SERAMİK
Journal of the Turkish Ceramics Society

Seramik - Journal of the Turkish Ceramics Society, 1 (1) 14-20 (2021)

Özgün Araştırma Makalesi / Original Research Article

Kristalografik Dokuya Sahip $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ Piezoseramiklerin Bükücü-tipi Dönüştürücü Uygulamaları için Geliştirilmesi

Sedat ALKOY[1,2], Mustafa Ünsal ÜNVER [1], Sinan DURSUN[1], Ebru MENŞUR-ALKOY[1]

[1] *Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 41400 Gebze, Kocaeli*

[2] *ENS Piezoaygıtlar Ltd. Şti, 41480 Gebze, Kocaeli*

Sorumlu Yazar / Corresponding Author
Sedat ALKOY
sedal@gtu.edu.tr

Makale Bilgisi / Article Info
Sunulma / Received : 15.06.2020
Düzeltme / Revised : 01.07.2020
Kabul / Accepted : 02.07.2020

Destekleyen Kuruluş / Funding Agency
TÜBİTAK
Proje #: 114M518

Anahtar Kelimeler
Piezoseramik
Kristalografik Doku
PMN-PZT
Dönüştürücü

Keywords
Piezoceramic
Crystallographic Texture
PMN-PZT
Transducer

ORCID
Sedat Alk
https://orcid.org/0000-0002-4234-0228
Sinan Dursun
https://orcid.org/0000-0001-9270-3368
Ebru Mensur-Alkoy
https://orcid.org/0000-0001-7045-9771

Özet

Piezoelektrik tek kristaller anizotropik davranışa ve seramiklere kıyasla belirli kristalografik doğrultularda üstün özelliklere sahiptirler. Ancak söz konusu kristalleri büyütmenin zorluğu ve maliyeti nedeniyle sadece özel uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Alternatif olarak, polikristalin seramikler kristalografik dokuya sahip olacak şekilde üretildiklerinde belirli doğrultularda üstün özellikler sergileyebilmektedirler. Bu çalışmanın amacı da $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ (PMN-PZT) bileşimindeki piezoseramiklerin elektriksel olarak hem sert hem yumuşak karakter sergileyecek şekilde dokulu olarak üretim koşullarının geliştirilmesi ve bükücü tipi dönüştürücülerde (Bender type transducers) kullanılmasının sağlayacağı avantajın incelenmesidir. Çalışmada sözkonusu PMN-PZT sistemine Mn katkılaması yapılarak sert karakter ve tek kristal şablon parçacıkların ilave edilmesiyle de kristalografik olarak dokulandırılarak yumuşak karakter kazandırılmıştır. Üretilen katkılı ve dokulu nihai PMN-PZT seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel karakterizasyonu yapılmış ve sert karakterdeki ticari Pb $(Zr,Ti)O_3$ (PZT4) ile kıyaslanabilir seviyede özellik gösterdiği saptanmıştır. PMN-PZT dokulu seramikler ve PZT4'ten hazırlanan bükücü tipi dönüştürücülerin rezonans karakteristikleri kıyaslanmış ve dokulu seramiklerin daha yüksek bir elektromekanik bağlaşmaya sahip olduğu görülmüştür .

Development of $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ Piezoceramics with Crystallographic Texture for Bender-type Transducer Applications

Abstract

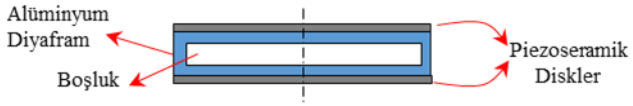
Piezoelectric single crystals have anisotropic behavior and superior properties in certain crystallographic directions compared to ceramics. However, they are used only in special applications due to the difficulty and cost of growing these crystals. Alternatively, polycrystalline ceramics may exhibit superior properties in certain directions when manufactured with crystallographic texture. The aim of the current study is to develop the processing conditions of $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ (PMN-PZT) composition in such a way that it displays electrically both hard and soft character, and finally investigate the advantage of its application to bender type transducers. In the study, MnO_2 was added to PMN-PZT system to induce a hard character. A crystallographic texture and a soft character was obtained by adding synthesized single crystal template particles during the tape casting stage followed by high temperature annealing. Electrical and electro-mechanical characterization of the textured PMN-PZT ceramics were conducted. It was found that it has properties that are comparable to the commercial $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT4) with hard character. Resonance characteristics of bender type transducers prepared from textured PMN-PZT ceramics and PZT4 were compared and it was observed that textured ceramics had a higher electromechanical coupling.

1 . GİRİŞ

Piezoelektriklik, mekanik gerilme ile elektriksel polarizasyon (düz etki) ve tersi olarak elektrik alan ile mekanik gerinim (ters etki) arasındaki doğrusal ilişkiyi temel alan fiziksel bir olgudur. 1880'li yıllarda ilk kez kuvars kristallerinde gözlenen bu olgu, 1946 yılında polikristalin barium titanat'ın ($BaTiO_3$) elektriksel kutuplama sonrası piezoelektrik özellik gösterdiğinin sergilenmesi ile yaygın kullanıma girmiştir. Kurşun zirkonat titanat ($Pb[Zr,Ti]O_3$) esaslı bileşiklerin 1954 yılında geliştirilmesi ile birlikte PZT'nin piezoseramikler arasında bugüne değin süren baskın rolü ortaya çıkmıştır. Son 20 yılda ise piezoelektrikler alanında ön plana çıkan gelişmelerden biri relaksör—kurşun titanat esaslı tek kristallerin ortaya çıkışı ve kullanıma girmesi olmuştur.[1] Yüksek piezoelektrik yük katsayıları (d_{33} > 2000 pC/N), yüksek elektromekanik bağlaşma katsayıları (k > 0,90) ile ön plana çıkan kurşun magnezyum niyobat — kurşun titanat (PMN-PT) ve kurşun çinko niyobat — kurşun titanat (PZN-PT) esaslı relaksör—PT tek kristallerindeki temel problemler ise tek kristal büyütmenin zorluğu, tek kristal ingotta özellikle titanium ayrışmasına bağlı olarak bileşim ve özelliklerde gözlenen değişimler[2] ve son olarak maliyettir. Yine son 20 yıl içerisinde piezoelektrikler alanında yaygınlığa ulaşan bir diğer konu da polikristallerin üretim kolaylığı ve düşük maliyeti ile tek kristallerin belirli doğrultulardaki üstün özelliklerini bir araya getirmeyi amaçlayan kristalografik dokulu piezoelektrik seramikler olmuştur.[3]

Literatürde özellikle PMN-PT esaslı sistemlerin kristalografik dokulu olarak üretimine dair çalışmalar mevcuttur.[4-6] Ancak, PMN-PT sisteminin Curie sıcaklığının ve piezoelektrik özelliklerinin daha da yükseltilmesi için PMN-PT sistemine $PbZrO_3$ eklenmesi [7,8] ve aktif dönüştürücü uygulamalarına yönelik olarak sert karakter kazandırılması için Mangan'ın alıcı katkı elementi olarak ilavesi [9] de son yıllarda uygulanan yaklaşımlardandır. Dokulu piezoelektrik seramiklere ilişkin literatürde rastlanan çalışmaların önemli bir kısmı seramik üretim süreçleri ve elektriksel karakteristiklere ilişkindir, ancak dokulu piezoseramiklerin aygıtlarda uygulaması üzerine çok az sayıda çalışma vardır. Bunun temel nedeni, doku oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan şerit döküm yöntemi ile genellikle ince katmanlar halinde seramik üretimi mümkünken, yaygın olarak kullanılan piezoelektrik dönüştürücü aygıtlarda genellikle kütlesel formda seramik kullanımının gerekmesidir.[10] Dolayısıyla dokulu piezoseramiklerden bir aygıt uygulaması yapılırken, ince kesitli seramik kullanılabilecek bir aygıt tasarlanması gerekmektedir.

Literatürdeki olası piezoelektrik aygıtlar incelendiğinde, ince kesitli seramiklerin kullanılabileceği aygıt alternatifleri olarak ultrasonik motorlar[11], unimorf veya bimorf formundaki eyleyici ve enerji hasatlayıcılar[12] ve bükücü (bender) tipi sualtı akustik dönüştürücüler akla gelmektedir. Grubumuzda dokulu seramiklerin aygıt uygulamalarına ilişkin yapılan çalışmalarda ultrasonik motor[11] ve enerji hasatlayıcı[12] geliştirilmiştir ve bu çalışmada da bükücü dönüştürücü uygulamasına ilişkin sonuçlar sunulmaktadır. Kelime anlamı olarak "bender" bükücü, bükme anlamına gelir ve bükülme, eğilme modunda çalışan aygıtlar için kullanılır. Temel tasarımı Şekil 1'de gösterilmiştir. Ortasında sığ bir boşluk içeren bir alüminyum diyaframın iki paralel yüzeyine yapıştırılmış disk şeklinde ince kesitli piezoelektriklerden oluşan bir tasarımı vardır.



Şekil 1. Bükücü dönüştürücünün şematik kesiti.

Sualtı akustik teknolojisinin ve askeri sonar uygulamalarının gelişimiyle birlikte, sualtı akustik dönüştürücüler esas olarak düşük frekanslı, geniş bantlı ve yüksek güçlü olacak şekilde geliştirilmiştir. Bender tipi dönüştürücüler de geleneksel dönüştürücü tasarımlarına kıyasla daha küçük boyut, daha hafif ve daha düşük çalışma frekansı gibi avantajlara sahiptirler. Tipik bir dizilişe sahip olan bu bender aygıt, her bir seramiğin polarize olduğu yönde bağlantısı yapılarak oluşturulmuştur. Böylece uygulanan bir voltaj her iki diyafram yapının da içe veya dışa doğru birlikte bükülmesine sebep olur. Piezoelektrik diskler alüminyum plakalara yapıştırıldığından dolayı tüm mekanizmanın bir bütün olarak titreşmesini sağlar. Plakalar, disklerin merkezinin en fazla yer değiştirmeyi deneyimlediği basit bir bükülme hareketi ile titreşir ve düşük frekanslarda kuvvetli ses dalgaları yaratabilir. Bu ses dalgaları denizaltı vb. deniz platformlarını algılamakta ya da su altını görüntülemekte kullanılmaktadır. Titreşim frekansı, bükücüye uygulanan alternatif akımın frekansı ayarlanarak kontrol edilebilir. Bu tip cihazların ince bir elastomer ile kaplanması su yalıtımının sağlanması açısından çok önemlidir.[13] Hem projektör hem de hidrofon uygulamaları için kullanımı mevcuttur. Hidrofon uygulamalarında ise yüzeye etkiyen basınç dalgası düz piezoelektrik etki aracılığı ile elektriksel bir sinyale dönüştürülmektedir.

Bu çalışmanın amacı;

- PMN-PT-PZ üçlü sisteminde morfotropik faz sınırına yakın, $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.25PbZrO_3$ - $0.35PbTiO_3$ bileşimindeki piezoelektrik seramiklere mangan (Mn) katkısı ile sert karakter kazandırılması,
- $\langle 001 \rangle_{pc}$ doğrultusunda kristalografik dokuya sahip olacak şekilde şablonlu tane büyütme yöntemi ile üretimi yoluyla yumuşak piezoelektrik karakterin geliştirilmesi
- İnce formda üretilen Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT seramiklerin bükücü tipi dönüştürücü (bender-type transducer) tasarımında kullanılarak, performansının ticari PZT-4 sert piezoseramikler ile kıyaslanması ve aygıt performansına etkisinin belirlenmesidir.

2. YÖNTEM

PMN-PZT tabanlı tozların sentezinde başlangıç hammaddeleri olarak $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$ (Alfa Aesar, %99, CAS: 56378-72-4) Nb_2O_5 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1313-96-8), $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ (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) kullanılmıştır. Öncelikle $MgNb_2O_6$ öncül tozu Columbite yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncül toz olarak $MgNb_2O_6$ kullanılması, bu sistemde her hangi bir ikincil faz oluşumuna yol açmadan saf PMN sentezlenmesini sağlamaktadır.[14] Magnezyum ve niyobyum kaynakları kullanılarak etanol bazlı olarak hazırlanan karışımlar bilyeli değirmende 24 saat karıştırıldıktan ve kurutulduktan sonra 1150°C' de 4 saat süre ile kalsine edilmiş ve $MgNb_2O_6$ elde edilmiştir. PMN-PZT tozları, $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ morfotropik faz bileşimini verecek oranlarda tartılan $MgNb_2O_6$ ve diğer başlangıç ham maddelerinin etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat karıştırılması, kurutulması ve 700-850°C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilmesi yoluyla elde edilmiştir. Kalsine edilen tozlara, sinterleme sırasında gerçekleşecek kurşun kaybının telafisi amacıyla fazladan ağır.%2 PbO (ZAG, %99, CAS: 1317-36-8) eklenmiştir. PMN-PZT tozlarının sentezi sırasında ayrıca molce%1,5 oranında MnO_2 (Sigma Aldrich, % 99, CAS: 1313-13-9) ilave edilerek Mn katkılaması yapılmıştır.

Dokulu piezoseramiklerin üretiminde kullanılacak baryum titanat ($BaTiO_3$) plakasal şablon parçacıkların üretiminde Liu vd.[15] tarafından geliştirilen 3 aşamalı ergiyik tuz sentez yöntemi kullanılmıştır.

Birinci aşamada B_2O_3 (Alfa Aesar, % 99, CAS: 1304-76-3), T_3O_2 (Alfa Aesar, % 99,5, CAS: 1317-80-2) tozları 1:1 oranında $NaCl+KCl$ tuzları ile karıştırılarak ve 1100°C' de 2 saat süre ile ısıl işleme tabi tutularak plakasal morfolojide öncül öncül $B_4Ti_3O_{12}$ (BiT) partikülleri sentezlenmiştir.

İkinci aşamada $BaCO_3$ ve T_3O_2 tozları ile $BaCl_2+KCl$ tuzlarından oluşan karışıma birinci aşamada sentezlenen BiT tozundan katılarak 1080˚C'de 1 saat süre ile gerçekleşen ısıl işlem sonucu yine plakasal morfolojide $BaB_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonları sentezlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise $BaCO_3$ tozu ve ikinci aşamada sentezlenen BaBiT plakasal parçacıkları $NaCl+KCl$ tuz karışımına eklenerek 950˚C'de 3 saat süren bir ısıl işlem sonucu plakasal morfolojide olan $BaTiO_3$ şablonları topokimyasal mikrokristal dönüşüm yoluyla sentezlenmiştir. Reaksiyon atıklarıyla birlikte katı halde bulunan BT şablon parçacıklarını saf olarak ayrıştırmak için sıcak su ile yıkama ve çözme işlemi yapılmıştır.

Sentezlenen Mn-katkılı PMN-PZT tozları, %3 oranında BT şablon parçacıkları ve şerit döküm bağlayıcı çözeltisi metil etil keton / etanol içerisine eklenerek manyetik karıştırıcıda kararlı bir şerit döküm asıltısı hazırlanmıştır. Cam altlık üzerinde, 10 cm/s sabit bıçak hızı ve 200 µm ile bıçak açıklığı ile şerit döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan şeritler kesilip üst üste dizildikten sonra tek eksenli preste 75°C'de 5 dakika süre ile 20 MPa altında preslenerek dairesel disk formunda lamine edilmiştir. Disklerin sinterleme işlemi 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre boyunca yapılmıştır. Sinterleme sonrası numunelerin paralel yüzeylerine gümüş elektrot uygulanmış ve iyi bir tutunma için 600°C'de 30 dakika süre ile elektrot pişirme işlemi uygulanmıştır. Dokulu seramiklerin elektriksel kutuplama işlemi 30 kV/cm elektrik alan altında, 120°C sıcaklıkta silikon yağı içerisinde 15 dakika süresince yapılmıştır. Kıyaslama amacıyla aynı yöntemler kullanılarak BT şablon eklenmeden dokusuz ancak Mn katkılı, veya BT şablon veya Mn eklenmeden dokusuz ve katkısız seramikler de üretilmiştir. Bu referans numunelerde sinterleme işlemi 1150°C sıcaklıkta 2 saat süre boyunca yapılmıştır. Referans numunelerde sinterleme süresi 2 saat iken dokulu seramiklerde sürenin 6 saat olmasının nedeni tane büyümesi ve doku oluşumuna olanak sağlayacak bir sürenin verilmesidir.

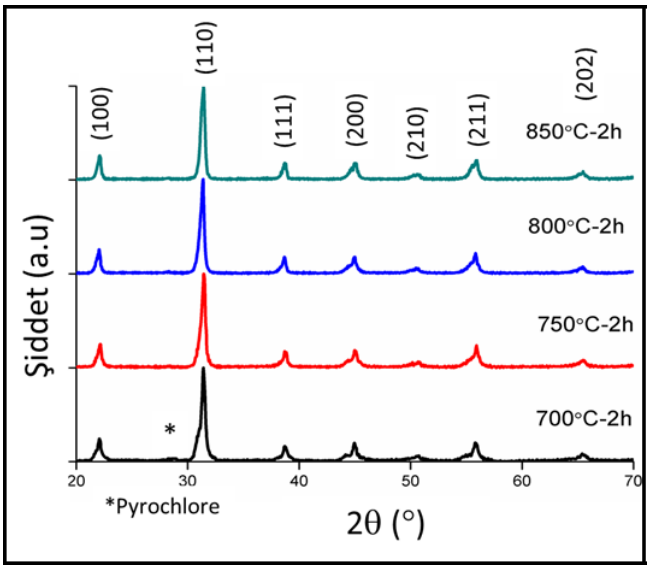
Tozların ve seramiklerin faz analizleri X-ışını kırınım cihazı - XRD (Rigaku Dmax 2200, Japan) ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak 2Θ = 20°-70° açıları arasında yapılmıştır. Mikroyapı incelemesi için ise taramalı elektron mikroskobu - SEM (XL30; FEI Co., USA) kullanılmıştır. Dielektrik ölçümler ve frekansa bağlı admitans ölçümleri LCR Metre (3532-50 Hioki, Japan) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ferroelektrik histerisiz eğrileri ferroelektrik test istasyonu (Precision LC; Radiant Technologies, Inc., USA) ile, bipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri ise ferroelektrik test istasyonu ile beraber uyumlu çalışan MTI-2000 fotonik sensör cihazı (MTI USA) ile yapılmıştır.

Bükücü dönüştürücünün (bender transducer) ön tasarımları ve analizleri ticari bir sonlu elemanlar analiz programı (ATILA, France) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Disk formundaki dönüştürücünün kesiti şematik olarak Şekil 1.'de verilmiştir. Bükücü dönüştürücü temel olarak, içerisinde disk formunda boşluk içeren bir alüminyum diyaframın paralel iki yüzeyine yapıştırılmış piezoseramik disklerden oluşmaktadır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Yapısal Özellikler

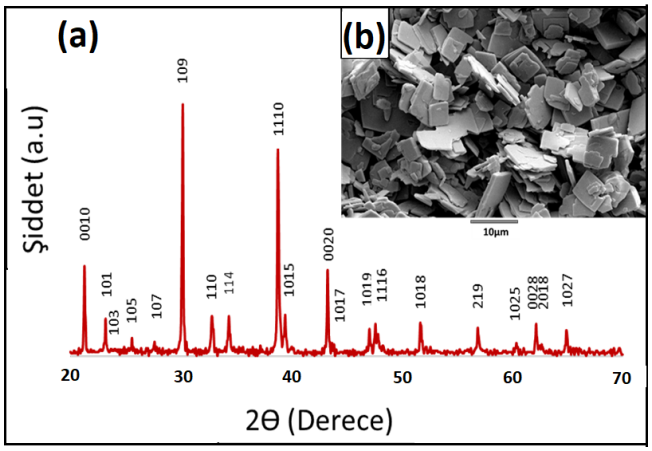
Çalışmada öncelikle 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait toz, kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için 700°C ile 850°C arasında 50°C lik farklarla 2 saat süre ile kalsinasyon uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen PMN-PZT tozunun XRD deseni Şekil 2.'de verilmiştir. 700°C de 2 saat boyunca kalsine edilen tozun XRD desenine bakıldığında pyrochlore fazı içerdiği görülmektedir. Ancak kalsinasyon sıcaklığın artmasıyla pyrochlore fazının yok olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kurşun kaybı da artacağından dolayı 750°C optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiş ve tüm sentezlenen tozlar da bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir.



Şekil 2 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen PMN-PZT tozlarının X-ışınları kırınım desenleri

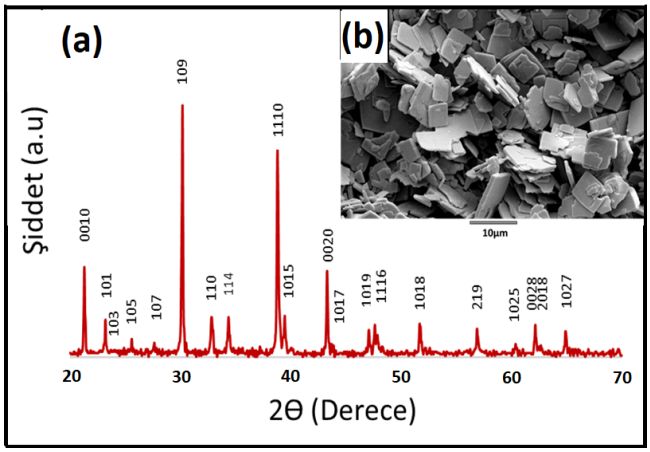
PMN-PZT seramiklerin şablonlu tane büyütme (Templated Grain Growth—TGG) yöntemi ile dokulu olarak üretilmesi için plakasal morfolojide tek kristal şablon parçacıklarına gereksinim vardır. Bu amaçla ergiyik tuz sentez yöntemi ile plakasal şekle sahip $BaTiO_3$ (BT) şablonları sentezlenmiştir. Bu aşamada BT şablonların seçilmesinin nedenlerinden biri plakasal morfolojiye sahip BT şablonların kurşunlu sistemde çözünmeden yapısını ve morfolojisini koruyarak kararlılığını sürdürebilmesidir. Bir diğer neden de BT şablonların PMN-PZT matrisi gibi kübik perovskite yapıda kristalleşmesi ve PMN-PZT'ye yakın bir birim kafes parametresine sahip olmasıdır. Ancak $BaTiO_3$ doğrudan ergiyik tuz yöntemiyle sentezlenmeye çalışıldığında taneler eş eksenli ve kübik benzeri bir morfolojide büyüme eğilimindedirler. Bu durumda elde edilen tek kristal BT parçacıklar anizometrik morfolojiye sahip olmamakta ve buna bağlı olarak da şablonlu tane büyütme yöntemi öncesi şerit döküm işleminde tercihli olarak şerit döküm yönüne parallel yönlenememektedirler. Bu nedenlerle BT şablon parçacıkların plakasal morfolojide büyütülmesi ancak 3 aşamalı bir ergiyik tuz sentez işlemi ile mümkün olmaktadır. Öncelikle kimyasal bileşimi farklı fakat anizometrik plakasal morfolojide büyüme eğiliminde olan bir bileşik seçilerek öncü şablon parçacıklar sentezlenir. Çalışmamızda da öncelikle tabakalı perovskite yapısında kristalleşen ve kristal yapısından dolayı uygun koşullarda doğal olarak pulsu (flake-like) bir morfolojide büyüme eğiliminde olan bizmut titanat - BiT ($Bi_4Ti_3O_{12}$), ötektik kompozisyonundaki NaCl-KCl tuz karışımı içerisinde oksit esaslı

başlangıç tozlarının 1100°C' de 2 saat süre ile ısıl işlem sonucu sentezlenmiştir. Şekil 3'te BiT şablon parçacıklarına ait XRD deseni ve SEM görüntüsü verilmiştir. BiT şablonların ikincil bir faz içermeden saf olarak ve amaçlandığı şekilde pulsu bir morfolojide elde edildiği görülmektedir.



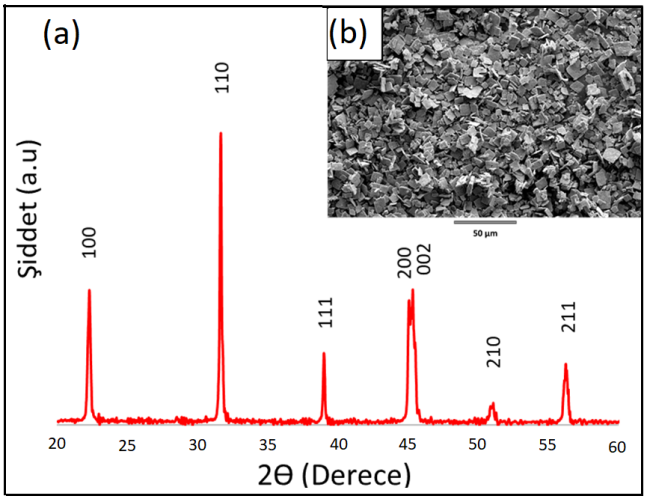
Şekil 3. $Bi_4Ti_3O_{12}$ şablon parçacıklarına ait (a) XRD deseni ve (b) SEM görüntüsü

İkinci aşamada sisteme BiT şablonlarının yanında baryum karbonat da eklenerek $BaCl_2$+KCl tuz karışımı içerisinde perovskite yapıdaki baryum bizmut titanat - BaBiT ($BaBi_4Ti_4O_{15}$) şablonları 1080°C' de 1 saat süre ısıl işleme tabi tutularak sentezlenmiştir. $BaBi_4Ti_4O_{15}$ bileşiği de tabakalı perovskite yapıda kristalleştiğinden büyüme morfolojisinin plakasal olması beklenmektedir. Ancak bu aşamada sözkonusu olan yeni bir tane büyümesi değil, varolan pulsu BiT parçacıklarının bünyesine Ba iyonlarının yerleşmesidir. Bu aşamada hem karbonatlı hammaddeden hem de tuz banyosundan baryum iyonları yapıya girmiştir. BaBiT şablon parçacıklarına ait XRD deseni ve SEM görüntüsü Şekil 4'de verilmiştir. XRD desenine bakıldığında piklerin tamamen $BaBi_4Ti_4O_{15}$'e ait olduğu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntüsünde de BaBiT şablonların istendiği şekilde plakasal morfolojide ve karesel formda sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 4. $BaBi_4Ti_4O_{15}$ şablon parçacıklarına ait (a) XRD deseni ve (b) SEM görüntüsü

En son aşamada ise tuz banyosuna BaBiT şablonları ile birlikte baryum karbonat eklenmiş ve 950°C'de 3 saat süre ısıl işleme tabi tutularak baryum iyonlarının yapıya girmesi ve topokimyasal mikro kristal dönüşüm , yani morfoloji korunurken kimyasal bileşimin değiştirilmesi yoluyla $BaTiO_3$ plakasal şablon parçacıkları üretilmiştir. Üretilen BT şablon parçacıkları içerisinde reaksiyon sonucu Bi_2O_3 bileşiğinin oluşacağı literatürde rapor edilmiştir. [15] Bu nedenle BT şablon parçacıkları içinde istenmeyen bileşiğin yapıdan giderilmesi için nitrik asit çözeltisi ile yıkama yapılarak temizlenmiştir. Şekil 5'te 3. aşama sonucunda elde edilen BT'ye ait XRD ve SEM görüntüsü bir arada verilmiştir. XRD desenine bakıldığında ikincil faz olan BiOCl tamamen yapıdan uzaklaştırılmış şekilde saf BT tozları elde edilip dokulu PMN-PZT seramiklerin hazırlanması için kullanılır hale geldiği görülmektedir.



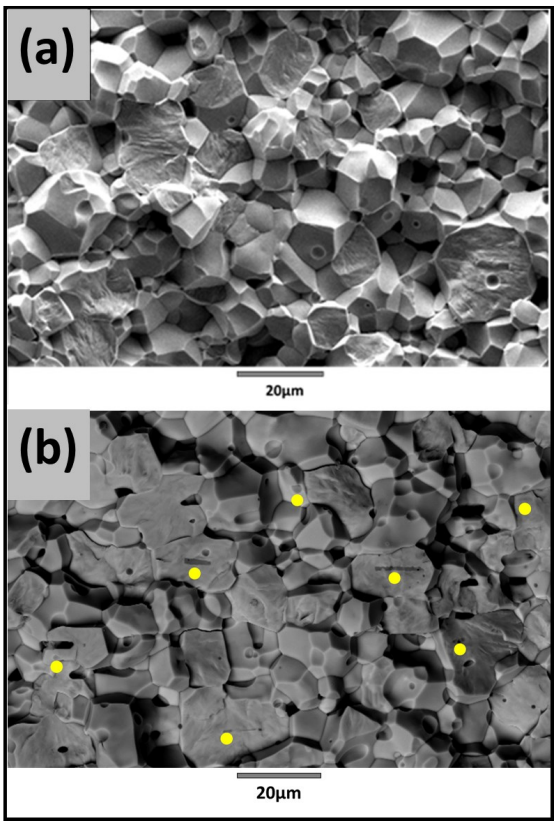
Şekil 5. $BaTiO_3$ şablon parçacıklarına ait (a) XRD deseni ve (b) SEM görüntüsü

PMN-PZT seramiklere doku kazandırmada kullanılacak şablon parçacıkların başarı ile sentezinden sonra %1,5 mol Mn katkılı PMN-PZT tozlarından hazırlanan hacimce %3 BT şablon parçacıkları içeren şerit döküm asıltılarından döküm yapılmıştır. Kurutma sonrasında şeritler sıcak tek eksenli preste lamine edilerek, şablon parçacıkların tercihli olarak yönlendiği yaş seramikler elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan sinterleme sırasında ince taneli PMN-PZT matris tozlarının çözünerek şablon parçacıklar üzerinde tekrar kristalleşmesi yoluyla kristalografik dokulu ve yönlenmiş taneli mikroyapıya sahip bir seramik (%1.5 Mn—%3BT) elde edilmiştir. Yine bu süreçte kıyas amacıyla Mn katkısı ve şablon parçacıkları içermeyen dokusuz seramikler (%0 Mn—%0BT) ve Mn katkılı ancak dokusuz (%1.5 Mn—%0BT) seramikler de hazırlanmıştır.

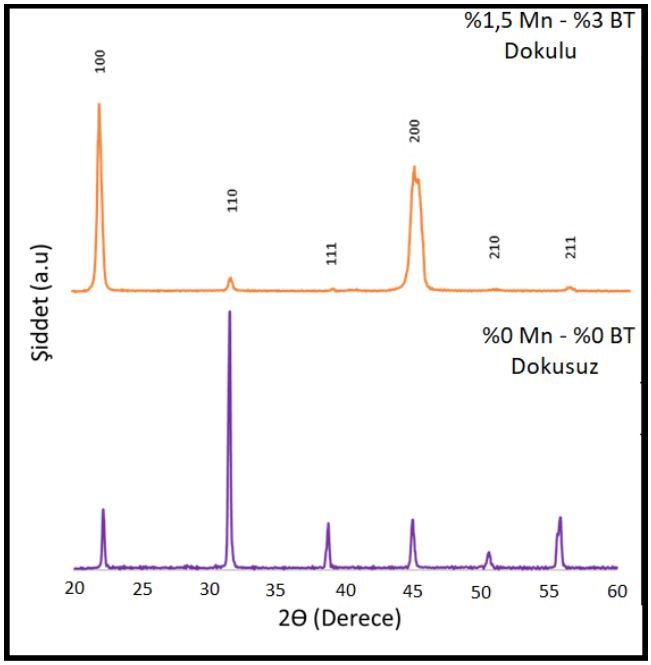
Şekil 6(a)'da görüldüğü gibi, katkısız ve dokusuz seramiklerin kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, mikroyapı çok yüzlü (polygonal) eş eksenli tanelerden oluşmaktadır. Şekil 6(b)'de verilen ve dokulu seramiğe ait mikroyapıda ise tanelerin içerisine gömülü BT şablon parçacıklarının tercihli olarak yatay doğrultuda, yani şerit döküm yönüne parallel doğrultuda uzandıkları görülmektedir. Bu mikroyapı karakteristiği tane yönlenmesinin ve kristalografik dokunun başarılı bir şekilde elde edildiğinin de net bir göstergesidir. Ayrıca her iki seramik de genel olarak yoğun görünmektedir. Şekil 6(b)'de tanelerin ortasında görünen boşlukların, numunenin kırılması sırasında tanenin ortasında yer alan şablon parçacığının sıyrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 7'de ise katkılı ve dokulu (%1.5 Mn—%3BT) PMN-PZT seramiklerin XRD desenleri katkısız ve dokusuz PMN-PZT seramiklerle kıyaslamalı olarak verilmiştir. Mn katkılı olup dokusuz olarak üretilen seramiklerin XRD desenleri (%1.5 Mn—%0BT) ise, Mn katkısının bir farka yol açmamış olduğu saptandığında burada sunulmamıştır. Şekilden de görüldüğü gibi dokusuz PMN-PZT seramik perovs-

kite yapıdan beklenen düzlemlere ait rasgele X-ışınları kırınım pikleri içerirken ve en yüksek şiddete sahip pik (110) düzlemine ait iken, dokulu seramikte ise temel olarak (001) ve (002) düzlemlerine ait pikler gözlemlenmektedir. Bu da kristalografik olarak yüksek oranda yönlenmiş bir yapının elde edildiğini kanıtlamaktadır.



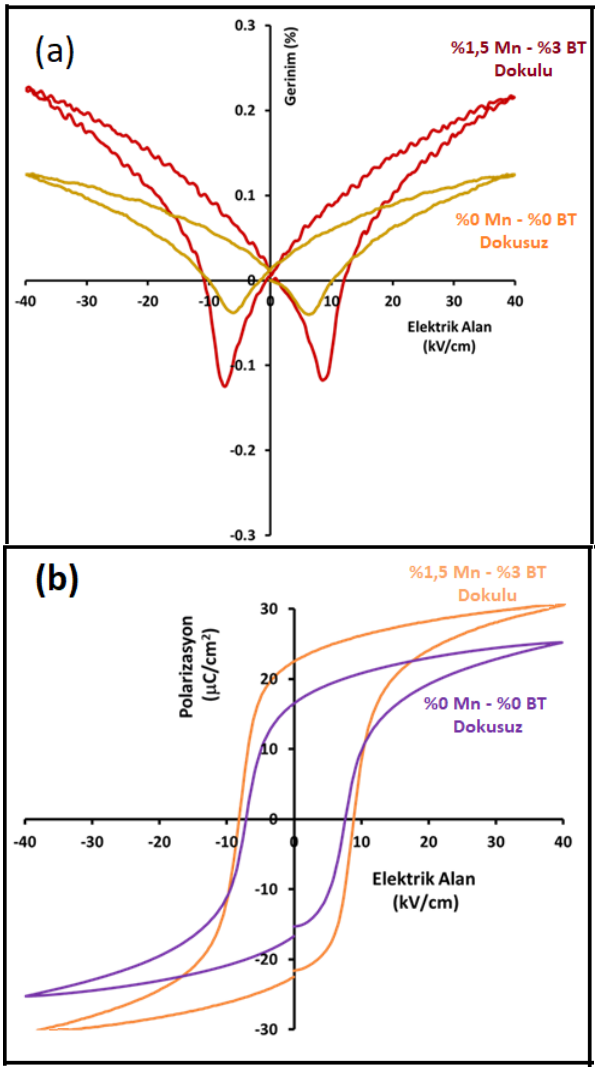
Şekil 6. (a) 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen katkısız ve dokusuz (%0 Mn—%0BT) ve **(b)** 1150°C'de 6 saat sinterlenen katkılı ve dokulu PMN-PZT (%1.5 Mn—%3BT) seramiklerin SEM görüntüleri. Şablon parçacıkları sari noktalar ile işaretlenmiştir.



Şekil 7. 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen katkısız ve dokusuz (%0 Mn—%0BT) ve 1150°C'de 6 saat sinterlenen katkılı ve dokulu PMN-PZT (%1.5 Mn—%3BT) seramiklerin XRD desenleri.

3.2. Elektriksel ve Elektromekanik Özellikler

Dokusuz-katkısız ve dokulu-katkılı olarak üretilen PMN-PZT seramiklerin yapısal özellikleri kıyaslandıktan sonra elektriksel özelliklerinin de değişimi incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı katkılama ve dokulu üretim yoluyla PMN-PZT'nin elektriksel olarak hem sert hem de yumuşak karakteristiklerinin artırılmasıdır. Bu amaçla IEEE stadartlarında[16] hazırlanan numunelerin dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri karakterize edilmiştir. Şekil 8(a)'da gerinim—elektrik alan (x-E) ve Şekil 8(b)'de polarizasyon—elektrik alan (P-E) davranışları %1.5 mol MnO_2 katkılaması ve hacimce %3 oranında BT şablon parçacıkların eklenmesiyle sentezlenen dokulu seramikler (%1.5 Mn—%3BT) ile katkısız—dokusuz olarak üretilmiş PMN-PZT seramikler (%0 Mn—%0BT) için kıyaslanmıştır. Bu eğrilerden, katkılama ve özellikle doku gelişimine bağlı olarak PMN -PZT'nin elektrik alan altında indüklenen gerinim değerleri katkısız ve dokusuz seramiklere göre iki kat arttığı görülmektedir. P-E histerisiz eğrilerinde de, kalıntı ve maksimum polarizasyon değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmekle birlikte bu artış gerinimdeki kadar çarpıcı değildir. Bu artışların, kristalografik yönlenmeye bağlı olarak domain duvarı hareketinin artması ve bunun piezoelektrik etkiye yaptığı dışsal (extrinsic) katkının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8. %1.5 mol Mn katkılı ve hacimce %3 BT şablon içeren dokulu PMN-PZT (%1.5 Mn—%3BT) seramik ile katkısız ve dokusuz PMN-PZT (%0 Mn—%0BT) seramiklere ait **(a)** gerinim—elektrik alan ve **(b)** polarizasyon—elektrik alan eğrileri

Çalışmada ölçülen elektrik ve elektromekanik özelliklerin tümü Tablo 1.'de, ticari PZT-4 seramikleri ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi katkısız ve dokusuz seramiğe Mangan ilavesi ile birlikte elektromekanik özelliklerde (d_{33} & k_p) kısmi iyileşme gerçekleşirken, beklendiği şekilde dielektrik sabitinde de (K) kısmi bir düşüş gözlenmiştir. Ancak Mn'ın temel etkisi mekanik kalite faktöründe (Q_m) gözlenen yaklaşık 4 katlık bir artış ve kayıp tanjantında (tanδ) gözlenen çarpıcı düşüştür. Bu değişiklikler PMN-PZT'de, amaçlandığı gibi, elektriksel olarak sert bir karakterin ortaya çıktığına işaret etmektedir. Elektriksel olarak sert karakter, piezoelektriklerin alternatif akım altında aktif olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Öte yandan sert karakterin ortaya çıkması, görüldüğü gibi performansı belirleyen elektromekanik özelliklerde düşüşe yol açmıştır.

Elektromekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve performansı artıran yumuşak karakterin artışı ise Tablo 1'den de görüldüğü gibi Mn katkılı seramikte dokunun gelişimi ile birlikte sağlanmıştır. Piezoelektrik özellikler yaklaşık 3 katına çıkarken elektromekanik bağlaşma katsayısı ve dielektrik sabitinde de Mn katkılı seramiklere kıyasla %50 artış sağlanmıştır. En önemlisi de, dokunun gelişimi ile birlikte gözlenen bu artışlar, Mn katkısının sağladığı iyileştirmelerden ödün verilmeden elde edilebilmiştir.

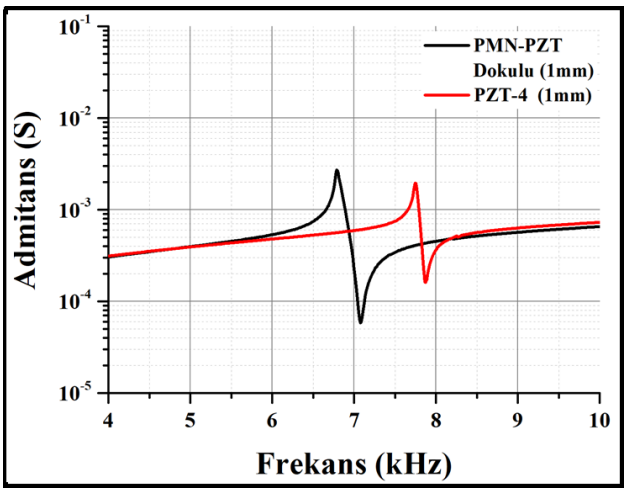
Tablo 1. PMN-PZT seramiklerin elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

Özellik	Katkısız Dokusuz %0 Mn %0 BT	Mn Katkılı Dokusuz %1,5 Mn %0 BT	Mn Katkılı Dokulu %1,5 Mn %0 BT	PZT 4 Sunny Tec Inc.
Piezoelektrik d_{33} Katsayısı (pC/N)	185	210	610	320
Elektromek. Bağlaşma Katsayısı - k_p	0,35	0,53	0,78	0,65
Mekanik Kalite Faktörü - Q_m	135	550	550	600
Dielektrik Sabiti - K	860	750	1320	1280
Kayıp Tanjantı - tanδ	1,23	0,45	0,30	0,40
Kalıntı Polarizasyon - P_r ($\mu C/cm^2$)	17,0	22,0	22,5	36,0

Elektriksel özelliklere bir bütün olarak bakıldığında, çalışmada amaçlandığı şekilde, elektriksel olarak sert karakter Mn katkısı ile artırılırken yumuşak karakter de dokunun gelişimi ile birlikte artmıştır. Sonuçta, bünyesinde hem sert hem de yumuşak karakteri barındıran ve ticari PZT-4 seramiklerinden çok daha üstün özellikler gösteren bir malzeme geliştirilmiştir. Çalışmanın son kısmı ise elektriksel özelliklerde elde edilen bu iyileştirmelerin uygulamada aygıt performansına nasıl yansıyacağının saptanmasıdır. Takip eden bölümde ince kesitli dokulu seramikler kullanılarak tasarlanan aygıtın yapımı ve özellikleri verilmiştir.

3.3. Dönüştürücü Aygıt Uygulaması

Çalışmamızda üretilen bükücü dönüştürücünün montajında ilk olarak birbiri içine geçen alüminyum kapaklar yalıtkan bir yapıştırıcı ile yapıştırılmış, ardından seramik diskler metal kapakların her iki yüzeyine tam merkezine gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Elektriksel kontak için kabloların lehimlenmesi sonrasında bükücü dönüştürücülerin hava ortamındaki rezonans davranışı admitans-frekans ölçümü ile incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 9.'da verilmiştir. Buna göre 1 mm kalınlığına sahip Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT seramiklerden üretilen bükücü dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) 6,785 kHz, anti rezonans frekansı (f_a) ise 7,046 kHz dir. Öte yandan 1 mm kalınlığındaki ticari PZT4 seramiklerden üretilmiş bükücü dönüştürücülerde ise f_r = 7,747 kHz ve f_a = 7,867 kHz olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında, Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT seramiklerden üretilen bükücü dönüştürücünün Tablo 1.'den de görüldüğü gibi malzemenin PZT-4'e kıyasla daha yüksek elektromekanik bağlaşma katsayısına (k_p) ve piezoelektrik yük katsayısına (d_{33}) sahip olması nedeniyle daha düşük fekanslarda çalışan ve daha geniş bant aralığına sahip bir bükücü dönüştürücünün üretimine olanak tanıdığı net olarak görülmektedir. Bu sonuç doku gelişiminin performansta beklenen artışı sağladığını kanıtlamaktadır.



Şekil 9. 1 mm kalınlığında Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilen bükücü dönüştürücülerin admitans-frekans grafiği

4. SONUÇ

Bu çalışma, PMN-PZT esaslı piezoseramiklerin özelliklerinin katkılama ve kristalografik doku gelişimi yoluyla geliştirilmesi ve dokulu seramiklerin bir aygıtta uygulamasının gösterilmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışma sonunda, PMN-PZT piezoseramiklere yapılan Mangan ilavesi ile mekanik kalite faktöründe 4 kata varan artış ve kayıp tanjantında %50'den fazla düşüş elde edilerek piezoseramiğe elektriksel sert karakter kazandırılmıştır. Mn katkılı PMN-PZT seramiklerin şablonlu tane büyütme yöntemi ile kristalografik bir dokuya sahip olacak şekilde üretilmesi sayesinde elektromekanik özelliklerde 3 kata varan artışlar elde edilerek, sert karakterden ödün verilmeden yumuşak karakter de artırılmıştır. Elektriksel özelliklerde elde edilen bu çarpıcı iyileştirmeler sonucunda, bükücü dönüştürücü uygulamasında kullanılan Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT piezoseramikler, ticari PZT-4 seramiklerinden üretilen dönüştürücülere kıyasla daha geniş bir bant aralığına sahip olmuş ve daha düşük frekansta kullanıma olanak sağlamıştır.

Bu çalışmanın sonucunda;

- PMN-PZT seramikler saf perovskite fazında yoğun bir formda şerit döküm yöntemi ile üretilmiştir.
- Mangan ilavesi ile Q_m 4 kat artmış ve tanδ %50'den fazla düşmüş ve PMN-PZT'ye elektriksel sert karakter kazandırılmıştır.
- Şablonlu tane büyütme yöntemi ile kristalografik bir dokuya sahip olacak şekilde üretilen PMN-PZT'nin piezoelektrik d_{33} katsayısı 3 kat ve k_p %50 artarak, sert karakterden ödün verilmeden yumuşak karakter de kazandırılmıştır.
- Bükücü dönüştürücü uygulamasında kullanılan Mn katkılı ve dokulu PMN-PZT piezoseramikler, ticari piezoseramiklere kıyasla daha geniş bir bant aralığına sahip olmuştur.

Kaynakça

[1] K. Uchino, "The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective", *Advanced Piezoelectric Materials – Science and Technology*, K. Uchino (Editor), Woodhead Publishing, 1-92 (2017).

[2] K.T. Zawilski, M.C.C. Custodio, R.C. DeMattei, S.G. Lee, R.G. Monteiro, H. Odagawa, R.S. Feigelson, "Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate–lead titanate single crystals", *J. Crystal Growth*, **258** (3-4) 353–367 (2003).

[3] G. Messing, S. Poterala, Y. Chang, T. Frueh, E. Kupp, B. Watson, R. Meyer, "Texture-engineered ceramics—Property enhancements through crystallographic tailoring", *Journal of Materials Research*, **32** (17) 3219-3241 (2017).

[4] E.M. Sabolsky, A.R. James, S. Kwon, S. Trolier-McKinstry, and G.L. Messing, "Piezoelectric properties of 〈001〉 textured $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ ceramics", Applied *Physics Letters*, **78** (17), 2551 (2001).

[5] A. Berksoy-Yavuz, E. Mensur-Alkoy, "Enhanced Soft Character of Crystallographically Textured Mn-Doped Binary 0.675 [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] - 0.325 [$PbTiO_3$] Ceramics", *Journal of Electronic Materials,* **47** (11) 6557-6566 (2018).

[6] A. Berksoy-Yavuz and E. Mensur-Alkoy, "Electrical Properties and Impedance Spectroscopy of Crystallographically Textured 0.675 [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] - 0.325 [$PbTiO_3$] Ceramics", *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*, **29** (15) 13310-13320 (2018).

[7] O. Ise, K. Satoh, Y. Mamiya, "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** (9B) 5531–5534 (1999).

[8] S. Dursun, E. Mensur-Alkoy, M.U. Unver, S. Alkoy, "Enhancement of electrical properties in the ternary PMN–PT–PZ through compositional variation, crystallographic texture, and quenching", *Journal of the American Ceramic Society*, **103** (4) 2499–2508 (2020).

[9] Y. Yan, K.H. Cho, S. Priya, "Piezoelectric properties and temperature stability of Mn-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ textured ceramics", *Applied Physics Letters*, **100** (13) 132908 (2012).

[10] J.F. Tressler, S. Alkoy, R.E. Newnham, "Piezoelectric sensors and sensor materials", *Journal of Electroceramics*, **2** (4) 257–272 (1998).

[11] S. Dursun, "Ultrasonic motor applications of crystallographically textured piezoceramics", *Ph.D. Dissertation*. Gebze Technical University (2017).

[12] A. Berksoy-Yavuz, U. Savacı, S. Turan, S. Alkoy and E. Mensur-Alkoy, "Structural Features and Energy Harvester Device Applications of Textured 0.675 PMN - 0.325 PT Piezoceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31** (3) 9650–9659 (2020).

[13] J. L. Delany, "Bender transducer design and operation", The *Journal of the Acoustical Society of America*, **109** (2) 554-562 (2001).

[14] T.R. Shrout, S.L. Swartz "Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate", *Materials Research Bulletin*, **18** (6) 663-667 (1983).

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

[16] IEEE, 1988. Standard on Piezoelectricity. *https://ieeexplore.ieee.org/document/26560* (Access date: 01/10/2020).