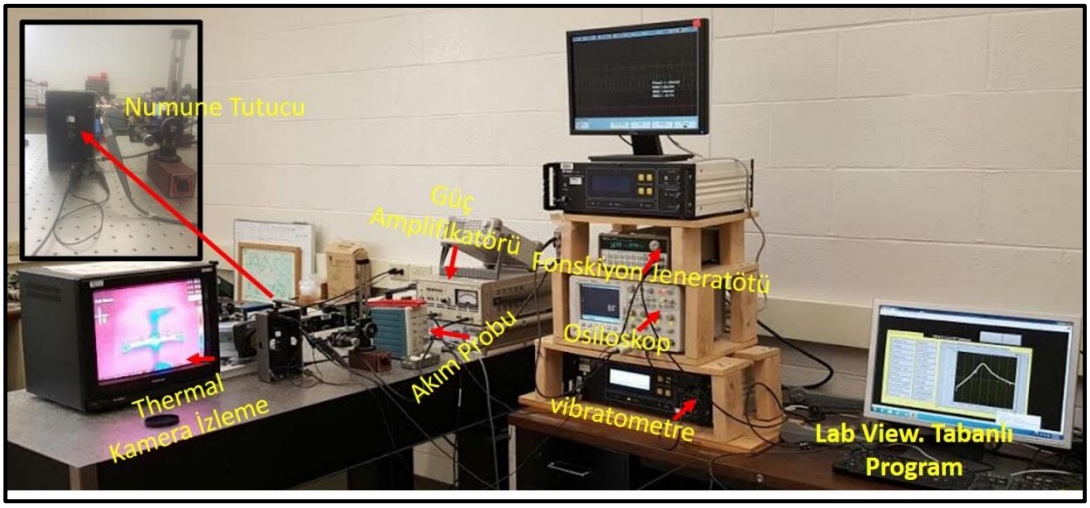
$$v_0 = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T}{\rho}}(k_{31} \cdot Q_m) \cdot E_i \tag{4.14}$$



Şekil 4.44: Yüksek güç karakterizasyonu yapılan k_{31} titreşim moduna sahip seramiklerinin seramiklerin boyutları.

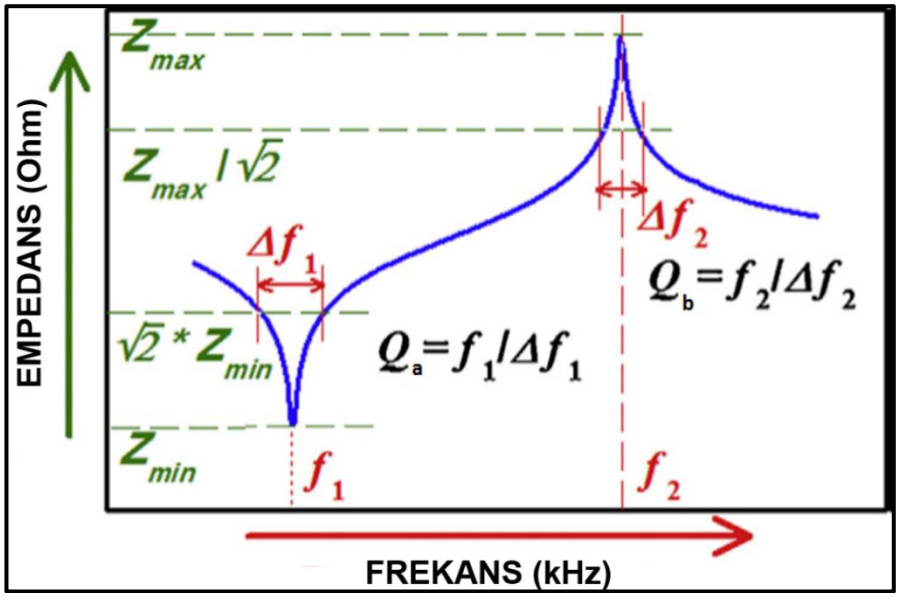
ICAT merkezinde dokulu ve taneleri rastgele yönlenmiş 20mmx4mmx1mm boyutlarında k31 titreşim moduna sahip seramiklerin (Şekil 4.44) yüksek güç karakterizasyonu için Şekil 4.45 verilen yeni ve güncel "Yüksek Güç Karakterizasyon Sistemi (High Power Characterization System, HiPoCS) kullanılarak sabit titreşim hızı (constant vibration velocity method - RMS) altında seramiklerin

karakterizasyonları yapılmıştır [Lee et al., 2012] (Deney düzeneği Deneysel Bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır).



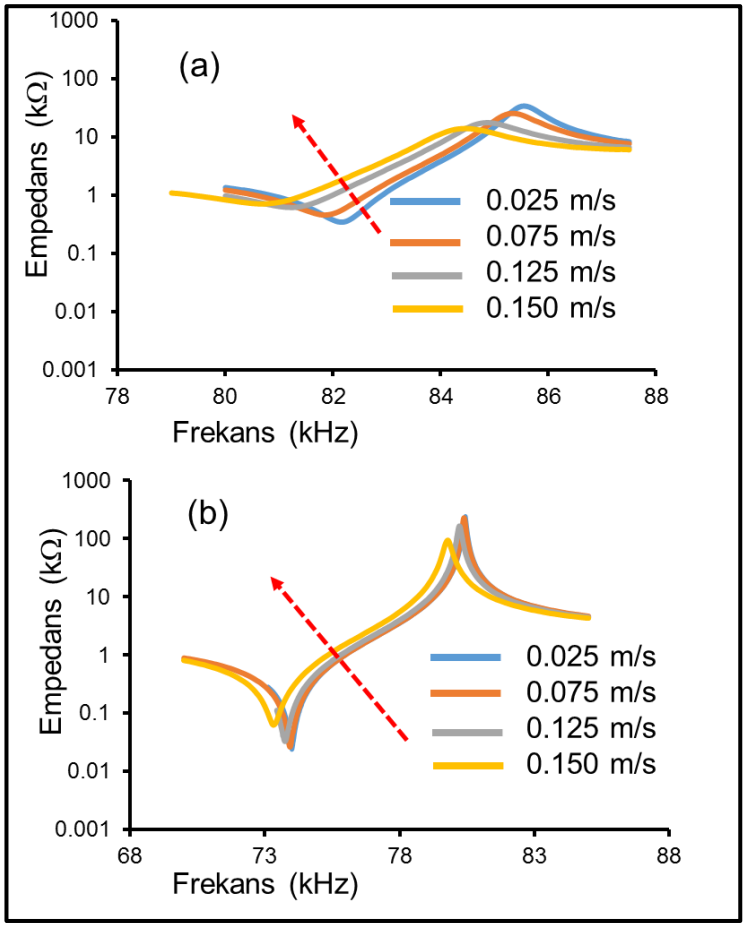
Şekil 4.45: HiPoCS' sisteminin ölçüm alındığı sırada çekilmiş görüntüsü.

Bölüm 4.1 - 4.2 ve 4.4'de mekanik kalite faktörü (Q_m) Denklem 4.3' de ki IEEE standartlarındaki formüle göre hesaplanmıştır. IEEE standartında Qm hesaplanırken Empedans spektrumunda rezonans ve anti-rezonan pik genişlikleri eşit olarak kabul edilir fakat gerçekte rezonans ve anti-rezonans pik genişlikleri birbirinden farklıdır. Mekanik kalite faktörü Butterworth Van Dyke eşdeğer devresinden Empedans spektrumunda 3dB metodu ile Şekil 4.46 gösterildiği gibi hesaplanabilir. Burada IEEE ölçümünden farklı olarak empedans spektrumunun rezonans ve anti-rezoanans piklerinden Q_a ve Q_b olmak üzere iki ayrı mekanik kalite fakötörü hesaplanır. İlk olarak Zmin değerine karşılık gelen rezonans frekansı bulunur (f1). Δf1 ise Zmin değerinin 3dB altına (yani Zmin*$\sqrt{2}$) karşılık gelen sağı ve solundaki frekansların farkı dır. Rezonans frekansından hesaplanan Qa değeri ise f1/Δf1 dir (bazı makalelerde Qm diye adlandırılır). Qb ise yine aynı şekilde bu defa Zmak değerinin 3dB yukarısındaki frekans değerlerinin farkı bulunarak hesaplanır [Uchino et al., 2011], [Liu et al., 2015b]. Yüksek güç karakterizasyonu sonuçu aşağıda verilen grafiklerde Qa değeri verilmişdir. Q_b değeri ise dokulu seramiklerin kayıp mekanizmaları kısmında verilecektir.



Şekil 4.46: Butterworth Van Dyke eşdeğer devresinden türetilen 3dB methoduna göre Rezonans/Anti rezonans frekanslarından hesaplanan Qa ve Qb değerleri.

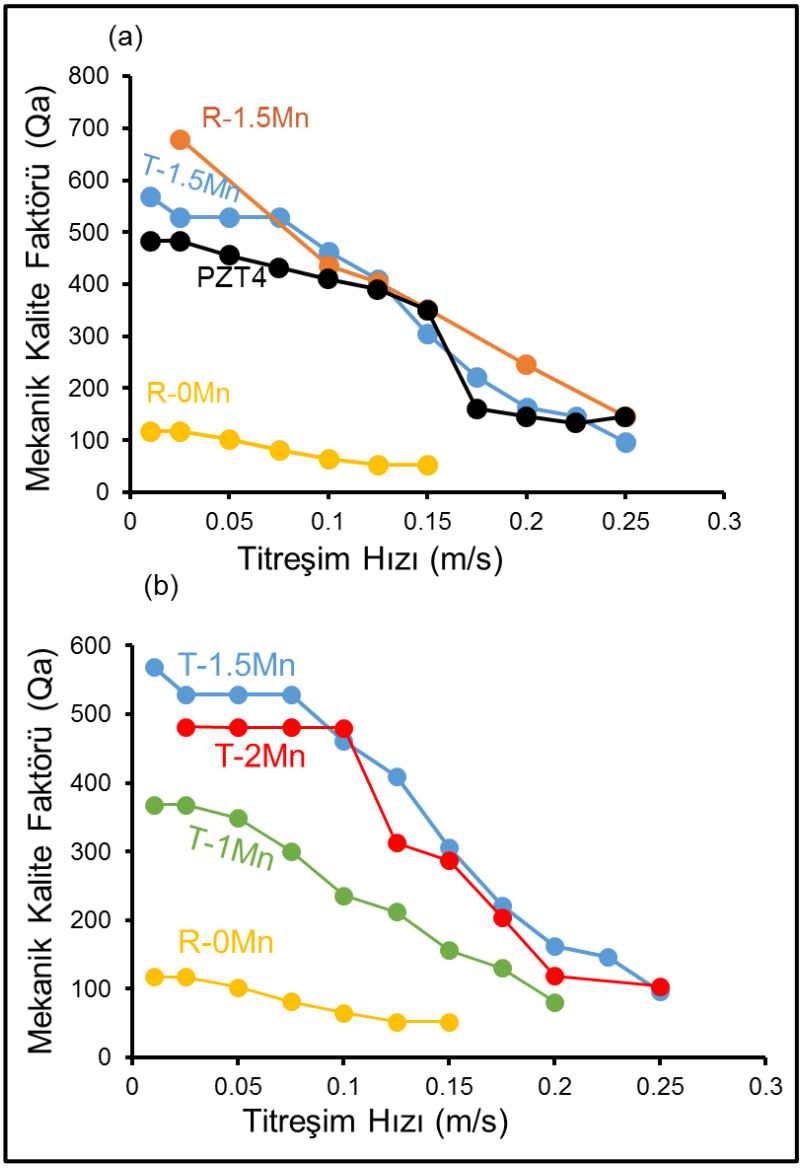
k_{31} titreşim moduna ait PMN-PZT esaslı seramiklerin yüksek güç karakterizasyonuda sürekli ve ölçüm esnasında sabit titreşim hızlarında (continous constant vibration velocity) ölçüm alınarak tüm seramiklerin empedans-rezonans spektrumları çıkarılmıştır. Titreşim hızı (vibration velocity) genelde her bir ölçümde bir öncekinden 0.050 m/s arttırılarak (0.025 m/s, 0.075 m/s, 0.125 m/s, 0.175 m/s, 0.225 m/s, 0.275 m/s ve 0.300 m/s) ölçüm alınmıştır. Şekil 4.47a'da R-0Mn (C1-0BT-0Mn) dokusuz ve b)'de ise T-1.5Mn (C1-3BT-1.5Mn) dokulu mikroyapıya sahip seramiklerinin farklı titreşim hızlarında alınan Empedans-Frekans spektrumları verilmiştir. R-0Mn seramiğinde çok düşük titreşim hızında bile rezonans ve anti rezonans frekansı değişirken %1.5Mn katkılı dokulu T-1.5Mn seramiği neredeyse 0.125m/s titreşim hızında bile rezonans anti rezonan değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Titreşim hızı 0.15 mm/s olduğunda R-0Mn seramiğinin empedans frekans spektrumu çok zayıflarken T-1.5Mn seramiğinde rezonans, anti rezonans frekansına ait faz kaymasının daha bariz olduğu görünmektedir. Bu seramiklere verilen voltaj ile titreşim hızı arttıkça seramiklerin empedans spektrumunda elektriksel olarak yumuşamaya başladıkları anlaşılmaktadır, çünkü sola doğru kayan ve basıklaşan piklerden hesaplanan mekanik kalite faktörü oldukça azalacaktır (Şekil 4.47) kayıplar ise artacaktır [Gurdal et al., 2013].



Şekil 4.47: k_{31} titreşim moduna ait PMN-PZT esaslı seramiklerin farklı titreşim hızlarında empedans-frekans spektrumu a) R-0Mn (C1-0BT-0Mn) b) T-1.5Mn (C1-3BT-1.5Mn).

Şekil 4.48'de PMN-PZT ve PZT4 seramiklerine mekanik kalite faktörünün (Qa) titreşim hızna göre değişimi verilmiştir. Karşılaştırmanın daha net yapılabilmesi için Şekil 4.48a'da dokulu ve dokusuz PMN-PZT ve PZT4 seramiklerine ait b)'de ise farklı MnO_2 içeren dokulu seramikler ile MnO_2 içermeyen dokusuz seramiğin titreşim hızına göre mekanik kalite faktörünün değişim sonuçları verilmiştir. Seramiklerin mekanik kalite fakörleri Şekil 4.47'de ki gibi titreşim hızının değişimine göre her bir titreşim hızında ölçülen empedans – frekans spektrumundan hesaplanmıştır. Mekanik kalite faktörü en yüksek olan R-1.5Mn (C1-0BT-1.5Mn) seramiği titreşim hıznın artmasıyla birlikte mekanik kalite fakötörünün de hızla azaldığı belirlenmiştir. Fakat %1.5 MnO_2 içeren dokulu T-1.5Mn (C1-3BT-1.5Mn) seramiğin 0.075 m/s de ve % 2 Mn içeren T-2Mn (C1-3BT-2Mn) seramiğin 0.125 m/s de bile mekanik kalite faktörlerinin değişmediği görülmektedir (Şekil 4.48b). Titreşim hızı daha da artırıldığında ise seramiklerin ısısının arttığından MnO2 katkılı dokulu seramiklerin

mekanik kalite faktörü düşmüştür [Lee et al., 2012]. Ticari PZT4 (sunny tech. Taiwan) seramiğinin ise 0.05 m/s ‘den hemen sonra düşüş tirendine girdiği görülmektedir. MnO_2 katkısız ve taneleri rast gele yönlenmiş (R-0Mn (C1-0BT-0Mn) seramiğin ise hali hazırda düşük olan mekanik kalite faktörü çok küçük titreşim hızında bile beklendiği gibi mekanik kalite faktörü düşmüş ve 0.15 m/s titreşim hızında sıcaklığı artarak seramik kırılmıştır (Thermal kamerandan gördüğüm kadarıyla kırılmadan hemen önce 80°C ye kadar ısınmıştı). %1 MnO_2 katkı içeren dokulu (T-1Mn (C1-3BT-1Mn) seramik daha soft karakterde olduğu için mekanik kalite faktörü titreşim hızının artmasından daha fazla etkilendiği görülmüştür. İçeriğinden Mn katkısı olmasına rağmen artan titreşim hızıyla beraber ısınma dan dolayı mekanik kalite fakötürüde düşme eğilimine girmiştir. Grafiklerden anlaşıldığı gibi MnO_2 katkısı ile %1.5Mn ve %2Mn katkılı dokulu seramiklerin sert karakter özelliklerinde ticari PZT4 tozuyla yarışabilecek yumuşak karakterde ise daha üstün özellik (bknz Tablo 4.15) gösterdiği için cihaz uygulamasında dokulu seramiklerin performans artışına katkı yapacağı söylenebilir [Hejazi et al., 2014].

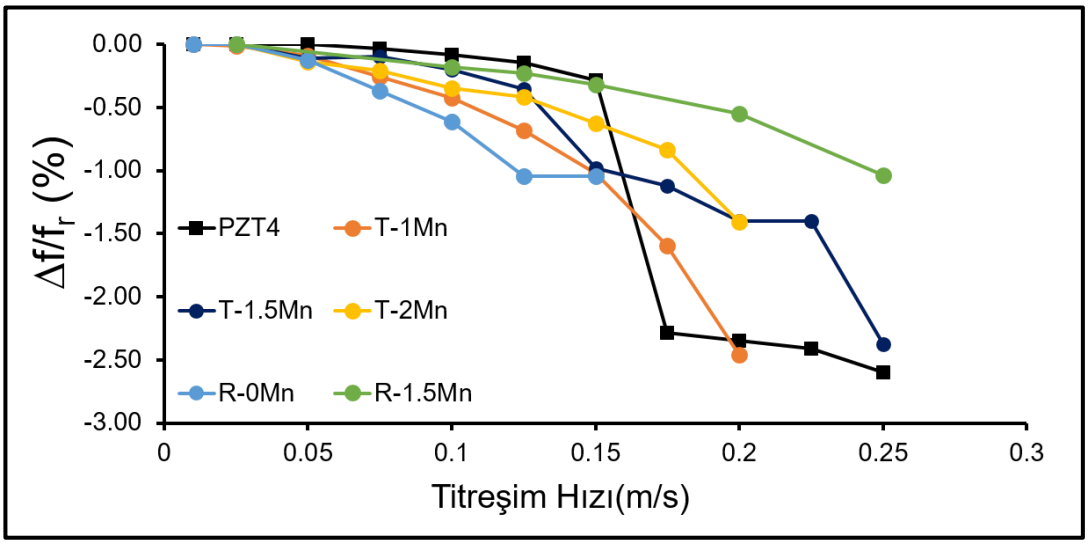


Şekil 4.48: Piezoelektrik seramiklerin sahip olduğu mekanik kaite faktörlerinin titreşim hızına göre değişimi. a) Dokulu PMN-PZT ve ticari PZT4, b) dokulu ve dokusuz PMN-PZT karşılaştırılması.

Şekil 4.49'da MnO_2 katkılı ve katkısız dokulu/dokusuz PMN-PZT esaslı seramiklerin ve PZT4 seramiğinin farklı titreşim hızlarına göre rezonans frekansının değişimini vermektedir. Titreşim hıznın artmasıyla birlikte tüm seramiklerin rezonan frekansları düşmüştür. Rezonans frekanslarının düşmesinin sebebi yüksek elektrik alan altında (veya yüksek voltaj altında) doman duvarlarının ve histerisiz etkinin oluşumuyla enerji kaybından ve ısı açığa çıkması sonucu yumuşama olayından dolayıdır (softening phenomenon) [Gaoa et al., 2007], [Uchino et al., 2006], Benzer durumlar kurşunlu ve kurşunsuz seramiklerde de görülmüştür [Nagata et al., 2010], [Gurdal et al., 2011]. Şekil 4.50'de ki pik kaymasının PZT4 ve MnO_2 katkılı

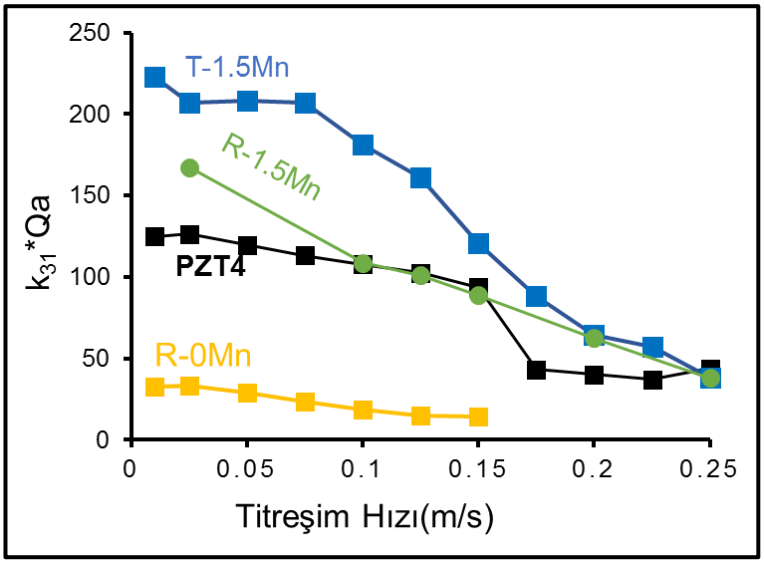
seramiklerde daha az, MnO_2 katkısız R-0Mn seramiğinde ise en fazla gerçekleştiği görülmektedir.

MnO_2 katkısı PMN-PZT esaslı piezoelektrik seramikte domain stabilizasyonu (hardening effect) yaratarak yapının sert karaktere bürünmesine neden olmuş ve böylece sürme performansını artırmıştır (high drive performance) [Liu et al., 2015b].



Şekil 4.49: PMN-PZT ve ticari PZT seramiklerinin artan titreşim hızı ile rezonans frekansının kayması.

Şekil 4.50'de <001> yönünde kristalografik olarak yönlenmiş T-1.5Mn (C1-3BT-1.5Mn), % 1.5Mn katkılı şablonsuz R-1.5Mn (C1-0BT-3Mn), BT şablon ve MnO_2 içermeyen R-0Mn (C1-0BT-0Mn) ve ticari PZT4 seramiğinin başarım ölçüsünün titreşim hızına göre değişim grafikleri verilmiştir. Prototip olarak seçilen ve USM uygulamasında kullanılacak olan T-1.5Mn(C1-3BT-1.5Mn) seramiği en yüksek başarım ölçüsüne sahipken mekanik kalite faktörü en yüksek olan R-1.5Mn seramiğinin başarım ölçüsü PZT4'ün de üzerinde dir. Taneleri rastgele yönlenmiş ve mangan katskısı içermeyen R-0Mn seramiği ise en düşük başarım katsayısına sahiptir. Burada en dikkat çekici sonuçlardan biri R-0Mn seramiğinde diğer bölümlerde sonuçları verildiği gibi, MnO_2 katkılama ve kristalografik $<001>_c$ yönünde doku oluşumu sebebiyle düşük titreşim hızında yaklaşık 5 kat performans artışı gözlenmiş olmasıdır.



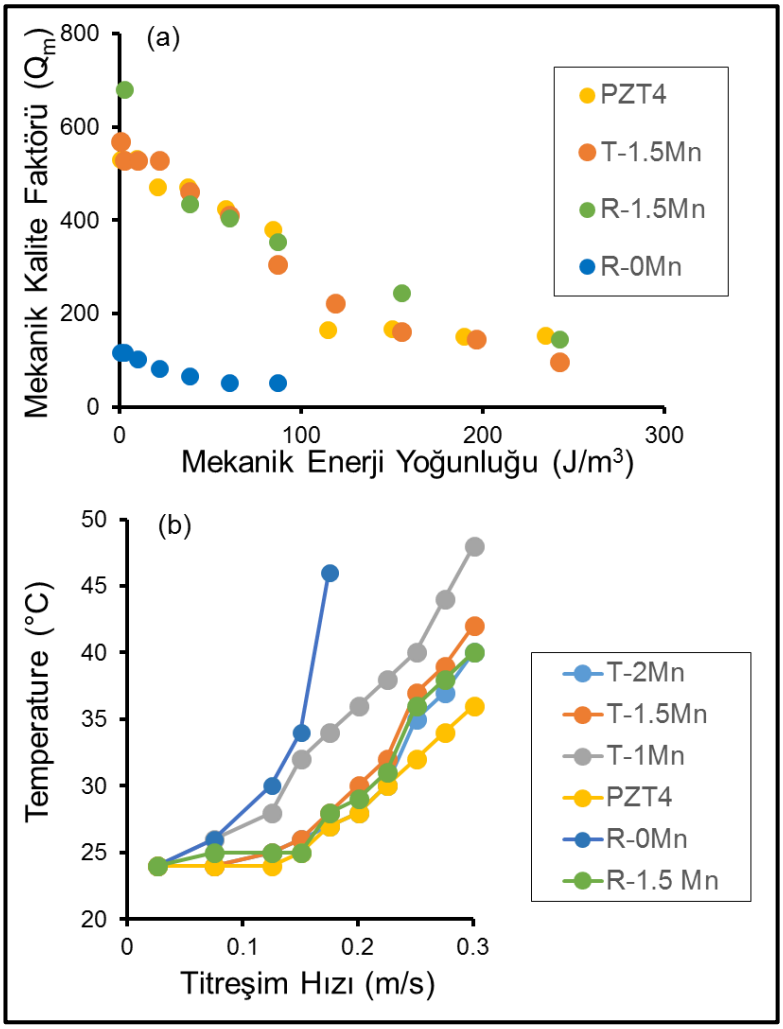
Şekil 4.50: Seçilmiş bazı seramiklerin başarım ölçüsünün (Figure of merit) FOM farklı titreşim hızlarına göre değişimi.

Genellikle yumuşak piezoelektrik malzemeler sert malzemelere göre barındırdığı özellikleri daha önce kaybederler o nedenle sert malzemele yüksek güç uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 4.51a' da Mekanik kalite faktörünün seramiklerin mekanik enerji yoğunluğuna göre değişimin grafiği verilmiştir. Genenllikle farklı piezoelektrik malzemeleri titreşim hızlarının fonksiyonuna göre karşılaştırılırken kullanılan bu büyüklük dokulu ve dokusuz seramiklerin ticari PZT4 ile karşılaştırılması için verilmiştir. k_{31} tipi dikdörtgensel plakanın mekanik enerji yoğunluğu, yoğunluğunun (ρ) ve titreşim hızının karesinn (v_0^2) çarpımına eşittir ve Eşitlik 4.15'de verilmiştir. Mekanik enerji yoğunluğu seramiğin yoğunluğu ve titreşim hızı ile doğrudan ilgilidir [Takahashi et al., 1994].

$$U_{m,k31} = \frac{1}{2}\rho v_0^2 \tag{4.15}$$

Seramiklerin domain duvar hareketleri kararlı olmadığından ve nispeten düşük zorlayıcı alana sahip olduklarından dolayı düşük mekanik enerji yoğunluğunda dahi mekanik kalite fakötörleri hızla düşmüştür. Buna benzer davranış yüksek mekanik kalite faktörüne sahip APC PZT841 ($Q_m \approx 1200$) seramiğinde de gözlemlenmiştir [Gurdal, 2014]. Yukarıda bahsedildiği gibi titreşim hızı arttıkça malzemenin ısı açığa çıkarıp yaymasından dolayı (heat genaration and dissipation) sert karakter özellikleri düşmüştür. Seramik malzemelerin sıcaklığı Şekil 4.45'da verilen deney düzeneğindeki

termal kamera ile ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Şekil 4.51b)'de verilmiştir. En fazla sıcaklık artışı MnO_2 katkısı olmayan PMN-PZT seramiğinde (R-0Mn) gerçekleşirken MnO_2 katkılı seramikler titreşim hızının artmasına bağlı olarak sıcaklık artışına daha dirençli bir davranış göstermişlerdir [Hejazi et al., 2014].



Şekil 4.51: PMN-PZT ve PZT4 seramiklerinin a) değişen titreşim hızlarına göre sıcaklık ölçümü, b) Mekanik kalite faktörünün mekanik enerji yoğunluğuna göre değişimi.

4.6. Ultrasonik Motor Tasarımlarının ve Sürme İşlemlerine İlişkin Sonuçları

Bu çalışmada tezin en temel amaçlarından biri olan dokulu seramiklerin ultrasonik motor uygulamaları (USM) da yapılmıştır. Bölüm 2'de verilen literatür taramasında bahsedildiği gibi hem dönme hem de lineer harekete sahip USM

tasarımları üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak Mashimo ve Toyoma tarafından (2010) tasarlanan 14 mm boyutlara sahip kübik prizma geometrisinde dönme ve doğrusal harekete sahip (“rotary-linear ultrasonic motor - Bölüm 2) motorun çalışma prensibi incelenmiştir. Söz konusu çalışmada motorun dönme ve doğrusal harekete sahip olabilmesi için 8 adet piezoelektrik plaka kullanılmış motora doğrusal ve dönme hareketini verebilmek için iki farklı sürme işlemi uygulamıştır [Mashimo and Toyama, 2009]. Motorun yapısı oldukça basit olmasına rağmen doğrusal ve dönme hareketi elde etmek için kullanılan 8 adet piezoelektrik seramik plakanın bağlanış şekli birbirinden farklıdır. Bununla beraber aynı anda iki adet sinüs dalga kaynağına (fonksiyon jeneratörü) ve bu kaynaklardan alınan dalganın voltajının yükseltilmesi için iki adet de voltaj yükselticiye (amplifier) ihtiyaç vardır. Motorun çalışma prensibi açıklanacak olursa; stator’ un 4 tarafına Z- ekseninde saat yönünde A’dan D’ye, Z- ekseninin pozitif yönünde olan plakalara “p”, negatif yönünde olan plakalara ise “n” ismi verilmiştir (Bknz Şekil 4.53). AC voltaj uygulanan 8 adet piezoelektrik seramik Z eksenin pozitif tarafında “E_{Ap}”, “E_{Bp}”, “E_{Cp}”, “E_{Dp}”, Z ekseninin negatif yönünde ise “E_{An}”, “E_{Bn}”, “E_{Cn}”, “E_{Dn}” olarak isimlendirilmiştir (Şekil 4.52). Dönme ve lineer hareket için ayrı ayrı bağlantılar ile sürme işlemleri yapılmıştır [Mashimo and Toyama, 2009]. Motora dönme hareketi verebilmek için $\pi/2$ faz farkına sahip da 4 ayrı AC voltaj uygulanmıştır;

$$E_{Ap} = E_{An} = Asin(2\pi f_r t) \tag{4.16}$$

$$E_{Bp} = E_{Bn} = Asin(2\pi f_r t + \pi/2) \tag{4.17}$$

$$E_{Cp} = E_{Cn} = Asin(2\pi f_r t + \pi) \tag{4.18}$$

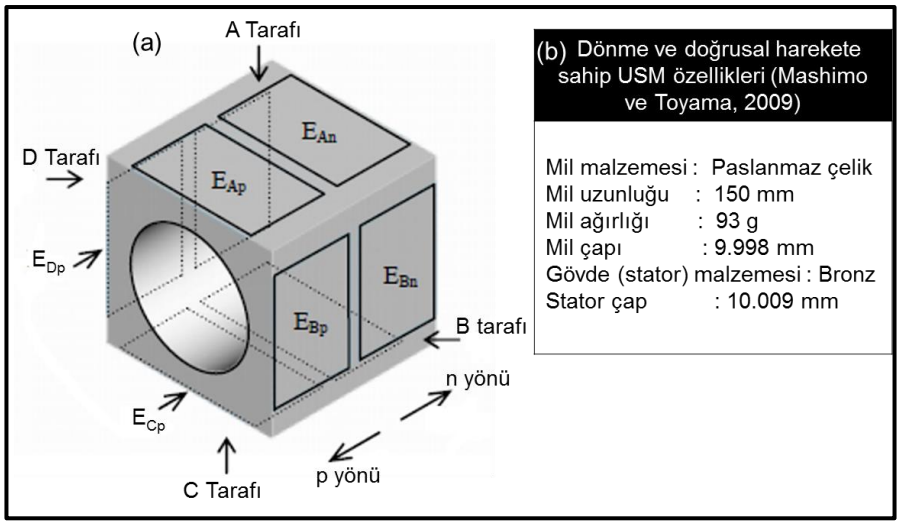
$$E_{Dp} = E_{Dn} = Asin(2\pi f_r t + 3\pi/2) \tag{4.20}$$

Verilen eşitliklerde A uygulanan voltajın genliği, f_r ise frekansı dır. Doğrusal (-ötelenme – translation) hareketi için ise farklı bağlantı kullanılarak pozitif yönde ki piezoelektrik seramikler ile negatif yöndeki seramiklere 90°’lik faz farkı ile iki adet AC voltaj uygulanmıştır. Uygulanan voltajlar aşağıda ki eşitlikler de verilmiştir;

$$E_{Ap} = E_{Bp} = E_{Cp} = E_{Dp} = Asin(2\pi f_t t) \tag{4.21}$$

$$E_{An} = E_{Bn} = E_{Cn} = E_{Dn} = Asin(2\pi f_t t + {}^{\pi}/_{2}) \tag{4.22}$$

Eşitlik 4.21 ve 4.22'de A uygulanan voltajın genliği, f_t ise ötelenme hareketinin doğal frekansıdır. Deneyde uygulanan A voltaj $42V_{rms}$ olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.52: Mashimo ve Toyoma tarafından (2010) tasarlanan 14 mm boyutlara sahip kübik prizma geometrisinde dönel ve doğrusal harekete sahip motorun tasarımı ve kullanılan malzemelerin tablosu.

Motor çok basit geometride olmasına rağmen sürme işlemi daha karmaşık dır. Bu çalışmada dokulu seramiklerin USM uygulaması yapılacağı için USM de kullanılacak seramik sayısının azaltılması önemli bir öncelikdir. Bu aynı zamanda tez çalışmasının bir çıktısı olarak ileride ticari bir uygulamaya dönüştüğünde maliyet açısından da önem arz etmektedir. Bu nedenle dokulu seramiklerin USM uygulaması yapılırken dönme ve doğrusal harekete sahip basit yapısının yanında sürme işleminde basit olacağı daha seramik kullanımına uygun tasarımlar üzerinde çalışılmıştır.

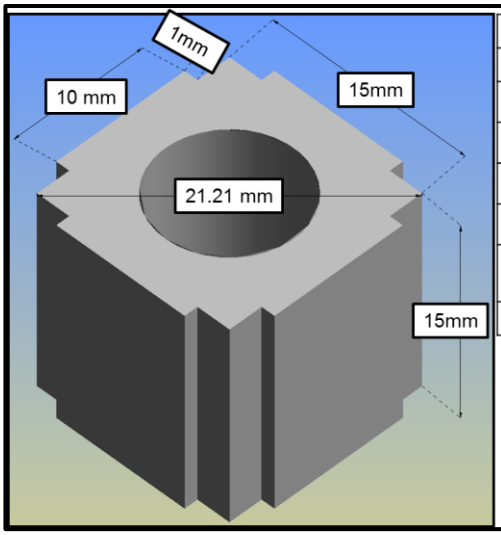
İlk tasarım Mashimo ve Toyoma (2010) tarafından tasarlanan yukarıda anlatılan motorun aynı gövde geometrisi kullanılarak fakat 8 adet piezoelektrik seramik yerine 4 adet piezoelektrik seramik kullanılan tasarım geliştirilmeye çalışılmıştır. Daha sonra ise altıgen prizma gövdesine sahip 6 adet piezoelektrik seramik malzemenin kullanılacağı tasarım bu çalışma da özgün olarak tasarlanmıştır. Tasarımın amacı üstün özellikli seramikler kullanılarak literatür deki benzer

tasarımlara göre daha basit sürme koşullarına sahip ve daha az seramik kullanarak dönme ve doğrusal hareket kabiliyetinde olan bir USM motor tasarlamaktır.

Bunun için ATILA sonlu elemanlar analiz programı ile prototip cihazların yapılmadan önce seramiklerin polarizasyon yönlerine ve seramiklere uygulanan farklı AC voltaja göre empedans-frekans spektrumundaki değişikliklerin incelenmesi buna bağlı olarak seramiklerin hangi frekans da hangi harekete (dönme ve ya doğrusal) sahip olduklarını belirlemek için yapılmıştır. Farklı bir deyişle USM'lerin hangi frekansta hangi hareket moduna sahip olduklarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Sonlu elemanlar analiz programında program içinde bulunan PZT4 seramiğinin piezoelektrik özellikleri kullanılmış ve daha sonra motor yapımına geçilmiştir. Tasarımları aşağıda verilen kübik ve altıgen motorlardan 3 er adet taneleri rast gele yönlenmiş, dokulu PMN-PZT ve PZT4 seramiklere ait motorlar yapılmıştır.

4.6.1. Kübik Geometrili Motorun Sonlu Elemanlar Analiz (SEA) Sonuçları

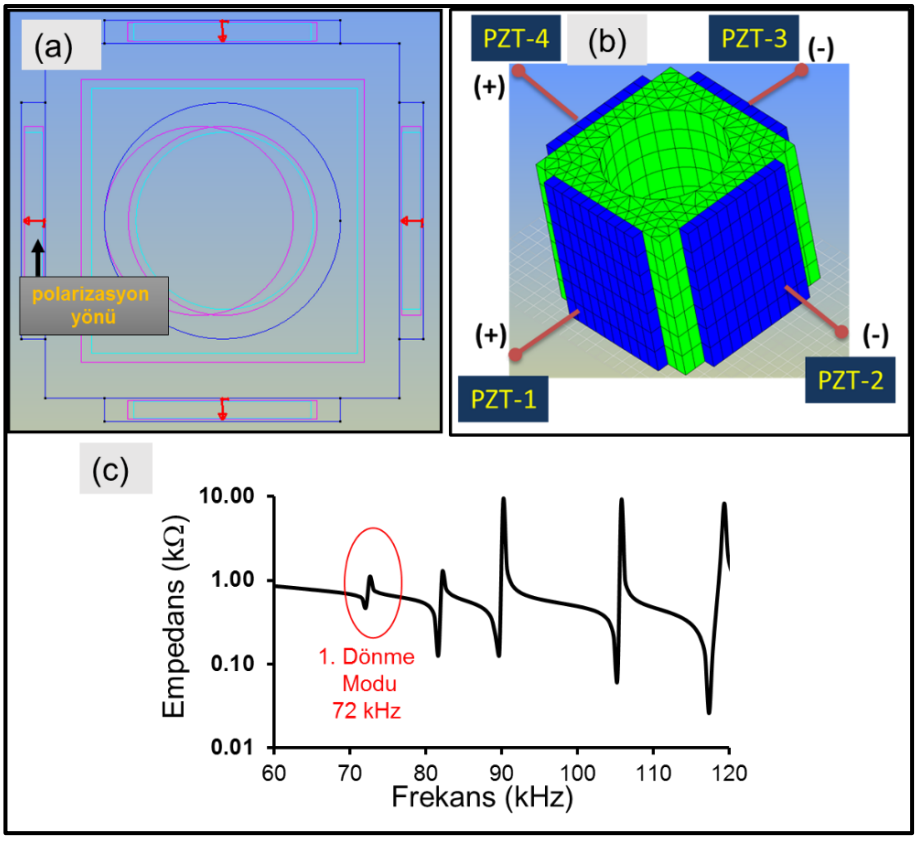
Yukarıda anlatıldığı gibi USM uygulamasına ilk olarak Şekil 4.53'de 4 adet piezoelektrik seramiğin bulunduğu stator ve seramiklerin boyutları verilen kübik geometrili stator seçilerek başlanmıştır.



4 Adet Seramik İçeren Kübik Geometrili USM Özellikleri		
Özellikler	Stator	Seramik
Malzeme Cinsi	Pirinç	PZT4
Elastik Modülüs (GPa)	92	78
Density (g/cm^3)	8.2	7.5
Poisson oranı	0.33	0.31
Boyutlar(mm) (YükseklikxEnxKalınlık)	15x15x15	15x10x1
Delik Çapı (mm)	10	-

Şekil 4.53: 4 adet PZT4 piezoelektrik seramik kullanılan kübik geometrili statörün ve üzerine yapıştırılacak piezoelektrik seramiklerin çizimi ve özelliklerini gösteren tablo.

Şekil 4.53'de 4 adet PZT4 plakanın kullanılmasıyla oluşturulan kübik geometrili USM motor tasarımına ilişkin çalışma verilmiştir. Seramiklerin polarizasyon yönleri Şekil 4.53a' da gösterildiği gibi iki ardışık seramiğin polarizasyon yönleri aynı olacak şekilde seçilmiş dizaynedilmiştir daha açık anlaşılabilmesi için Şekil 4.54b'de verilmiştir. AC voltaj genliği ise $\pi/2$ faz farkı ile uygulanmıştır. ATILA ile sürme işlemi yapıldığında motorun empedans-frekans grafiğinden 72 kHz 'de dönme hareketi moduna sahip olduğu diğer piklerin ise bu pikin harmonikleri ve farklı titreşim modlarına ait olduğu bildirilmiştir. [Mashimo, 2014]. Bununla beraber Şekil 4.54c'de verilen Empedans-Frekans eğrisinde çıkan 72 kHz'deki ilk pik hareketli dalga (travelling wave) moduna ait pik dir.



Şekil 4.54: ATILA sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan Kübik geometrili PZT4 Seramiğinden yapılan USM motor. a) stator gövdesi, b) polarize yönleri şekil üstünde gösterilmiştir, c) empedans – frekans grafiği.

Dış yüzeyleri birbirine göre zıt yönde kutuplanan (pozitif yönde) PZT1 ve (negatif) PZT3 piezoelektrik seramiğine yeteri kadar AC voltaj (V1) uygulandığında PZT1 seramiği daralırken, PZT3 seramiği ise genişler (veya PZT1 seramiği

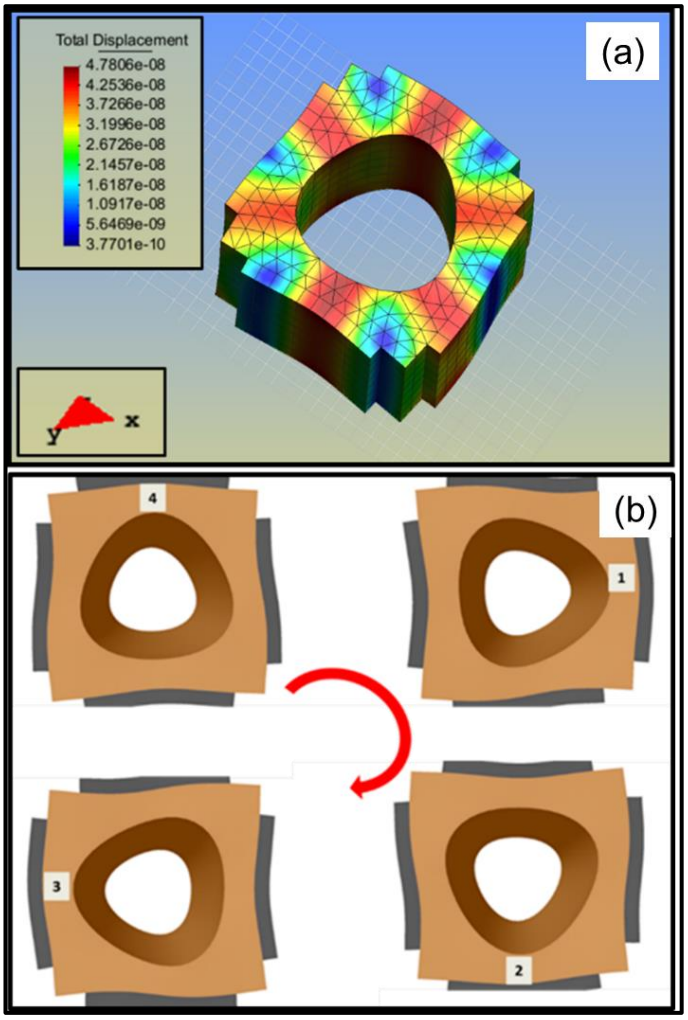
genişlerken, PZT3 seramiği daralır). Bu şekilde tekrar eden hareket şekli stator'e 3'lü dalga hareket modu (three-wave mode) verir (Şekil 4.55a). Diğer taraftan dış yüzeyi birbirine zıt kutuplu PZT2 ve PZT4 seramikleri de $\pi/2$ faz farklı ile uygulanan AC voltaj (V2) ile birlikte ikinci 3'lü dalga hareket modu (three-wave mode) na sahip olur. Bu şekilde tasarlanan USM'nin sürme işlemi uygulandığında stator hareketli dalga (travelling wave) üretir.

Nitekim FEM analizinden elde edilen ve şekil değişiminin zamana bağlı olarak gelişimi incelendiğinde; Şekil 4.55'de üzerine sayı yazılan noktalara bakıldığında ve şekilleri 1' den 4 e takip edilince statorun hareketli dalga (travelling wave) üreterek eliptik bir yörüngede dönme hareketin meydana geldiği bu hareketin de sürtünme kuvveti ile mil'e aktarılarak dönme hareketinin oluştuğu bildirilmiştir. Uygulanan voltaj PZT1 ve PZT3 seramiklerine uygulanan AC voltaj V_K ise;

$$V_{K1} = A_K sin(2\pi f_K t) \tag{4.23}$$

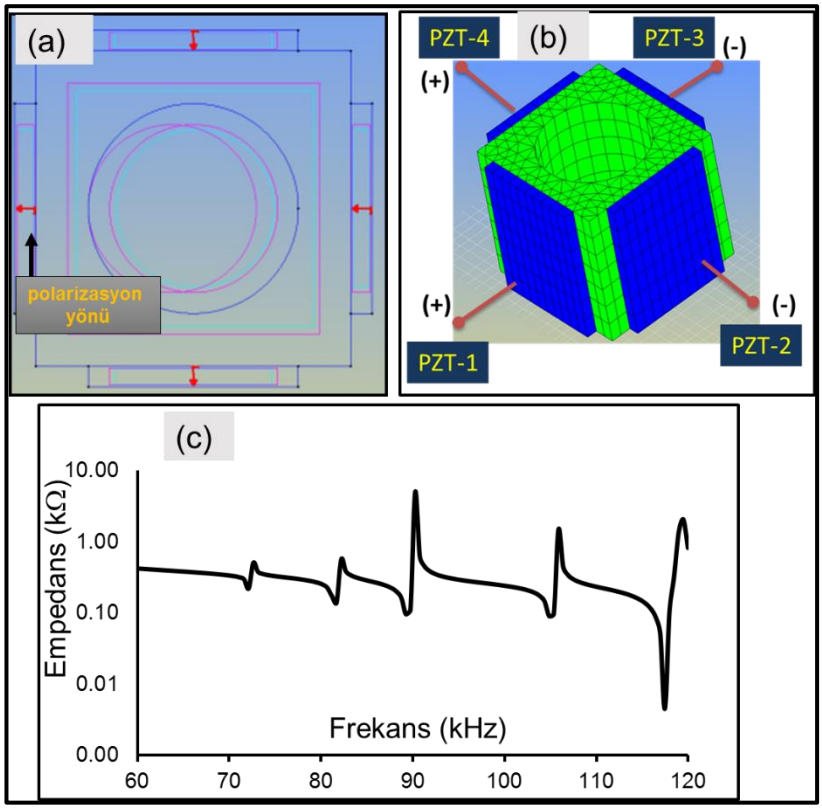
Eşitlik 4.23'de verilen A_v uygulanan AC voltajın genliği, f_K ise sürme frekansıdır. PZT2 ve PZT4 seramiğine uygulanan voltaj V_{K2} ise aynı genlik ve frekans da olup ϕ uygulanan V_{K1} ve V_{K2} voltajı arasındaki faz farkını ($\pi/2$) göstermektedir. 90° faz farkına sahiptir. Eşitlik 4.24 ile ifade edilmiştir.

$$V_{K2} = A_K sin(2\pi f_K t + \phi) \tag{4.24}$$



Şekil 4.55: Sonlu elemanlar analizi ile a) 15 mm kübik geometrili 4 adet PZT seramiğin kullanıldığı USM motor gövdesi ve b) 72 kHz'de dönme hareketinin gösterimi.

Şekil 4.56'da verilen tasarımda ise aynı boyutlardaki statorun ve aynı şekilde kutuplanan PZT piezoelektrik plakaların faz farkı (Eşitlik 4.24, $\phi=0°$) uygulamadan sürme işlemi sonucunda belirlenen sonlu elemanlar analizidir. Uygulanan (E1 ve E2) voltajları ile oluşan 1. 3'lü dalga hareket modu (three-wave mode) ile 2. 3'lü dalga hareket modu (three-wave mode) arasında faz farkı olmadığından titreşim modlarının karıştığı bu nedene Empedans – Frekans grafiğinde rezonans frekanslarının bir miktar bozulduğu gözlenmiştir. Bu nedenle doğru bir tasarım olarak Şekil 4.54'de verilen tasarım USM yapımında ve sürme işleminde kullanılmıştır.



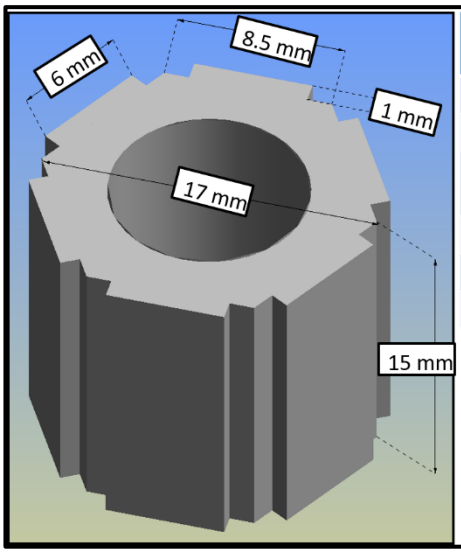
Şekil 4.56: ATILA sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan Kübik geometrili PZT4 Seramiğinden yapılan USM motor. a) Polarize yönleri, b) plakalar arası polarizasyon yönü ve c) empedans – frekans grafiği.

Şekil 4.53' de verilen tasarım ve literatürde Mashimo tarafından geliştirilen tasarımın sonlu analiz sonuçları örtüşmektedir [Mashimo, 2014], [Mashimo, 2015]. Bununla beraber Şekil 4.53'den daha basit geometriye ve sürme şartlarına sahip kübik motor tasarımı Şekil 4.55'de verilmiştir. Fakat tasarımda sadece dönme hareketi elde edilirken doğrusal bir hareket elde edilememiştir.

4.6.2. Altıgen Geometrili Motorun Sonlu Elemanlar Analiz Sonuçları

Altıgen geometriye sahip stator ve bu stator e yapıştırılmış 6 adet seramikten oluşan tasarımın ATILA sonlu elmanlar analizi ile çizimi ve tasarlanan USM'un özellikleri Şekil 4.57'de verilmiştir. 6M-PZT olarak isimlendirilen tasarımda 6M-altıgen motor, PZT ise motorun 6 yüzeyine yapıştırılan seramiklerin PZT4 esaslı olduğunu belirtmektedir. Stator ve seramik boyutları üretim imkanlarına göre seçilmiş olup herhangi bir optimizasyon çalışması yapılmamıştır. Altıgen prizma geometriye sahip USM yukarıda anlatılan Mashimo (2010), (2014), (2015) tarafından tasarlanan

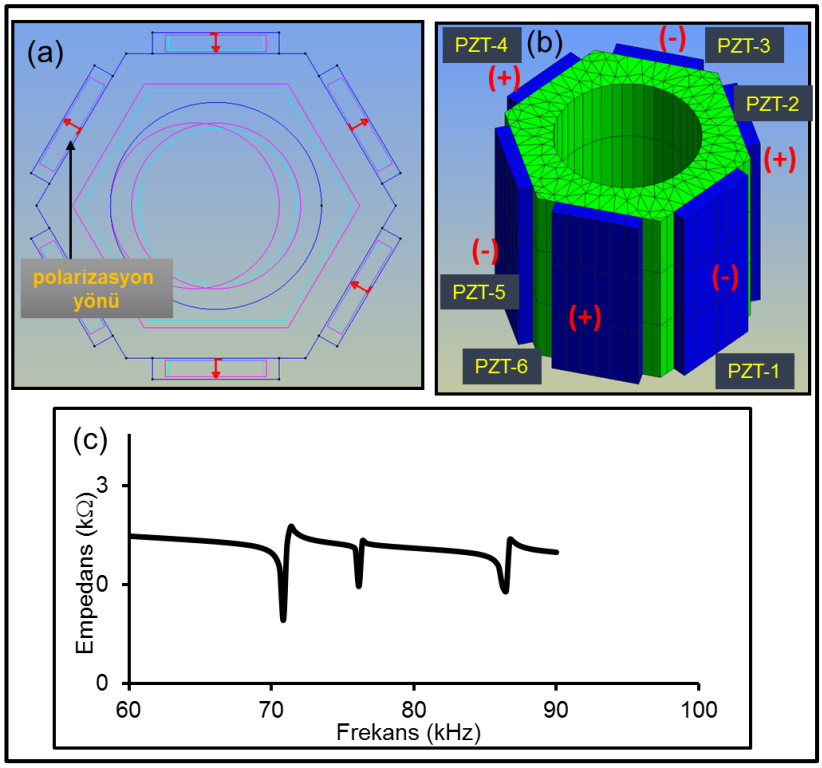
Kübik motorun çalışma prensibine benzer olmakla birlikte basit yapıda dönme ve doğrusal hareket kabiliyetine ve en önemlisi daha basit sürülme özelliğine sahip olarak tasarlanmıştır. Kübik motorlarda yapıldığı gibi altıgen gövdeli USM' da da piezoelektrik seramiklerin kutuplama yönlerine ve seramiklere uygulanan voltajın faz farkına göre ATILA sonlu elemanlar analizi yapılmış ve empedans -frekans grafiği çizdirilerek titreşim modları araştırılmıştır. Şekil 4.57'de 15mm yüksekliğinde 6mm genişliğinde ve 1 mm kalınlığında PZT4 piezoelektrik seramik plakaların kullanıldığı altıgen stator tasarımları görülmektedir.



6 Adet Seramik İçeren Altıgen Geometrili USM Özellikleri		
Özellikler	**Stator**	**Seramik**
Malzeme Cinsi	Pirinç	PZT4
Elastik Modülüs (GPa)	92	78
Density (g/cm^3)	8.2	7.5
Poisson oranı	0.33	0.31
Delik Çapı (mm)	10	-

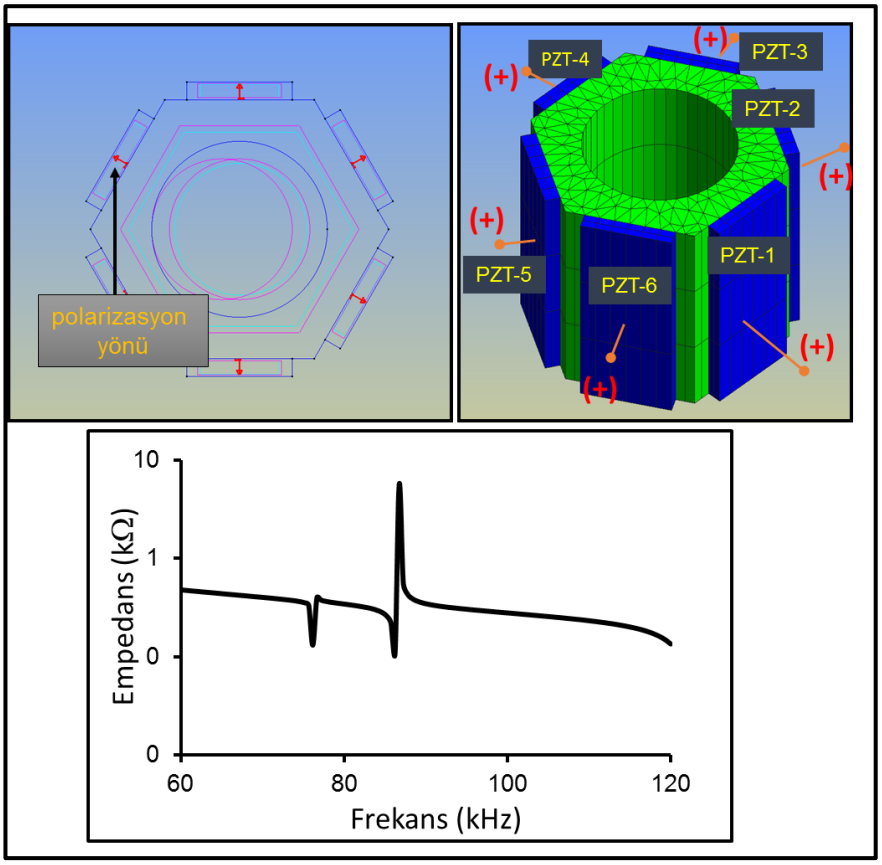
Şekil 4.57: 6M-PZT4 motor gövde ve PZT4 seramiklerin boyutlarını gösteren şekil ve tablo.

Şekil 4.58. de verilen tasarımda PZT1-PZT3-PZT5 seramikleri negatif yönde, PZT2-PZT4-PZT6 seramikleri ise pozitif yönde kutuplu olarak işaretlenmiştir (Şekil 4.58b). Negatif yönde kutuplanan seramiklere uygulanan AC voltaj (AV1) ile pozitif yönde kutuplanan seramiklere uygulanan voltaj (AV2) arasında ϕ=90°'lik faz farkı ile ATILA sonlu elemanlar analiz programı ile sürme işlemi yapılıştır. Empedans- frekans grafiğinde rezonans ve anti rezonans piklerinin tam olarak çıkmamasından dolayı hareket modaları ortaya çıkmamıştır (Şekil 4.58c). Bu nedenle bu tasarım tüm seramiklerin dış yüzeyi pozitif yönde kutuplanmış olarak değiştirilerek yeni bir tasarım yapılmıştır.



Şekil 4.58: 6M-PZT motorun- piezoelektrik seramik plakalar arası faz farkı 90 derece olduğunda ki empedans-frekans grafiği. a) polarize yönleri, b) plakalar arası polarizasyon yönü ve c) empedans – frekans grafiği.

Şekil 4.59'da verilen tasarımda ise aynı polarizasyon yönlerine sahip (tüm seramikler pozitif kutuplama yönüne sahip) olan PZT plakaların ardışık seramikler arası faz farkı 0 derece olarak belirlenmiştir. Seramikler kutuplama yönüne göre içeriden dışarıya doğru olarak seçilmiştir yani tüm seramiklerin dış yüzeyi (+), stator'ün değdiği yüzeyler ise (-) olarak işaretlenmiştir. Aynı zamanda bu yüzeyler toprak bağlantısıdır. Bu dizaynın ATILA da sürülmesi ile ortaya çıkan empedans – frekans grafiğinde yine rezonans ve anti rezonans piklerin tam oluşmadığı buna bağlı olarak hareket modlarının tam ortaya çıkmadığı görülmektedir.



Şekil 4.59. 6M-PZT motorun- piezoelektrik plakalar arası faz farkı 0 derece. a) Polarize yönleri, b) plakalar arası polarizasyon yönü ve c) empedans – frekans grafiği.

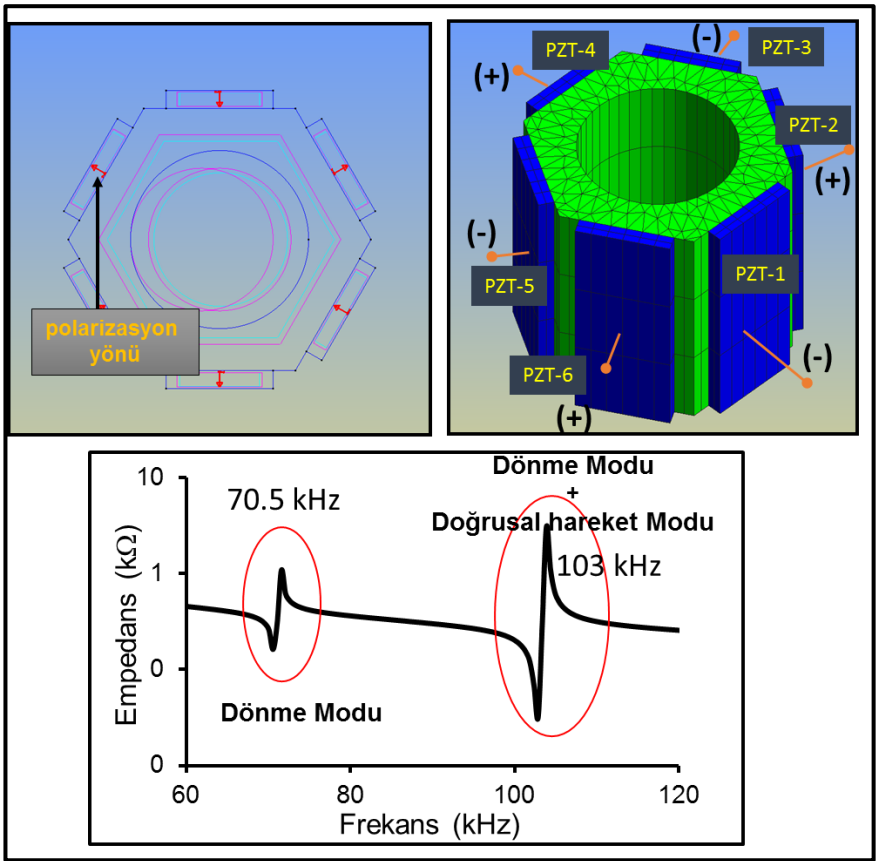
Şekil 4.60'da verilen 6M-PZT4 tasarımda ise ardışık PZT4 plakalar arası faz farkının 0 derece, kutuplama yönleri ise yine ardışık plakalar arası içeriden dışarıya ve dışarıdan içeriye olmak üzere tasarımı yapılmıştır. Yanı ardışık iki plakadan birinin kutuplama yönü dış yüzeyde (+) ise diğerininki (-) olarak belirlenmiştir. Yine stator toprak olarak belirlenmiştir. Bu tasarımın FEM ile elde edilen Empedans-Frekans grafiğine bakıldığında 120kHz'e kadar iki adet rezonans ve anti rezonans pik görünmektedir. Rezonans- frekans spektrumunda ki ilk rezonans (70.5 kHz) ve anti rezonans (71.5kHz) piklerinin hareket modlarını tam olarak yansıttığı görülmüştür. 70.5 kHz frekansında çıkan ilk rezonans modu dönme modu dur. Bu moda ait stator hareket şekli ATILA FEM simülasyonu olarak Video 1.' de (rezonans frekansında) ve Video 2.'de (antirezonans frekansında) verilmiştir. Görüldüğü gibi altıgen stator kübik motorda olduğu gibi 3'lü dalga hareket modu (three-wave mode) ile eliptik yörünge de dairesel hareket ettiği görülmektedir. Videolardan görüldüğü gibi dış yüzeyi pozitif kutuplu PZT1-PZT3-PZT5 piezoelektrik seramiklerin stator'e verdiği hareket şekli ilk

mod da (70.5 kHz)'de daralırken (veya genişlerken), aynı anda PZT2-PZT4-PZT6 seramikler de genişlemekte (veya daralmakta) dır. Böylece t zamana bağlı olarak stator eliptik yörüngede dairesel hareket çizmektedir. Tüm PZT seramiklere faz farkı olmadan uygulanan voltaj V_A ise;

$$V_A = A_A sin(2\pi f_A t) \tag{4.25}$$

Eşitlik 4.25'de A_A seramiklere uygulanan voltajın genliği, f_A ise motorun çalışma frekansı, t ise zamandır.

Daha yüksek frekansta çıkan rezonans anti rezonans ise iç içe geçmiş dönme - doğrusal hareket moduna aittir. Bu moda ait stator hareket şekli ATILA FEM simülasyonu olarak rezonans (102.8 kHz) (Video 3. ve Video 4.) ve anti rezonans (103.8 kHz) (Video 5.) hareket moduna ait görseller verilmiştir. Burada iç içe geçmiş iki hareket olduğu için yeteri kadar uygulanan voltaj ile birlikte seramikler aynı anda iki hareketi birden gerçekleştirir. Burada ki hareket PZT1-PZT3-PZT5 piezoelektrik seramikleri uzama ve eğilme hareketi yaparken (veya kısalma ve düzelme) (bknz Video 3.), PZT2-PZT4-PZT6 seramikleri ise tam tersi hareket yaparak stator'e dönme ve ötelenme hareketini verir sürtünme kuvveti ile de stator de ki hareket rotor miline iletilir.



Şekil 4.60. Altıgen geometrili PZT4 seramiklere sahip USM- plakalar arası faz farkı 0 derece. a) Polarize yönleri, b) plakalar arası polarizasyon yönü ve c) empedans – frekans grafiği.

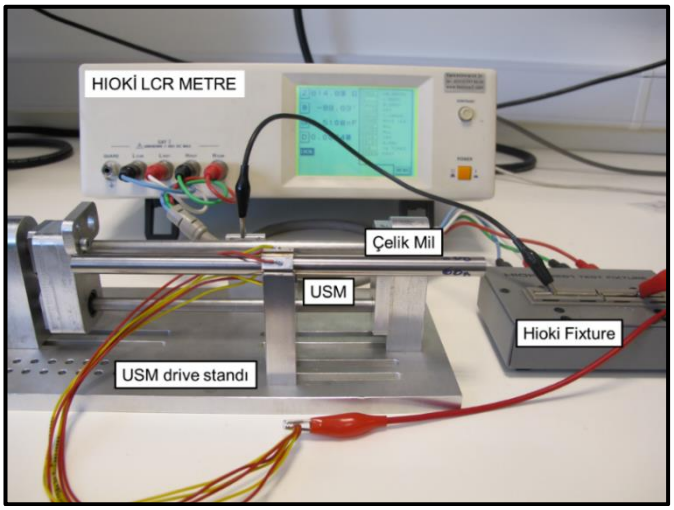
Sonuç olarak ATILA sonlu elemanlar analiz yöntemiyle kübik gövdeye sahip 4M-PZT ve altıgen gövdeye sahip 6M-PZT motorların, gövdenin geometrine ve seramiklerin bağlanma şekillerine göre hareket şekilleri incelenmiştir. Tez kapsamında geliştirilen altıgen motor (Şekil 4.60), Bölüm 4.6'da Şekil 4.52'de verilen 8 adet seramiğe sahip dönme doğrusal hareket kabiliyetine sahip Kübik motora [Mashimo and Toyama, 2009] göre aynı hareket kabiliyetinde fakat daha basit yapıda ve daha basit sürme koşullarına sahiptir.

4.6.3. Ultrasonik Motor Prototiplerinin Sürülmesi ve Performans Ölçümleri

Bir önceki bölümde ATILA sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan kübik ve altıgen gövdeye sahip USM'lerin doğrulanması amacıyla bu bölümde ilk olarak prototip USM'lerin empedans frekans spektrumları ölçülmüştür ve ölçüm düzeneği Şekil 4.61'de verilmiştir. İlk olarak PZT4 kullanılarak kübik geometrili USM'ler

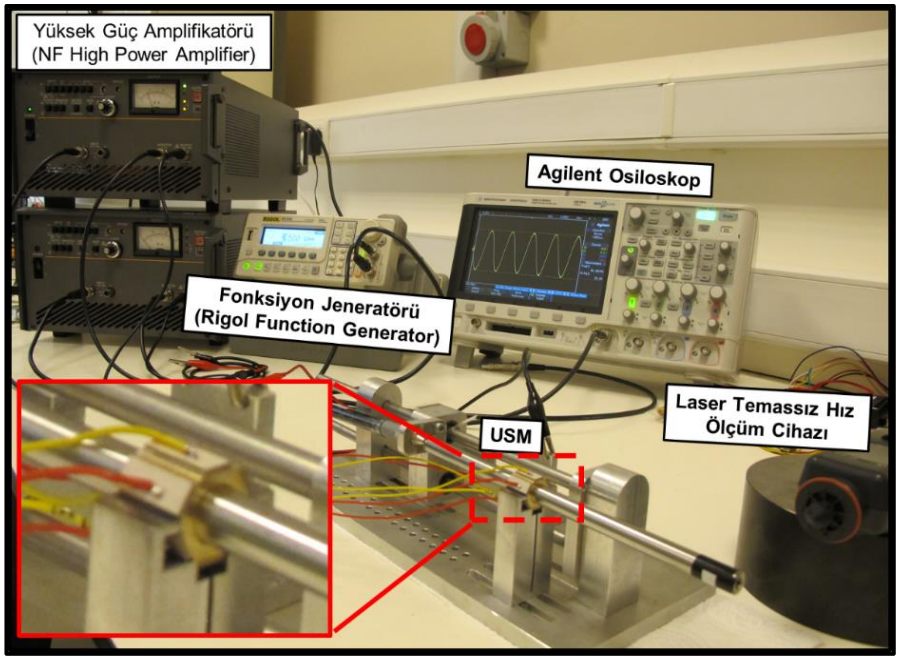
hazırlanmıştır. Bunun amacı stator ile mil arasındaki davranışı anlamak, stator çapı ile mil arasındaki tolerans farkının hangi hareketlere sebep olduğunu görmektir. Stator eliptik yörüngede dairesel hareketini sürtünme kuvvetini ile mil'e aktaracağı için mil çapı ile stator çapının ölçülerinin de çok hassas şekilde olması gerektiği belirtilmiştir [Mashimo and Toyama, 2010]. Daha sonra Şekil 4.60'da tasarımı verilen altıgen geometrili USM' nin prototipleri hazırlanmış ve performans ölçümleri için hazır hale getirilmiştir.

Şekil 4.62'de örnek bir prototip USM motorun ölçümü sırasındaki görseli verilmiştir. Piezoelektrik seramiklerin dış elektrotlarına bağlı kablolar ile HIOKI LCR metrenin numune tutucu (fixture) kanalına bağlanmıştır. Diğer bir kablo ile LCR metrenin diğer kanalı toprak olarak kullanılmıştır. Prototip USM'lerin empedans frekans spektrumları çıkarılarak hem ATILA sonlu elemanlar analizi sonuçları bir bakıma doğrulanmış hem de prototip motorların çalışma frekansları belirlenmiştir. Çünkü ATILA sonlu elemanlar analizinde tasarlanan motorların rezonans ve anti rezonans frekansları ideal durumlar için geçerlidir. Mesela gerçekte seramikler stator üzerine yapıştırılarak tutturulmuştur fakat bu programda ihmal edilmektedir. Yine başka bir örnek olarak programda çizilen statorun mükemmel karesel veya altıgen geometrili olduğu varsayılmaktadır fakat gerçekte öyle değildir. Bunun gibi birçok sebepten dolayı sonlu elemanlar programı ile belirlenen frekanslar ile USM'lerin gerçek çalışma frekansları arasında farklılıklar olmaktadır.



Şekil 4.61: Prototipleri yapılan USM' lerin HIOKI LCR metre ile empedans-frekans ve faz açısı – frekans grafiklerinin alınmasını gösteren ölçüm düzeneği.

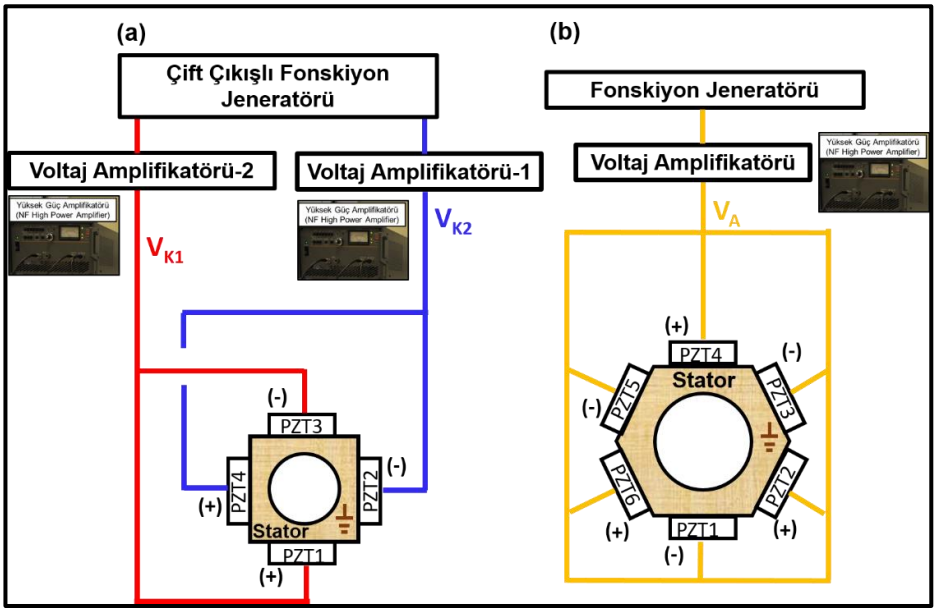
HIOKI LCR metre ile çalışma frekansları belirlenen USM prototiplerin sürme işlemi Şekil 4.62'de kurulan deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Sinüzoidal sinyal çift kanallı Rigol fonksiyon jeneratöründen yüksek güç amplifikatörüne gönderilmiştir. Gönderilen sinyal amplifikatörden yükseltilerek direk USM' ye verilmiştir. Devrenin topraklaması ise direk USM'nin standı ile yapılmıştır (toprak olarak belirlenen stator ile stant birbirine temas halinde olduğu için). USM prototiplerinin hız ölçümleri ise temassız hız ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.62: Kübik ve Altıgen gövdeye sahip USM' lerin sürme (drive) işlemlerinin ve performans ölçümlerinin yapıldığı düzenek.

Motorların çizimi iki boyutlu olarak Z-ekseninden görünüşüne göre Şekil 4.63'de verilmiş Kübik ve Altıgen stator'e sahip USM'lerin sürme işlemi için seramiklerin bağlantı şekilleri gösterilmiştir. Yukarıda anlatıldığı gibi 4.63a'da 4M-PZT motorunun sürülmesi için piezoelektrik seramik plakaların karşılıklı dış yüzeyleri zıt yönde kutuplanmış ve karşılıklı iki seramik birbirine bağlanmıştır. Bu şekilde 4 adet seramiği sürmek için iki sinyal kullanılırken Şekil 4.63b'de verilen 6M-PZT motorunda tüm seramikler birbirine bağlanarak tek sinyal kaynağı kullanılmıştır. Topraklama için USM'lerin gövdeleri kullanılmıştır. 4M-PZT ve 6M-PZT görselleri örnek olarak verilmiştir. Aşağıda verilen bölümlerde kübik motorlar (4M) ticari PZT4 seramiklerden (4M-PZT) ve hacimce %3 BT ve molce % 1.5 MnO_2 içeren dokulu C1

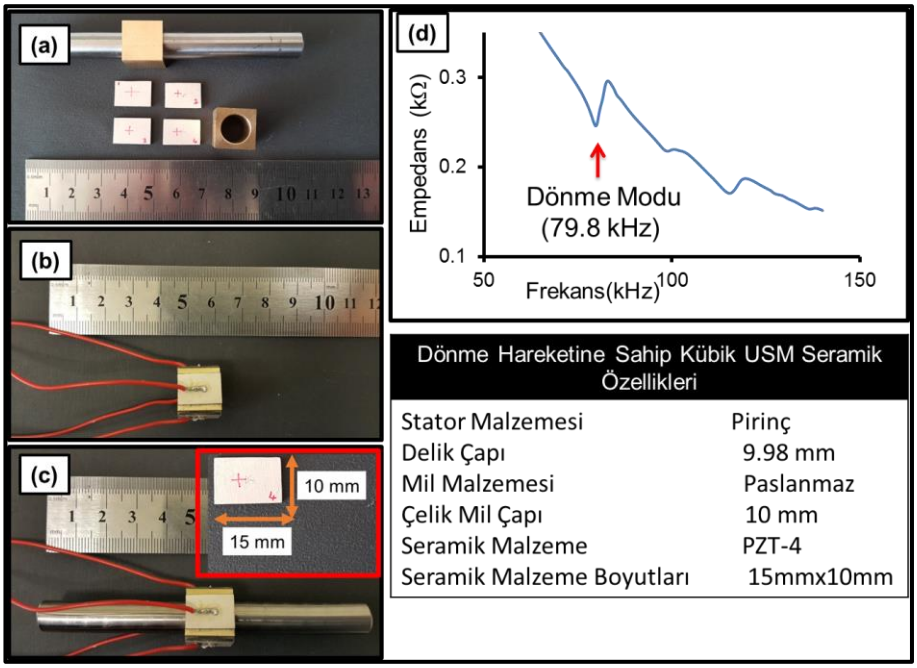
seramiğinden (4M-T) yapılmıştır. Diğer taraftan altıgen gövdeli USM'ler ise ticari PZT4 (6M-PZT), dokulu C1 seramiği ile yapılan USM (6M-T) ve taneleri rastgele yönlenmiş mangan içermeyen C1 seramiğinden USM (6M-R) yapılmıştır seramiklerin özellikleri Tablo 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.63: Sürme işlemi için seramiklerin bağlantı şekilleri. a) 4M-PZT, b) 6M-PZT.

4.6.3.1. Kübik Geometrili USM'un Sürme Sonuçları

İlk prototip, Mashimo'nun tasarımını temel alan [Mashimo, 2014] kübik geometrili 4M-PZT motorudur. ATILA Sonlu elemanlar analizi ile hareketin modunun dönme modunda olduğu teyit edilmiştir. Ticari PZT4 seramikler kullanılarak (PZT 4), SEA çalışmasının sonuçları ışığında Şekil 4.54'de belirlenen boyutlarda piezoseramiklerin 15 mm uzunluğunda 10mm genişliğinde 1mm kalınlığında üretilmiştir. Plakaların iki paralel yüzeyi elektrotlama işleminden sonra 20kV/cm DC elektrik alan altında 120°C'de 15 dakika süre boyunca elektriksel olarak kutuplanmıştır. Kutuplanan PZT seramikler Şekil 64'de verilmiştir. PZT plakalar pozitif yönde kutuplanmış ise (+) ile işaretlenmiştir. Stator montajı bölüm 4.6.1' de verilen Şekil 4.54'e göre yapılmıştır. Şekil 65b'de PZT seramikler stator'e iletken bir epoxy/gümüş karışımıyla yapıştırılmış ve kablo bağlantıları yapılmıştır. Bu ilk prototipde pirinç stator gövdesi ve mil çubuğu hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.



Şekil 4.64: Kübik ultrasonik motorun temel bileşenleri a)15 mm'lik kübik (4M-PZT4) USM nin PZT seramikler, b) stator ve c) stator içende rahatça hareket edebilen mil (rotor) görüntüleri ve d) USM nin Empedans (kΩ) - Frekans (kHz)-grafiği.

Bağlantıları yapılan USM motorun LCR metre (Hioki E.E. Corp., Nagano, Japan) ile Empedans (kΩ) -Frekans (kHz) spektrumu Şekil 65d'de verilmektedir. Beklendiği gibi dönme modu frekans değeri SEA ile modellenen motordan (72 kHz) daha farklı çıkmıştır. Bunun sebebi olarak SEA programı veri tabanında bulunan sert PZT değerleri ile tez çalışmasında kullanılan PZT bileşiminin elektriksel ve mekanik özellikleri arasındaki farklardan ve yine piyasadan alınan pirinç stator' ün elastik katsayıları ile SEA programının veri tabanındaki değerler arasındaki farklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca seramikleri yapıştırmanın yaratacağı farklılıklardan da bir önceki bölümde bahsedilmiştir. Rezonans piklerinin deneysel olarak elde edilen sonuçlarda keskin ve şiddetli olmaması ise yine SEA'da kayıpsız bir malzeme ve mükemmel birleşmiş bir yapı varsayılırken, gerçekte kullanılan malzemelerin dielektrik ve mekanik kayıplara sahip olması ve yapışmanın mükemmel olmamasından kaynaklanmaktadır.

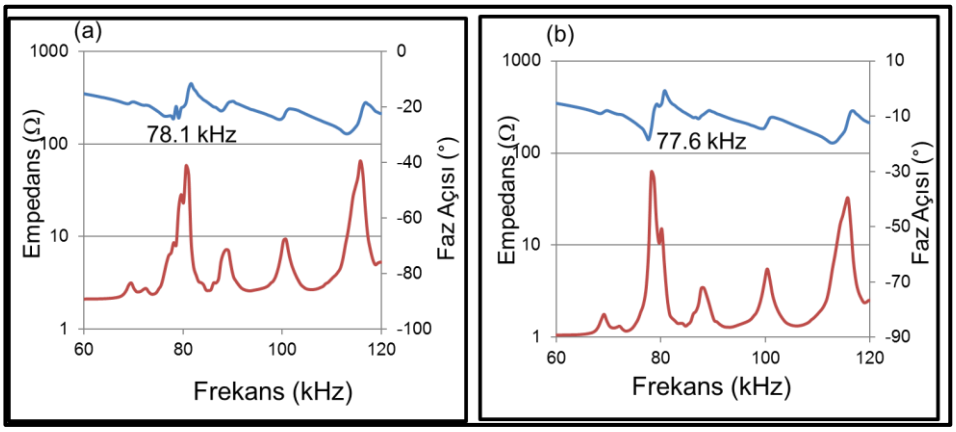
İlk prototipin (4M-PZT4) sürülmesi için Şekil 4.62'de verilen cihazlardan oluşan sistem kullanılmış ancak motoru sabitlemek için farklı bir tutucu kullanılmıştır. Sürme sinyali sinüs dalgası ile 88 V_{rms} (250 V_{p-p}) altında yapılmıştır ve milin hareketi 82 kHz civarında meydana gelmiştir. Milin hareket şekli Video 6.'da verilmiştir. Video

da ki harekete bakıldığında hem dönme hem de doğrusal ilerleme hareketinin olduğu görülmektedir. SEA sonuçları bu frekanslarda dönme hareketine işaret etmekle birlikte doğrusal ilerleme hareketinin gözlemlenmesinin nedeninin stator ile rotor mili arasındaki boşluğun toleransının çok fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. 4M-PZT motorunun ilk prototip'in de stator iç çap büyüklüğü 9.7 mm iken mil çapı 10 mm dir. Bu aradaki boşluktan dolayı statorun titreşim modları tam olarak mile aktarılamamakta ve mil dönme hareketi yerine titreşim ile kayma hareketi yapmaktadır. Bu kayma ile ilerleme hareketi kontrol dışı gelişmektedir ve istenmeyen bir durumdur. Bu sonuçların ışığında stator iç çapı ile rotor mil çapı arasındaki toleransının mümkün olan en küçük şekilde yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Literatürde de stator çapı ile mil çapı arasında 0.010 mm'lik fark olduğunu belirtmiştir [Mashimo and Toyama, 2009], [Mashimo and Toyama, 2010]. 4M-PZT motorunun yapılan ilk prototipinde bu fark 0.300 mm mertebesindedir. Stator ve mil arasındaki tolerans farkını indirmek için robotik/mekatronik üzerine çalışan firmalarla görüşülmüş ve hizmet alımıyla 0.010 mm'lik (% 1'lik) bir tolerans ile stator ve milin işlenmesi istenmiştir. Ancak görüşülen firmalar bu hassasiyette metal işleyemeyeceklerini ifade etmişlerdir. Bunun üzerine stator ve rotor mili kendi imkânlarımız kullanılarak bölümümüzde bulunan torna cihazı ile hazırlanmıştır.

4M-PZT motorunun ikinci prototipinde stator çapı ile mil çapı arasındaki tolerans 0.300 mm den 0.075 mm kadar düşürülmüştür. Bunun neticesinde Video 7.'de verilen kübik stator'ün USM prototipi hazırlanmıştır. Bu prototip ile 88 V_{rms} (250 V_{p-p}) voltaj altında 73 kHz de dönme hareketinin gerçekleştiği ve rotor milinin 72 rpm hız ile döndüğü saptanmıştır.

PZT4 seramikleri ile yapılan ilk prototiplerden sonra dokulu mikro yapıya sahip PMN-PZT seramikler kullanılarak kübik geometriye sahip 4M-T USM prototipleri, ikinci 4M-PZT prototiple bire bir aynı boyut ve özellikte bir USM hazırlanmıştır. HIOKI LCR metre ile ölçülen empedans – frekans grafiği Şekil 4.65'de verilen. 4M-T motorunun USM ölçüm standına sabitlenmiş ve rotor mili motora monteli olmadığında rezonans frekansı 78.1 kHz iken (Şekil 4.66a), monteli olduğunda ise 77.6 kHz olarak belirlenmiştir (Şekil 4.65b). Rotor milinin uzunluğu 20 cm ve ağırlığı ise 124.5 gramdır. Dokulu seramiklerden yapılan 4M-T motor'un 88V_{rms} voltaj altında 77.3 kHz de 130 rpm hız ile döndüğü saptanmıştır. Dokulu seramiklerin kübik statorde hız artışına sebep olduğu görülmektedir. Kübik yapılı

stator'de piezoelektrik plakalar arası faz farkı 90 derece olduğu için sürme işlemi çift kanaldan yapılmaktadır. Bu durum hem ölçüm, hem de sürücü devre tasarımı açısından bir dezavantajdır. Bunun yanında kübik stator'ün rotor miline verdiği hareket dönme hareketiyle sınırlı kalmıştır. Kontrol edilemeyen güç düşmeleri ve ölçüm sırasında keskin köşelerden kaynaklanan ark atmaları performans değerlendirmesi açısından sorunlara yol açmaktadır.

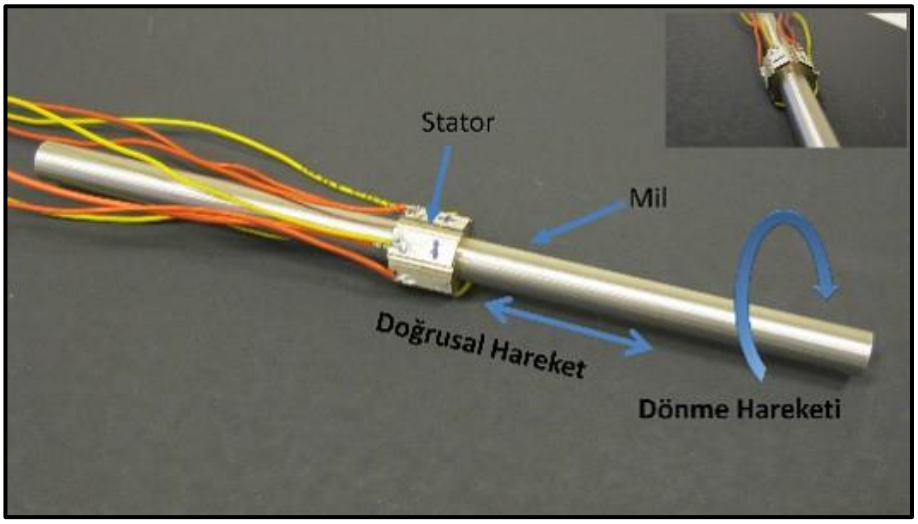


Şekil 4.65: Dokulu seramiklerden yapılan Kübik geometrili USM' nin Empedans-Frekans grafiğikleri. a) 4M-T-standa bağlı-mil yok, b) 4M-T-standa bağlı-mil.

4.6.3.2. Altıgen Geometrili USM'lerin Sürme Sonuçları

Bölüm 4.6'da Şekil 4.52'de verilen kübik stator kullanılan dönme ve ötelenme (lineer) harekete sahip motorun sürme koşullarının zorluğundan bahsedilmişti. Bu bölümde ise SEA çalışmasının ışığında bu zorluklara bir çözüm olarak tasarlanan ve sürme işlemleri için bağlantı şeması Şekil 4.63b'de verilen altıgen stator'e sahip prototip motorların sürülmesi ve performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Altıgen geometrili 3 adet prototip USM yapılmıştır. Bunlar; dokulu PMN-PZT piezoelektrik seramikler kullanılarak (6M-T), dokulu olmayan normal (taneleri rast gele yönlenmiş) PMN-PZT piezoelektrik seramikler kullanılarak (6M-R) ve ticari PZT4 (6M-PZT) seramikleri kullanılarak yapılan USM'lar dır. Altıgen geometrili USM'lerin ölçüleri tasarım bölümünde verilmiştir. Motorlara ait stator hacmi, stator çapı, rotor mili çapı gibi bilgiler bölüm sonunda Tablo 4.16'da verilmiştir. İlk olarak tez çalışmasının temel amaçlarından biri olan dokulu PMN-PZT seramiklerinden yapılan altıgen geometrili motorun performansı araştırılmış, daha sonra bu sonuçlar random PMN-PZT ve ticari PZT4 ile yapılan motorlar ile kıyaslanmıştır.

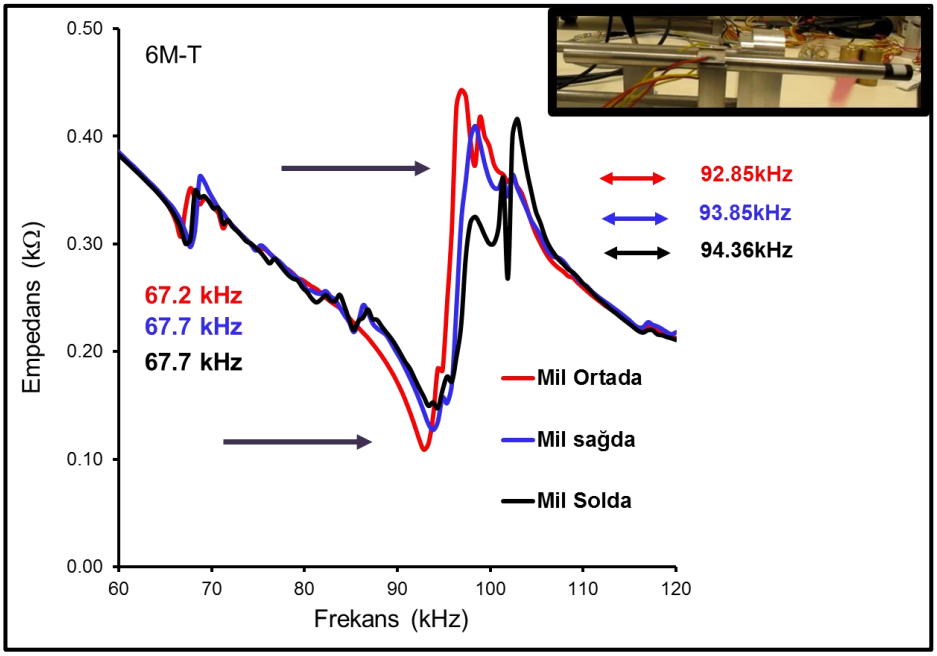
Şekil 4.66'de dokulu yapıya sahip seramiklerin altıgen stator üzerine yapıştırılması ve seramiklerden kontak alınmasıyla hazırlanmış prototip USM'ler den biri görülmektedir. Altıgen USM'larda rotor mil boyu 20 cm (124.56 gram) olarak seçilmiştir.



Şekil 4.66: Dokulu seramiklerden prototipi yapılan Altıgen USM' nin kablo bağlantıları yapılmış mili yerleştirilmiş sürme işlemi için hazır görüntüsü.

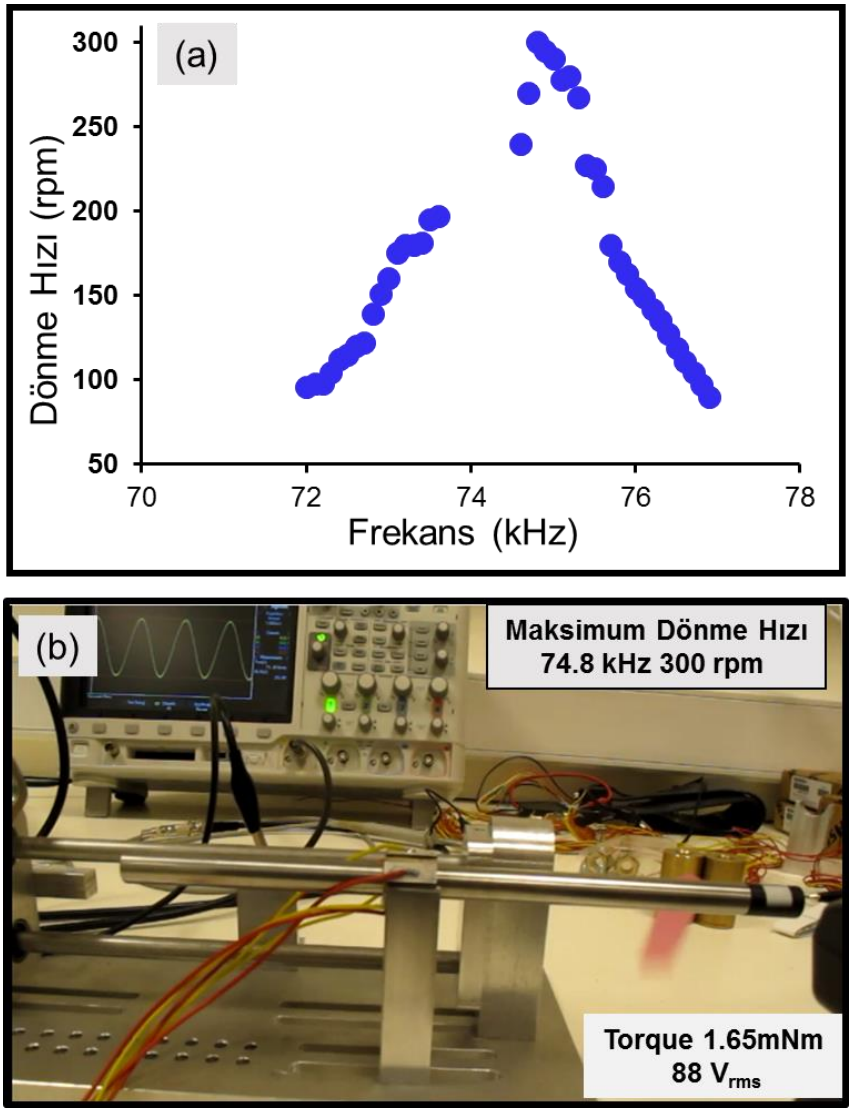
USM' un çalışma frekansını belirlemek için öncelikle HIOKI LCR metre ile 6M-T prototipinin empedans – frekans ölçümü alınmıştır. Ölçüm alınırken stator içindeki milin pozisyonuna göre frekansın değişimi incelenmiştir. Şekil 4.67'de görüldüğü gibi milin ortada, sağda ve solda olması ilk rezonans pikini çok az etkilerken 2. rezonans pikinde yaklaşık 1 kHz'lik değişimler belirlenmiştir. Bu da bazı durumlarda USM' de ciddi hız değişimlerine hatta aniden durma gibi problemlere yol açmaktadır. Bu frekans değişiminin en büyük sebebi mil ile stator arasındaki tolerans farkıdır (bknz Tablo 4.16). Bölüm 4.6.2 de verilen tasarım sonuçlarına göre 70.5 kHz civarındaki ilk pikin dönme hareketine, daha büyük frekanslardaki pikin (103 kHz) ise ilerleme ve dönme hareketine ait olması beklenmektedir. Sonlu elemanlar tasarım sonuçları ile gerçek arasında farkın olması normaldir. Bunun en önemli sebeplerinden biri tasarımda motor sabitlenmemiş ve içinde rotor mil yok iken gerçekte Şekil 4.67'de ki küçük resimde görüldüğü motor sabitlenmiş ve içinde 20mm uzunluğunda 124.56 gramlık rotor mili bulunmaktadır. Bununla beraber LCR metre ile empedans – frekans ölçümü (1 Volt) çok küçük voltaj altında yapılmaktadır. Motorun sürülmesi esnasında yüksek voltaj uygulandığında (88 V_{rms}) motorun çalışma frekansı da değişecektir.

Sürme işleminden önce LCR metre ile yapılan empedans frekans ölçümü motoru sürebilmemiz için tahmini bir frekans aralığında çalışmamıza yardım eder.



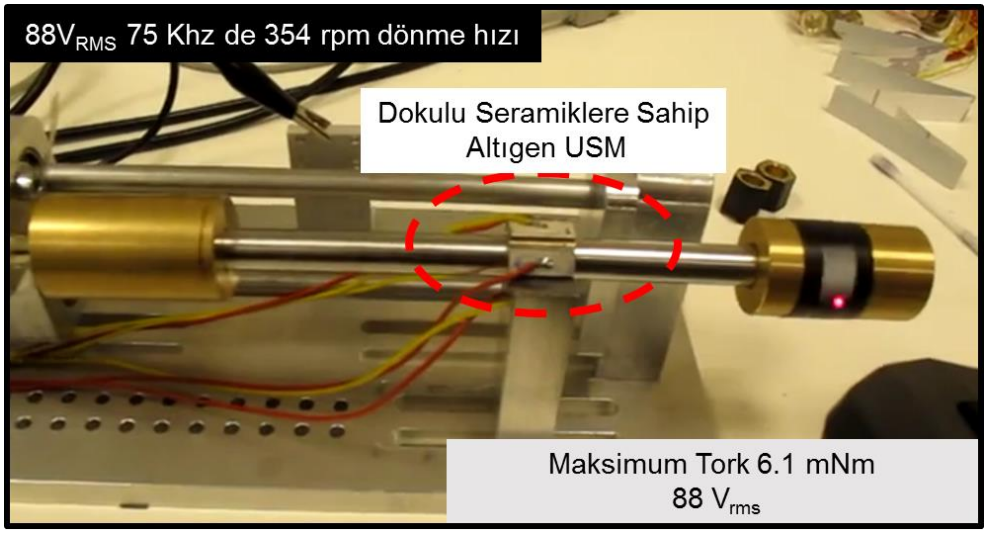
Şekil 4.67: Motor içindeki milin pozisyonuna göre motorun rezonans/anti rezonans piklerinin değişimini gösteren grafik.

Şekil 4.68'de verilen grafik dokulu altıgen motorun (6M-T) yükleme yapılmadan sadece ön yük ile (124.5 gr ağırlığında ve 20 cm uzunluğunda milin kullanılması ile) 88Vrms (250 V_{p-p} voltaj) da 74.8 kHz de 300 rpm döndüğünü göstermektedir. Ön yük ile 300 rpm dönme hızında 1.65mNm tork'a sahip olduğu hesaplanmıştır [Mashimo and Toyama, 2010], [Nakamura et al., 1991]. Bu grafiğe ait görsel Video 8.'de verilmiştir.



Şekil 4.68: USM un dönme hızı olcumu. a) 6M-T dokulu altıgen motorun mil ile frekansa bağlı dönme hız ölçüm grafiği, b) dönme esnasında alınan fotoğrafı.

Yine dokulu altıgen ultrasonik motora (6M-T) ön yükleme ile beraber toplamda 398.76 gram yükleme yapılarak hız ölçüm performansına bakılmıştır. Video 9.'da da gösterimi yapılan yükleme ile sürme testinde motor hızı 354 rpm olarak ölçülmüştür. Bu ölçüme ait görsel Şekil 4.69'de verilmiştir. 354 gram yükleme yapılan motorun 88Vrms'de ki 354 rpm'de ki torku 6.1 mNm olarak hesaplanmıştır.

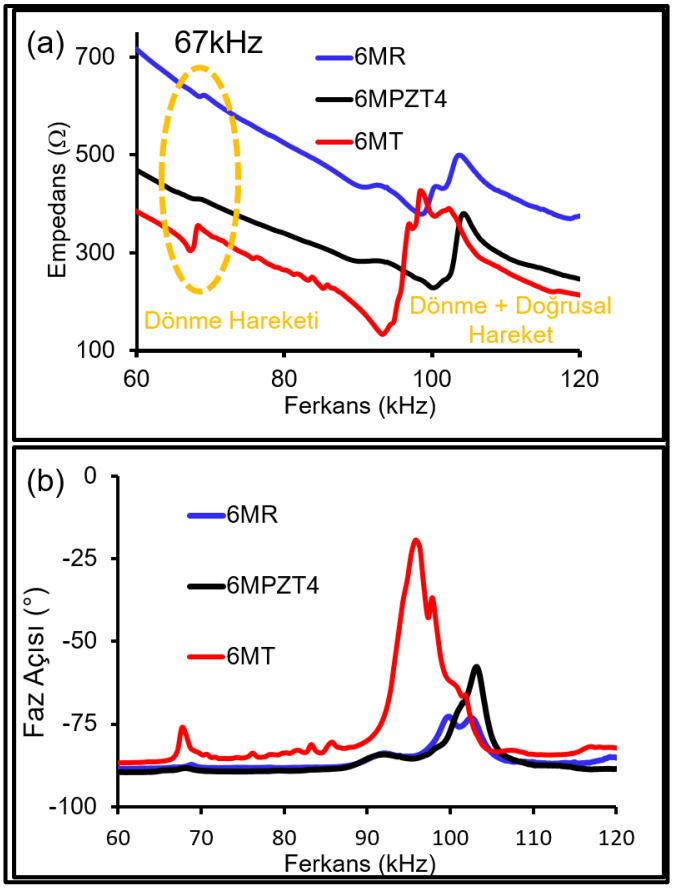


Şekil 4.69: Yükleme ile sürme işlemi yapılan dokulu seramiklere sahip altıgen USM.

Ultrasonik motorların anahtar aç/kapa (switch off /on) şeklindeki kullanıma verdikleri tepkiler geleneksel motorlara göre çok üstündür. Laboratuvar koşullarında manuel olarak anahtar açma ve kapama işlemi yapılmıştır ve USM nin anlık olarak durması Video 10.'da verilmiştir. Videodan da görüldüğü gibi USM'lerin genel özelliklerinde motorun açma kapaya cevap verme zamanı (response time) geleneksel motorlara göre oldukça kısadır.

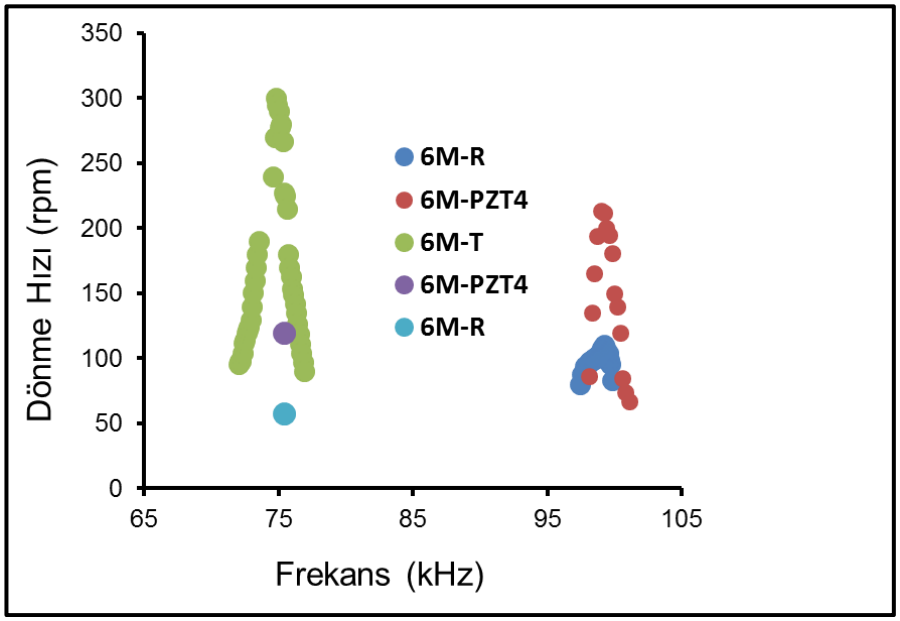
Dokulu USM ile diğer bir sürme deneyi yüksek frekanslarda yapılmıştır. 81-83 kHz arasında mil hareketi sola doğru (Video 11) iken yaklaşık 89 kHz civarı mil tam dengede durmaktadır sağa ve sola hareket yapmamaktadır (Video 12) daha yüksek frekansa çıkıldığında 91 kHz USM içindeki milin sağa doğru hareket ettiği görülmektedir Video 13. 80 kHz civarında yapılan sürme işleminde ise milin spiral hareket (hellical motion) yaptığı görülmektedir bu sürme işlemine dair görsel video ekinde (Video 14.) de verilmiştir. Cihazın prototip aşamasından geçip ürün haline getirilmesi aşamasında uygun elektronik devre ile içindeki mili anlık ve çok hassas olarak ileri geri hareket ettirebilme kabiliyeti görülmüştür. Bu cihaz tek kanaldan sürülmektedir ve piezoelektrik plakalar arası faz farkı yoktur. Cihazın bu özellikte olması cihazın sahip olduğu hareket modlarının kolay bir şekilde dışarıya aktarılmasını sağlayacaktır. Örneğin uygun bir devre ile bu cihaz çift kanal ile beslendiğinde ve anlık anahtarlama yapıldığında cihazın mili ileri geri hareket edebilecek kabiliyete sahip olacaktır.

Dokulu/dokusuz (6M-T, 6M-R) ve ticari PZT4 (6M-PZT4) seramiklerden yapılan prototip USM'lerin performans karşılaştırılması amacıyla ilk önce HIOKI LCR metre ile empedans – frekans spektrumu çıkarılmış daha sonra uygun frekans aralığında sürme işlemi yapılarak frekans değişimine göre dönme hızları (rpm) ölçülmüştür. Şekil 4.70'de farklı seramiklerden yapılan USM prototiplerinin Empedans –Frekans grafiği verilmiştir. İlk dönme mod piki üç motorunda beklendiği gibi 67.5 kHz – 68 kHz civarında çıkmıştır, fakat ilk dönme modunun ve ikinci dönme-ilerleme ve doğrusal hareket modunun rezonans/anti rezonans pik büyüklüğüne ve Şekil 4.70b'de verilen faz açısı – frekans grafiğine bakınca dokulu seramiklerden yapılan altıgen motorun pik büyüklükleri bariz bir şekilde göze çarpmaktadır. Bunun nedeni kullanılan seramiklerin diğerlerine göre üstün özellikli olmasından kaynaklanmaktadır (bknz Tablo 4.16.).



Şekil 4.70: 6M-T, 6M-R, 6M-PZT4 prototip USM'lerin HIOKI LCR metre ile ölçümleri sonucunda faz açısı- frekans grafikleri ve faz açıları. a) 6M-T ve b) 6M-T, 6M-R, 6M-PZT4

Şekil 4.71 ve Tablo 4.16'de tezin nihai amacı olan üstün özellikli piezoelektrik seramiklerin cihaza uygulamasında ki performans artışı görülmektedir. Tez önerimizde kavramsal olarak düşündüğümüz sonucun deneysel olarak da doğrulandığını gösteren USM' dönme hızı- frekans ölçüm grafiği verilmiştir. Random ve PZT4 seramiğinden yapılan USM'lerin ilk dönme modu frekansında ölçüm alınırken dönme hızı oldukça düşük olduğu için frekans değişimine göre dönme hızı ölçümü yapılamamıştır. Fakat çalışma frekansında ve maksimum hızda ölçüm alınmış ve 75.4 kHz de dokulu seramiklerden yapılan USM 305 rmp dönme hızına ulaşırken, Ticari PZT 4' den yapılan altıgen USM 120 rpm'e, dokusuz random seramikten yapılan ise 58 rpm hıza ulaştığı saptanmıştır. Dönmenin en hızlı olduğu frekansın hemen aşağısında ve yukarısında milde durma meydana geldiği için ilk dönme modu frekans aralığında dokulu seramiklerden alınan dönme hızı ile karşılaştırılamamıştır. Bunun yerine daha büyük frekanslarda yani dönme ve ilerleme hareket modunun bulunduğu 100 kHz civarında PZT4 ve random seramikten yapılan motorların frekansa bağlı dönme hız ölçümleri alınmıştır. Dokulu seramikten yapılan motordan ise 100kHz civarında dönme ve doğrusal hareket gerçekleşmektedir fakat çok büyük titreşimlerden dolayı seramikler hasar aldığından frekansa bağlı hız ölçümü yapılamamıştır.



Şekil 4.71: Dokulu ve dokusuz PMN-PZT ve ticari PZT4 den yapılan USM'lerin dönme hızlarının frekansa göre karşılaştırılması.

Bu çalışmanın en nihai amacı olan dokulu üstün özellikli seramiklerden ultrasonik motor yapılmış ve prototip cihazların özellikleri ve performans ölçümleri Tablo 4.15'da verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere stator çapı ve rotor mil çapının toleransı % 0.4 olmasına rağmen dokulu seramiklerden üretilen USM üstün piezoelektrik özellikleri sayesinde diğer seramiklerden yapılan USM'lere göre yüksek performans göstermiştir. USM'leri çalıştırmak için gerekli voltajın literatüre'e göre daha yüksek olmasının sebebi USM'lerin tolerans farkının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Seramiklere verilen düşük voltaj da piezoelektrik elementlerin titreşim büyüklükleri stator'ü yeterli derecede haraket ettiremediğinden stator içindeki milde dönme hareketi veya ilerleme hareketi meydaba gelmemiştir. Voltaj miktarı 88 Vrms (250 V_{p-p}) çıktığında ise seramiklerde yüksek titreşim yaratılmış ve dönme ve doğrusal hareket elde edilebilmiştir.

Tablo 4.15: Altıgen stator'e sahip hazırlanan prototip motorların ve performans ölçümlerinin karşılaştırılması: C1-T : C1-3BT-1.5Mn, C1R-: C1-0BT-0Mn.

USM Özellikleri	6M-PZT	6M-R	6M-T	14mm *Ref
Stator Hacmi (mm^3)	1637.5	1637.5	1637.5	1644
Rotor Mili Ağırlığı (g)	124.5	124.5	124.5	93
Rotor Mili Uzunluğu (mm)	200	200	200	150
Rotor Mil Çapı (mm)	10.000	10.000	10.000	9.998
Stator Çapı (mm)	10.041	10.039	10.043	10.009
Çaplar arası % tolerans	0.41	0.39	0.43	0.11
Dönme Frekansı (kHz)	74	74.3	75.4	70
Maksimum Dönme Hızı (rad/s)	12.5	6.0	32.0	16.7
Maksimum Dönme Hızı (rpm)	120	58	305	160
Tork (mil ile birlikte) (mNm)	0.645	0.310	1.650	2.500
Maksimum Voltaj (V_{rms})	88	88	88	42
Seramik Malzeme	PZT4	C1-R	C1-T	C82-Fuji Ceramic
Piezoelektrik Yük Sabiti (pC/N)	348	185	590	600
Mekanik Kalite Faktörü (Q_m)	600	150	610	65

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez calışmasında literatür de ilk kez dokulu seramikler kullanılarak ultrasonik motor uygulaması yapılmış ve sonucları tartışılmıştır . Tez calışması kompozisyon seçiminden seramiklerin üretimine ve üretilen seramiklerin elektronik ve elektromekanik ozelliklerinin incelenmesi daha sonra yüksek güç karakterizasyonun yapılması ve son olarak sonlu elemanlar analizi ile cihaz tasarımının yapılarak doğrulanması bakımından literatürde özgün bir yere sahiptir.

Calismanin ilk asamasinda kompozisyon seçimi yapılmış ve seçilen kompozisyonlardan seramikler üretilmiştir. Üretim aşamasında gerçekleştirilen sinterleme işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılmasından dolayı buharlaşma sıcaklığı düşük olan PbO'nun yapıdan uçması sebebiyle $V''_{\mathrm{Pb}}-\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$ hata çifti dipollerinin oluştuğu ve bu hata çiftlerinin acceptor dopant – oksijen boşluğu benzeri etki gösterek seramikte doğal olarak yaşlanma davranışı gösterdiği belirlenmişti. Yaşlanma davranışı gösteren seramiklerin Curie sıcaklığı civarına kadar ısıtılarak hızla soğuması (Quech) sağlanmış böylece seramikler kendi karakterine büründüğü görülmüştür (yaşlanma olmayan hali). C1(0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) seramigine % 0.2 ila 0.5 arasında MnO_2 eklenerek $Mn3^{+}$ ve Mn^{2+} iyonlarının tercihli olarak A-site pozisyonuna yerleştiği düşünülmektedir bundan dolayı molce % 0.2 -%0.5 arası Mn eklenmesi seramiğe yumuşak karakter kazandırmıştır. Seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna molce % 1.5 MnO_2 katkılaması yapılarak mekanik kalite faktörü yükseltilirken dielektrik kayıp azaltılmış piezoelektrik özelliklerde azalma meydana gelmemiştir.

NBT ve BT plakasal şablonlar ergiyik tuz çözeltisi ve topokimyasal mikro-kristal dönüşüm işlemleri ile 3 aşamada üretilmiştir. Aşamada BiT şablonları, II. aşamada NBiT pseudo perovskite tek kristal parçacıkları ve son aşamada NBT şablonlar üretilmiştir. Stokiyometri fazlası Na_2CO_3 katkısı yapılarak NBT şablonların morfolojik analizi yapılmıştır. NBT şablonların EBSD analizi ile tek kristal parçacıklar olduğu doğrulanmış perovskite kristal yapısı ve kafes parametresi SAED ve HR-TEM ile doğrulanmıştır. BT plakasal şablonların üretilmesinde I. Aşamada BiT, II. aşamada BaBiT ve son aşamada ise BT şablonlar üretilmiştir. BT şablonları saf olarak elde etmek için HNO_3 asit çözeltisi ile yıkama çalışmaları yapılarak hacimce %15'lik HNO3 asit çözeltisi ile yıkamanın saf BT fazı için yeterli olduğu bulunmuştur. BT şablonların morfolojik olarak kararlı hale ve tetragonalitelerini artırmak için sentezin

III. aşamasında stokiyometri fazlası $BaCO_3$ katkısı yapılarak dokulu seramikler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

PMN-PZT seramiğine molce %1.5 MnO_2 katkılaması ve hacimce %3 BT şablonlar eklenerek şablonlu tane büyütme yöntemiyle kristalografik $<001>_c$ yönünde dokulu hem sert – hem yumuşak özellikleri birlikte barındıran üstün özellikli seramikler üretilmiştir. Üretilen seramiklerin elektrik ve elektromekanik özellikleri belirlenen bazı önemli özellikleri ticari PZT4 seramikleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şablonsuz ve MnO_2 katkısız seramiklerin USM için istenen mekanik kalite faktörü ve piezoelektrik yük katsısı oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu PMN-PZT kompozisyonuna MnO_2 katkılama yapılarak seramiğin mekanik kalite faktörü artırılmıştır (Sert karakter). Prototip kompozisyonun elektromekanik özelliklerini artırmak için $BaTiO_3$ tek kristaller kullanılarak şablonlu tane büyütme yöntemi ile $<001>_c$ yönünde dokulu seramikler üretilmiştir. Bu sayede PMN-PZT seramiklerin piezoelektrik özellikleri artırılarak USM motor için kullanılacak seramikler üretilmiştir. Bir sonraki bölümde seramiklerin USM karakterizasyonuna geçmeden önce üretilen seramiklerin farklı titreşim hızlarında performans ölçümü yapılarak karakterize edilmiştir.

Tezin nihai amacı olan üstün özellikli piezoelektrik seramiklerin cihaz uygulaması ile prototip cihazda dönme hızında artış görülmüştür. Random ve PZT4 seramiğinden yapılan USM'lerin ilk dönme modu frekansında ölçüm alınırken dönme hızı oldukça zayıf olduğu için frekans değişimine göre dönme hızı ölçümü yapılamamıştır. Fakat çalışma frekansında ve maksimum hızda ölçüm alınmış ve 75.4 kHz de dokulu seramiklerden yapılan USM 305 rmp dönme hızına ulaşırken, Ticari PZT 4' den yapılan altıgen USM 120 rpm'e, dokusuz random seramikten yapılan ise 58 rpm hıza ulaştığı saptanmıştır. Dönmenin en hızlı olduğu frekansın hemen aşağısında ve yukarısında milde durma meydana geldiği için ilk dönme modu frekans aralığında dokulu seramiklerden alınan dönme hızı ile karşılaştırılamamıştır. Bunun yerine daha büyük frekanslarda yani dönme ve ilerleme hareket modunun bulunduğu 100 kHz civarında PZT4 ve random seramikten yapılan motorların frekansa bağlı dönme hız ölçümleri yapılmıştır.

KAYNAKLAR

Akça E., (2016), "Çevre Dostu KNN Ferroelektrik Seramiklerin Yüksek Güç Ultrasonik Uygulamaları İçin Modifikasyonu", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Akdogan E. K., Brennan R. E., Allahverdi M., Safari A., (2006), "Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of $Sr_3Ti_2O_7$ and $SrTiO_3$ seed crystals", Journal of Electroceramics, 16 (2), 159-165.

Alkoy S., Dursun S., (2013), "Processing and properties of textured potassium strontium niobate ($KSr_2Nb_5O_{15}$) ceramic fibers-effect of texture on the electrical properties", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 60 (10), 2044-2052.

Alkoy S., Dursun S., (2012), "Processing and Properties of Textured Potassium Strontium Niobate ($KSr_2Nb_5O_{15}$) Ceramic Fibers – Texture Development", Journal of the 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 (3), 355-362.

ANSI-IEEE, (1988), IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std 176-1987, American National Standard Institute-Institute of Electrical and Electronics Engineers.

Arlt G., Robels U., (1993), "Aging and fatigue in bulk ferroelectric perovskite ceramics", Integrated Ferroelectrics, 3 (4), 343-349.

Baek S.-H., Folkman C. M., Park J.-W., Lee S., Bark C.-W., Tybell T., Eom C.-B., (2011), "The Nature of Polarization Fatigue in $BiFeO_3$", Advanced Materials, 23 (14), 1621-1625.

Blackburn J. F., Cain M. G., (2006), "Nonlinear piezoelectric resonance: A theoretically rigorous approach to constant I−V measurements", Journal of Applied Physics, 100 (11), 114101.

Buchanan, (1991), "Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications", 1st Edition, Marcel Dekker Inc.

Cagatay S., Koc B., Uchino K., (2003), "A 1.6-mm, metal tube ultrasonic motor", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 50 (7), 782-786.

Carl K., Hardtl K. H., (1977), "Electrical after-effects in $Pb(Ti, Zr)O_3$ ceramics", Ferroelectrics, 17 (1), 473-486.

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

Chai S. Y., Kim Y. J., Jung M. H., Chakraborty A. K., Jung D., Lee W. I., (2009), "Heterojunctioned BiOCl/Bi_2O_3, a new visible light photocatalyst", Journal of Catalysis, 262 (1), 144-149.

Chandrasekaran A., Damjanovic D., Setter N., Marzari N., (2013), "Defect ordering and defect-domain-wall interactions in $PbTiO_3$: A first-principles study", Physical Review B, 88 (21), 214116.

Chang Y., Wu J., Sun Y., Zhang S., Wang X., Yang B., Messing G. L., Cao W., (2015a), "Enhanced electromechanical properties and phase transition temperatures in [001] textured $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ternary ceramics", Applied Physics Letters, 107 (8), 082902.

Chen Y.-H., Uchino K., Viehland D., (2001), "Substituent-introduction of "hard" polarization characteristics in "soft" $Pb(BIBII)O_3$–$PbTiO_3$ ferroelectric ceramics", Journal of Applied Physics, 89 (7), 3928-3933.

Cho Y. S., Pilgrim S. M., Giesche H., Bridger K., (2000), "Dielectric and Electromechanical Properties of Chemically Modified PMN-PT-BT Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 83 (10), 2473-2480.

Damjanovic D., Demartin M., (1997), "Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics", Journal of Physics-Condensed Matter, 9 (23), 4943-4953.

Duran C., Trolier-McKinstry S., Messing G. L., (2000), "Fabrication and Electrical Properties of Textured $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$ Ceramics by Templated Grain Growth", Journal of the American Ceramic Society, 83 (9), 2203-2213.

Dursun S., Duran C., (2010), "Processing and electrical properties of $Pb_{0.6}$ $Ba_{0.4}Nb_2O_6$ ceramics", Journal of Materials Research, 25 (11), 2143-2149.

Dursun S., Mensur-Alkoy E., Alkoy S., (2016a), "Fabrication of textured lead-free strontium barium niobate (SBN61) bulk ceramics and their electrical properties", Journal of the European Ceramic Society, 36 (10), 2479-2487.

Dursun S., Mensur-Alkoy; E., Sabuncu; A., Berksoy; A. Y., ; M. A., Alkoy S., (2016b), "Growth of NBT Template Particles through Topochemical Microcrystal Conversion and their Structural Characterization", Journal of American Ceramic Society (Accepted Paper -2016- JACERS-38843.R1).

Eichel R.-A., (2011), "Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides-analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques", Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2), 368-384.

Erhart P., Traskelin P., Albe K., (2013a), "Formation and switching of defect dipoles in acceptor-doped lead titanate: A kinetic model based on first-principles calculations", Physical Review B, 88 (2).

Erhart P., Träskelin P., Albe K., (2013b), “Formation and switching of defect dipoles in acceptor-doped lead titanate: A kinetic model based on first-principles calculations”, Physical Review B, 88 (2), 024107.

Escure P., Lattard E., Lejeune M., Baumard J. F., (1996), “Stability of the perovskite phase in PMN-PZN-PT ceramics”, Journal of Materials Science, 31 (15), 3937-3943.

Friend J., Gouda Y., Nakamura K., Ueha S., (2006), “A simple bidirectional linear microactuator for nanopositioning-the" Baltan" microactuator”, ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 53 (6), 1160-1168.

Gao Y., Uchino K., Viehland D., (2007), “Effects of thermal and electrical histories on hard piezoelectrics: A comparison of internal dipolar fields and external dc bias”, Journal of Applied Physics, 101 (5), 054109.

Gaoa Y., Uchino K., Viehland D., (2007), “Domain wall release in “hard” piezoelectric under continuous large amplitude ac excitation”, Journal of Applied Physics, 101 114110.

García J. E., Pérez R., Ochoa D. A., Albareda A., Lente M. H., Eiras J. A., (2008), “Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements”, Journal of Applied Physics, 103 (5), 054108.

Glaum J., Genenko Y. A., Kungl H., Ana Schmitt L., Granzow T., (2012), “De-aging of Fe-doped lead-zirconate-titanate ceramics by electric field cycling: 180°- vs. non-180° domain wall processes”, Journal of Applied Physics, 112 (3), 034103.

Gurdal E. A., (2014), “High Power Characterization of Lead-Free Piezoelectirc Ceramics”, Doctoral Thesis, The Pennsylvania State University.

Gurdal E. A., Ural S. O., Park H.-Y., Nahm S., Uchino K., (2011), “High power ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3-based lead-free piezoelectric transformer”, Japanese Journal of Applied Physics, 50 (2R), 027101.

Gurdal E. A., Ural S. O., Park H. Y., Nahm S., Uchino K., (2013), “High power characterization of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ based lead-free piezoelectric ceramics”, Sensors and Actuators A: Physical, 200 44-46.

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

Harwood M., Popper P., Rushman D., (1947), “Curie point of barium titanate”, Nature, 160 58-59.

He L.-X., Li C.-E., (2000), “Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate”, Journal of Materials Science, 35 (10), 2477-2480.

Hejazi M., Taghaddos E., Gurdal E., Uchino K., Safari A., (2014), “High Power Performance of Manganese-Doped BNT-Based Pb-Free Piezoelectric Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 97 (10), 3192-3196.

Hou Y., Zhu M., Gao F., Wang H., Wang B., Yan H., Tian C., (2004), "Effect of MnO2 Addition on the Structure and Electrical Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O_3$ Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 87 (5), 847-850.

Huang Q.-W., Xu J., Zhu L.-H., Gu H., Wang P.-L., (2005), "Molten Salt Synthesis of Acicular $Ba_2NaNb_5O_{15}$ Seed Crystals", Journal of the American Ceramic Society, 88 (2), 447-449.

Hussain A., Rahman J. U., Ahmed F., Kim J.-S., Kim M.-H., Song T.-K., Kim W.-J., (2015), "Plate-like $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ particles synthesized by topochemical microcrystal conversion method", Journal of the European Ceramic Society, 35 (3), 919-925.

Islam R. A., Priya S., Amin A., (2007), "Mn-doping effect on dielectric and electromechanical losses in the system $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O3–Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$", Journal of Materials Science, 42 (24), 10052-10057.

Izaki T., Haneda H., Watanabe A., Uchida Y., Tanaka J., Shirasaki S.-i., (1992), "Effects of Mn ions on the piezoelectric property of $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$", Japanese journal of applied physics, 31 (9S), 3045.

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

Jiang C., Zhou K., Zhou X., Li Z., Zhang D., (2015), "Synthesis and characterization of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ platelets with preferred orientation using Aurivillius precursors", Ceramics International, 41 (5, Part B), 6858-6862.

Jiang Y., Sun Y., Liu M., Bruno F., Li S., (2016), "Eutectic Na_2CO_3–NaCl salt: A new phase change material for high temperature thermal storage", Solar Energy Materials and Solar Cells, 152 155-160.

Jin L., (2011), "Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT: Understanding Softening and Hardening Mechanisms", Swiss Federal Institute of Technology

Jin L., Li F., Zhang S., (2014), "Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures", Journal of the American Ceramic Society, 97 (1), 1-27.

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.

Jonker G. H., (1972), "Nature of Aging in Ferroelectric Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 55 (1), 57-58.

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

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

Kenji U., Hiroyasu N., Terukiyo H., (1989), “Drive Voltage Dependence of Electromechanical Resonance in PLZT Piezoelectric Ceramics”, Japanese Journal of Applied Physics, 28 (S2), 47.

Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M., (2010), “Oxygen-vacancy-induced 90 degrees-domain clamping in ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals”, Physical Review B, 81 (9).

Koc B., Cagatay S., Uchino K., (2002), “A piezoelectric motor using two orthogonal bending modes of a hollow cylinder”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 49 (4), 495-500.

Kwon S., Sabolsky E. M., Messing G. L., Trolier-McKinstry S., (2005), “High Strain, 〈001〉 Textured $0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.325PbTiO_3$ Ceramics: Templated Grain Growth and Piezoelectric Properties”, Journal of the American Ceramic Society, 88 (2), 312-317.

Lee H. J., Ural S. O., Chen L., Uchino K., Zhang S., (2012), “High Power Characteristics of Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 95 (11), 3383-3386.

Lee S.-M., Lee S.-H., Yoon C.-B., Kim H.-E., Lee K.-W., (2007), “Low-temperature sintering of MnO_2-doped PZT–PZN Piezoelectric ceramics”, Journal of Electroceramics, 18 (3), 311-315.

Li B.S., Li G. R., Zhao S. C., Zhu Z. G., Ding A. L., (2005), “Reorientation of Defect Dipoles in Ferroelectric Ceramics”, Chinese Phys. Lett, 22 1236-1238.

Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. W., (2007), “Double hysteresis loop in Cu-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics”, Applied Physics Letters, 90 (23), 232903.

Liu C., Pan S., Chen Z., Fang B., Ding J., Zhao X., Luo H., (2015a), “Phase Diagram of Ternary $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Ferroelectric Ceramics Prepared Via a B-site Oxide Mixing Route”, Ferroelectrics, 482 (1), 11-21.

Liu D., Yan Y., Zhou H., (2007), “Synthesis of Micron-Scale Platelet $BaTiO_3$”, Journal of the American Ceramic Society, 90 (4), 1323-1326.

Liu G., Zhang S., Jiang W., Cao W., (2015b), “Losses in ferroelectric materials”, Materials Science and Engineering: R: Reports, 89 1-48.

Long C., Fan H., Li M., (2013), “A ferroelectric polarization contribution from defect dipoles in acceptor Aurivillius oxide, $(Na,Bi)_{0.47}(Li,Ce)_{0.03}Bi_2Ta_{1.97}Sc_{0.03}O_{8.97}$”, Applied Physics Letters, 103 (19), 192908.

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

Mashimo T., (2015), “Performance evaluation of a micro ultrasonic motor using a one-cubic-millimeter stator”, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 62 (10), 1819-1826.

Mashimo T., (2013), “Piezoelectric rotational mixer based on a first bending vibration mode”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 60 (10), 2098-2104.

Mashimo T., (2014), “Micro ultrasonic motor using a one cubic millimeter stator”, Sensors and Actuators A: Physical, 213 102-107.

Mashimo T., Toyama S., (2010), “Rotary-linear piezoelectric microactuator with a cubic stator of side length 3.5 mm”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 57 (8), 1825-1830.

Mashimo T., Toyama S., (2009), “Rotary-linear piezoelectric actuator using a single stator”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 56 (1), 114-120.

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.

Mochiku T., Hirata K., Kadowaki K., (1997), “Crystallinity improvement of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ single crystal by TSFZ method”, Physica C: Superconductivity, 282 475-476.

Moon J. H., Jang H. M., You B. D., (1993), “Densification behaviors and piezoelectric properties of MnO_2, SiO_2-doped $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$–$PbZrO_3$ ceramics”, Journal of Materials Research, 8 (12), 3184-3191.

Morita T., (2003), “Miniature piezoelectric motors”, Sensors and Actuators A: Physical, 103 (3), 291-300.

Morita T., Kurosawa M., Higuchi T., (1995), “An ultrasonic micromotor using a bending cylindrical transducer based on PZT thin film”, Sensors and Actuators A: Physical, 50 (1-2), 75-80.

Morita T., Kurosawa M. K., Higuchi T., (1999), “Cylindrical micro ultrasonic motor utilizing bulk lead zirconate titanate (PZT)”, Japanese journal of applied physics, 38 (5S), 3347.

Morozov M., (2005), “Softening and hardening transitions in ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics”, École Polytechnique Fédérale De Lausanne.

Morozov M., Damjanovic D., Setter N., (2005), “The nonlinearity and subswitching hysteresis in hard and soft PZT”, Journal of the European Ceramic Society, 25 (12), 2483-2486.

Morozov M. I., Damjanovic D., (2008), “Hardening-softening transition in Fe-doped $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics and evolution of the third harmonic of the polarization response”, Journal of Applied Physics, 104 (3), 034107.

Morozov M. I., Einarsrud M.-A., Tolchard J. R., Geiger P. T., Webber K. G., Damjanovic D., Grande T., (2015a), “In-situ structural investigations of ferroelasticity in soft and hard rhombohedral and tetragonal PZT”, Journal of Applied Physics, 118 (16), 164104.

Morozov M. I., Einarsrud M. A., Tolchard J. R., Geiger P. T., Webber K. G., Damjanovic D., Grande T., (2015b), “In-situ structural investigations of ferroelasticity in soft and hard rhombohedral and tetragonal PZT”, Journal of Applied Physics, 118 (16).

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

Munpakdee A., Pengpat K., Tontrakoon J., Tunkasiri T., (2006), “The study of dielectric diffuseness in the $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ –$BaTiO_3$ ceramic system”, Smart Materials and Structures, 15 (5), 1255.

Nagata H., Takai K., Nomura Y., Sato S., Hiruma Y., Takenaka T., “Vibration velocities under high-power driving on perovskite-type lead-free ferroelectric ceramics”, 2010 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF), 1-4.

Nakamura K., Kurosawa M., Kurebayashi H., Ueha S., (1991), “An estimation of load characteristics of an ultrasonic motor by measuring transient responses”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 38 (5), 481-485.

Naoya U., Takuro I., (1965), “Temperature and Bias Characteristics of $Pb(Zr\text{-}Ti)O_3$ Families Ceramics”, Japanese Journal of Applied Physics, 4 (11), 867.

Osamu I., Kaoru S., Yoichi M., (1999), “High Power Characteristics of Piezoelectric Ceramics in $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ –$PbZrO_3$ System”, Japanese Journal of Applied Physics, 38 (9S), 5531.

Ouchi H., Nagano K., Hayakawa S., (1965), “Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$—$PbTiO_3$—$PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 48 (12), 630-635.

Park C. H., Chadi D. J., (1998), “Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites”, Physical Review B, 57 (22), R13961-R13964.

Park H.-Y., Nam C.-H., Seo I.-T., Choi J.-H., Nahm S., Lee H.-G., Kim K.-J., Jeong S.-M., (2010), “Effect of MnO_2 on the Piezoelectric Properties of the $0.75Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$–$0.25Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 93 (9), 2537-2540.

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.

Park S.-E. E., Hackenberger W., (2002), “High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6 (1), 11-18.

Park S., He S., (2012), “Standing wave brass-PZT square tubular ultrasonic motor”, Ultrasonics, 52 (7), 880-889.

Poterala S. F., Chang Y., Clark T., Meyer R. J., Messing G. L., (2010), “Mechanistic Interpretation of the Aurivillius to Perovskite Topochemical Microcrystal Conversion Process”, Chemistry of Materials, 22 (6), 2061-2068.

Poterala S. F., Trolier-McKinstry S., Meyer R. J., Messing G. L., (2011), “Processing, texture quality, and piezoelectric properties of $(001)_c$ textured $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3$ - $xPbTiO_3$ ceramics”, Journal of Applied Physics, 110 (1), 014105.

Potnis P., Tsou N.-T., Huber J., (2011), “A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals”, Materials, 4 (2), 417.

Priya S., Uchino K., (2003), “High power resonance characteristics and dielectric properties of co-substituted $0.92Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.08PbTiO_3$ single crystal”, Japanese journal of applied physics, 42 (2R), 531.

Ren X., (2004), “Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching”, Nat Mater, 3 (2), 91-94.

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

Robels U., Arlt G., (1993), “Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects”, Journal of Applied Physics, 73 (7), 3454-3460.

Rojac T., Drnovsek S., Bencan A., Malic B., Damjanovic D., (2016), “Role of charged defects on the electrical and electromechanical properties of rhombohedral with oxygen octahedra tilts”, Physical Review B, 93 (1), 014102.

Rojac T., Kosec M., Budic B., Setter N., Damjanovic D., (2010), “Strong ferroelectric domain-wall pinning in BiFeO3 ceramics”, Journal of Applied Physics, 108 (7), 074107.

Rojac T., Kosec M., Damjanovic D., (2011), “Large Electric-Field Induced Strain in $BiFeO_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 94 (12), 4108-4111.

Sabolsky E. M., (2001), “Grain-Oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Ceramics Prepared by Templated Grain Growth”, Pennsylvania State University.

Safakcan T., Seyit O. U., Burhanettin K., Kenji U., (2011), “Design of Translation Rotary Ultrasonic Motor with Slanted Piezoelectric Ceramics”, Japanese Journal of Applied Physics, 50 (2R), 027301.

Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., (2004), “Lead-free piezoceramics”, Nature, 432 (7013), 84-87.

Sapper E., Dittmer R., Damjanovic D., Erdem E., Keeble D. J., Jo W., Granzow T., Rödel J., (2014), “Aging in the relaxor and ferroelectric state of Fe-doped $(_{1-x})(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$xBaTiO_3$ piezoelectric ceramics”, Journal of Applied Physics, 116 (10), 104102.

Schader F. H., Morozov M., Wefring E. T., Grande T., Webber K. G., (2015), “Mechanical stability of piezoelectric properties in ferroelectric perovskites”, Journal of Applied Physics, 117 (19), 194101.

Seo C. E., Yoon D. Y., (2005), “The Effect of MgO Addition on Grain Growth in PMN–35PT”, Journal of the American Ceramic Society, 88 (4), 963-967.

Shu Y. C., Bhattacharya K., (2001), “Domain patterns and macroscopic behaviour of ferroelectric materials”, Philosophical Magazine Part B, 81 (12), 2021-2054.

Su S., Zuo R., Lv D., Fu J., (2012), “Synthesis and characterization of (001) oriented $BaTiO_3$ platelets through a topochemical conversion”, Powder Technology, 217 11-15.

Takahashi S., (1982), “Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics”, Ferroelectrics, 41 (1), 143-156.

Takahashi S., Hirose S., Uchino K., (1994), “Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration level change”, Journal of the American Ceramic Society, 77 (9), 2429-2432.

Tan Q., Li J.-F., Viehland D., (1997), “Ferroelectric behaviours dominated by mobile and randomly quenched impurities in modified lead zirconatetitanate ceramics”, Philosophical Magazine Part B, 76 (1), 59-74.

Toshio K., Toshimasa S., Takaaki T., Masaki D., (1992), “Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$”, Japanese Journal of Applied Physics, 31 (9S), 3058.

Trolier-McKinstry S, (2008), “Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials”, Springer.

Tunçdemir S., (2011), “Design, modeling and control of a novel multi functional translational-rotary micro ultrasonic motor”, Doctoral Thesis, The Pennsylvania State University.

Uchino K., (1998), “Piezoelectric ultrasonic motors: overview”, Smart materials and structures, 7 (3), 273.

Uchino K., (2008), “Piezoelectric actuators 2006”, Journal of Electroceramics, 20 (3-4), 301-311.

Uchino K., Giniewicz J., (2003), “Micromechatronics”, 1st Edition, CRC Press.

Uchino K., Zheng J., Chen Y., Du X., Ryu J., Gao Y., Ural S., Priya S., Hirose S., (2006), "Loss mechanisms and high power piezoelectrics", 1st Edition, Springer.

Uchino K., Zheng J., Joshi A., Chen Y.-H., Yoshikawa S., Hirose S., Takahashi S., de Vries J. W. C., (1998), "High Power Characterization of Piezoelectric Materials", Journal of Electroceramics, 2 (1), 33-40.

Uchino K., Zhuang Y., Ural S. O., (2011), "Loss determination methodology for a piezoelectric ceramic: New phenomenological theory and experimental proposals", Journal of Advanced Dielectrics, 01 (01), 17-31.

Wan Q., Chen C., Shen Y. P., (2006), "Electromechanical coupling properties of [001], [011] and [111] poled $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.32PbTiO_3$ single crystals", Journal of Materials Science, 41 (10), 2993-3000.

Wang D., Zhao Q., Cao M., Cui Y., Zhang S., (2013), "Dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of Al2O3 and MnO2 modified $PbSnO_3$–$PbTiO_3$–$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ternary ceramics", physica status solidi (a), 210 (7), 1363-1368.

Wang L., Liang R., Mao C., Gao M., Du G., Cao F., Wang G., Dong X., (2012), "Investigation of Phase Structure and Electrical Properties of Doped PMN–PZT Ceramics Prepared by Different Methods", Journal of the American Ceramic Society, 95 (2), 445-448.

Warren W. L., Dimos D., Pike G. E., Vanheusden K., Ramesh R., (1995), "Alignment of defect dipoles in polycrystalline ferroelectrics", Applied Physics Letters, 67 (12), 1689-1691.

Warren W. L., Pike G. E., Vanheusden K., Dimos D., Tuttle B. A., Robertson J., (1996), "Defect-dipole alignment and tetragonal strain in ferroelectrics", Journal of Applied Physics, 79 (12), 9250-9257.

Web 1, (2016), http://www.bostonpiezooptics.com/ceramic-materials-pzt, (Erişim Tarihi : 25/12/16)

Weber U., Greuel G., Boettger U., Weber S., Hennings D., Waser R., (2001), "Dielectric Properties of $Ba(Zr,Ti)O_3$-Based Ferroelectrics for Capacitor Applications", Journal of the American Ceramic Society, 84 (4), 759-766.

Wu M., Li Y., (2010), "Topochemical synthesis of plate-like $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ templates from $Bi_4Ti_3O_{12}$", Materials Letters, 64 (10), 1157-1159.

Yan Y., Cho K.-H., Maurya D., Kumar A., Kalinin S., Khachaturyan A., Priya S., (2013), "Giant energy density in [001]-textured $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ piezoelectric ceramics", Applied Physics Letters, 102 (4), 042903.

Yan Y., Cho K.-H., Priya S., (2011a), "Templated Grain Growth of 〈001〉-Textured $0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.325PbTiO_3$ Piezoelectric Ceramics for Magnetic Field Sensors", Journal of the American Ceramic Society, 94 (6), 1784-1793.

Yan Y., Cho K.-H., Priya S., (2012), “Piezoelectric properties and temperature stability of Mn-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-PbZrO3-PbTiO3 textured ceramics”, Applied Physics Letters, 100 (13), 132908.

Yan Y., Cho K.-H., Priya S., (2011b), “Identification and Effect of Secondary Phase in MnO2-Doped $0.8Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$–$0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Piezoelectric Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 94 (11), 3953-3959.

Yan Y., Cho K.-H., Priya S., (2011c), “Role of Secondary Phase in High Power Piezoelectric PMN-PZT Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 94 (12), 4138-4141.

Yan Y., He H., Feng Y., (2014), “Effect of MnO2 Addition on the Electrical Properties of PNZST Ceramics”, Journal of Electronic Materials, 43 (5), 1460-1465.

Yan Y., Priya S., High performance textured piezoelectric ceramics and method for manufacturing same, Google Patents, 2014.

Yao K., Koc B., Uchino K., (2001), “Longitudinal-bending mode micromotor using multilayer piezoelectric actuator”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 48 (4), 1066-1071.

Ye L., Tang C., Chen Y., Yang S., Tang M., (2014), “The thermal physical properties and stability of the eutectic composition in a Na_2CO_3–NaCl binary system”, Thermochimica Acta, 596 14-20.

Yilmaz H., Messing G. L., Trolier-McKinstry S., (2003a), “(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$) Ceramics—I Processing”, Journal of Electroceramics, 11 (3), 207-215.

Yilmaz H., Trolier-McKinstry S., Messing G. L., (2003b), “(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$) Ceramics—II Dielectric and Piezoelectric Properties”, Journal of Electroceramics, 11 (3), 217-226.

Zhang L. X., Ren X., (2005), “In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped $BaTiO_3$ single crystals”, Physical Review B, 71 (17), 174108.

Zhang S., Lebrun L., Randall C. A., Shrout T. R., (2004), “Growth and electrical properties of (Mn, F) co-doped 0.92 Pb $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$− 0.08 $PbTiO_3$ single crystal”, Journal of crystal growth, 267 (1), 204-212.

Zhang S., Lee S.-M., Kim D.-H., Lee H.-Y., Shrout T. R., (2007), “Electromechanical Properties of PMN–PZT Piezoelectric Single Crystals Near Morphotropic Phase Boundary Compositions”, Journal of the American Ceramic Society, 90 (12), 3859-3862.

Zhang S., Sherlock N. P., Meyer Jr R. J., Shrout T. R., (2009), “Crystallographic dependence of loss in domain engineered relaxor-PT single crystals”, Applied Physics Letters, 94 (16), 162906.

Zhang S., Xia R., Lebrun L., Anderson D., Shrout T. R., (2005), “Piezoelectric materials for high power, high temperature applications”, Materials Letters, 59 (27), 3471-3475.

Zhang S. J., Lee S. M., Kim D. H., Lee H. Y., Shrout T. R., (2008a), “Characterization of Mn-modified $Pb(Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)})O_{(3)}$-$PbZrO_{(3)}$-$PbTiO_{(3)}$ single crystals for high power broad bandwidth transducers”, Applied Physics Letters, 93 (12).

Zhang X., Ai Z., Jia F., Zhang L., (2008b), “Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres”, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (3), 747-753.

Zhao C., (2011), “Ultrasonic motors: technologies and applications”, 1st Edition , Springer Science & Business Media.

Zhao W., Zhou H., Yan Y., Liu D., (2008), “Topochemical Synthesis of Plate-Like Na0.5Bi0.5TiO3 from Aurivillius Precursor”, Journal of the American Ceramic Society, 91 (4), 1322-1325.

ÖZGEÇMİŞ

Sinan DURSUN 1982 yılında Gebze'de doğmuştur. Lise öğrenimini Kocaeli Gebze ilçesi Sarkuysan Lisesi'nde tamamlamıştır. 2002 yılında Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında başarıyla bitirmiştir. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini 2011 yılında tamamlamış olup; aynı yıl doktora eğitimine Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalında başlamıştır. Aralık 2012-Şubat 2017 arasında Gebze Teknik Üniversitesi (ve GYTE) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bünyesinde Araştırma Görevlisi olarak hizmet vermiştir. Doktora tezini gerçekleştirebilmek için tez önerisinden yola çıkarak 'Kristalografik Dokuya Sahip Üstün Özellikli Piezoseramiklerin Ultrasonik Motor Uygulamaları' isimli TÜBİTAK 1005 projesi yazmış ve projesi kabul olmuştur. Projenin çıktıları ulusal gazete ve haber bültenlerinde geniş yankı bulmuştur. Proje başarı ile tamamlandıktan sonra TÜBİTAK 2214A "Doktora sırası yurt dışı arastırma bursu" ile doktora çalışmalarının bir bolümünü Penn State Üniversitesi'nde (Amerika Birleşik Devletleri) Prof. Dr. Kenji Uchino danışmanlığı altında yapmıştır. Doktora derecesini Şubat 2017'de aldıktan sonra Mart 2017'de Penn State Üniversitesi'nden doktora sonrasi araştırmacı (postdoc researcher) olarak kabul almış olup; Prof. Dr. Clive Randall danışmanlıgında Malzeme Araştırma Enstitüsünde (Materials Resrarch Institite) çalışmalarına devam etmektedir.