



PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] ESASLI SERAMİKLERDE KOMPOZİSYONUN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİ

¹Hürşit Sefa AYDIN, ²Volkan KALEM

^{1,2} Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya/TÜRKİYE
¹ hsafaaydin@gmail.com, ² vkalem@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 05.02.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 23.02.2016)

ÖZ: Bu çalışmada, çok kristalli (1-x)PMN-(x)PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] (x=0,30-0,39) piezoelektrik seramikleri katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretim aşamasında istenilmeyen piroklor fazının oluşumunu engellemek için literatür çalışmalarından faydalanılarak %5 mol ekstra MgO tozu kullanılmıştır. Mikro yapı ve kompozisyon analizleri; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile; elektriksel karakterizasyon ise empendans analizörü ve Berlincourt d33-piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstra MgO ve tek kalsinasyon adımı kullanılarak piroklor faz oluşumunun büyük oranda engellendiği görülmüştür. XRD sonuçları PT miktarının artışı ile birlikte rombohedral fazdan tetragonal faza bir dönüşüm olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, değişen PMN-PT kompozisyonunun dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, 0,30<x<0,39 kompozisyon aralığında rombohedral ve tetragonal fazların bir arada olduğunu ve x=0,33 kompozisyonunun optimum elektriksel özellikler (d₃₃=480 pC/N, K^T=4556, k_p=0,505, tanδ=%2,9, Q_m=59,6, T_c=150 °C) sergilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik Özellikler, Dielektrik Özellikler, Perovskit, Piroklor, PMN-PT

Effect of Composition on the Structural and Electrical Properties of PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] Based Ceramics

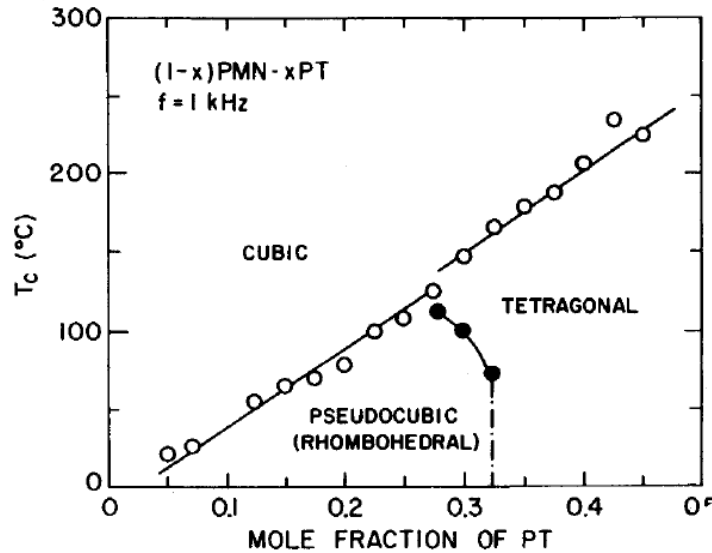
ABSTRACT: Polycrystalline samples of (1-x)PMN-(x)PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] (x=0.30 to 0.39) piezoelectric ceramics were synthesized via a solid-state reaction route. Based on the previous literature, 5% mol excess MgO was used in order to eliminate the formation of unwanted pyrochlore phase. Microstructural and compositional analyses have been carried out using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Besides, electrical characterization was performed by using impedance analyzer and Berlincourt d33-piezometer. Formation of the pyrochlore phase was eliminated significantly by using excess MgO and one-step calcination method. XRD patterns indicated a transition from rhombohedral to tetragonal phase with increasing PT content. Effect of altering PMN-PT composition on the piezoelectric and dielectric properties was also investigated. The results showed that the rhombohedral and tetragonal phases coexisted at 0.30<x<0.39 and the ceramic with x=0.33 possessed the optimum properties (d₃₃=480 pC/N, K^T=4556, k_p=0.505, tanδ=2.9%, Q_m=59.6, T_c=150 °C).

Key Words: Piezoelectric Properties, Dielectric Properties, Perovskite, Pyrochlore, PMN-PT

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Relaksör ferroelektrik bir malzeme olan kurşun magnezyum niyobat [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PMN], $A(B'B'')\text{O}_3$ tipi kompleks perovksit yapıya sahiptir. 1980'lerde geliştirilen PMN esaslı seramikler özellikle yüksek dielektrik sabitleri (~ 10000) nedeniyle kapasitör uygulamalarında kullanılan en önemli seramik kompozisyonları haline gelmişlerdir (Swartz ve Shrout, 1982, Brown ve diğ., 1997). Fakat ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı, T_c) -15°C gibi oldukça düşük bir değerde olması bu uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Bu düşük T_c değeri, daha yüksek dönüşüm sıcaklıklarına sahip bileşenlerin PMN'ye ilavesi ile arttırılabilir. Bunlara en iyi örneklerden biri, 490°C civarında faz dönüşümüne sahip normal ferroelektrik özellik gösteren kurşun titanattır [PbTiO_3 - PT] (Park ve Shrout, 1997a). PMN'ye yaklaşık %28 molün üstünde PT ilavesi yapıldığında sistem normal ferroelektrik yapıya dönüşür ve T_c değeri de 130°C 'nin üstüne çıkar (Haertling, 1999).

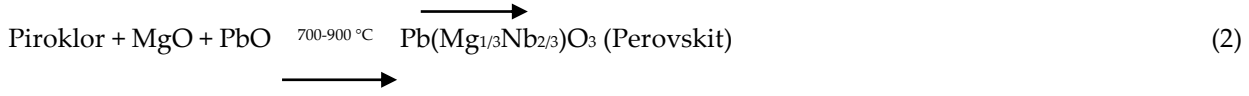
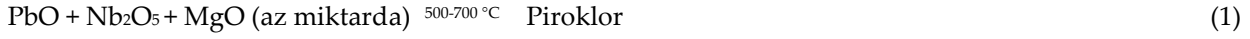
Katı çözelti oluşturan $(1-x)\text{PMN-(x)PT}$ ikili sisteminde oda sıcaklığında yaklaşık olarak $x=0,325$ kompozisyonunda psüdokübik (rombohedral) ve tetragonal fazları ayıran bir morfortropik faz sınırı (MFS) oluşmaktadır (Şekil 1). MFS civarındaki kompozisyonlarda da PMN'ye benzer olarak yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler gözlemlenmiştir. Örneğin $(1-x)\text{PMN-(x)PT}$ ($x=0,32-0,33$) kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki serbest dielektrik sabiti (K^T) ≈ 3700 , dielektrik kaybı ($\tan\delta$) $\approx \%2$, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) = $590-640$ pC/N ve düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısının (k_p) = $\%61-\%62$ olduğu ortaya koyulmuştur (Kelly ve diğ., 1997). Özellikle d_{33} ve K^T değerleri, piezoelektrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kurşun zirkonyum titanat [$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - PZT] seramiğinden çok daha yüksektir (Eugene ve diğ., 1998, Haertling, 1999). Bu üstün özellikleri nedeniyle, PMN-PT seramikleri; çok katmanlı kapasitörler, eyleyiciler, sensörler, enerji dönüştürücüler ve elektro-optik cihaz uygulamalarında kullanıma uygundur (Park ve Shrout, 1997b, Cross, 1994). Ancak, istenilen perovksit yapıda PMN-PT üretimi, bu tip uygulamalarda geniş çapta kullanılan PZT ve baryum titanat [BaTiO_3 - BT] kompozisyonlarının üretimine kıyasla kolay değildir. Bu nedenle, PMN-PT seramiklerinden elektronik seramik endüstrisinde PZT ve BT kadar yararlanılamamaktadır.



Şekil 1. PMN-PT sistemine ait faz diyagramı (Choi ve diğ., 1989)

Figure 1. Phase diagram of PMN-PT system

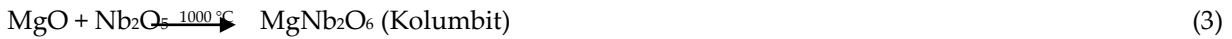
Diğer birçok ferroelektrik seramiğin aksine, PMN-PT'nin perovksit yapıda üretilmesi, başlangıç oksit hammadde karışımının kalsinasyonu ile basitçe elde edilemez. PMN üretiminde kullanılan oksit karışımının kalsinasyonu sırasında aşağıdaki reaksiyon adımlarının olduğu literatürde ortaya koyulmuştur (Inada, 1977, Bouquin ve diğ., 1991):



Bu iki reaksiyondan (2) reaksiyonu tam anlamıyla denk değildir; bu da istenmeyen piroklor fazının tamamıyla perovskite dönüşmediğini gösterir. Son ürün, perovskit ve piroklor fazlarının bir karışımıdır. Piroklor fazı hem çok düşük Curie sıcaklığına ($T_c \approx -70^\circ\text{C}$) hem de düşük dielektrik sabitine sahip olduğundan, yapısında bulunduğu tüm ferroelektrik malzemelerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır (Taşpınar, 1997, Bouquin ve diğ., 1991).

Piroklor fazı birçok farklı kimyasal kompozisyonda ortaya çıkabilir. Bugüne kadar rapor edilen kompozisyonlardan bazıları; $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_5$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (Bouquin ve diğ., 1991), $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Inada, 1977), $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ (Shrout ve Swartz, 1983), $\text{Pb}_{1.86}\text{Nb}_{1.76}\text{Mg}_{0.24}\text{O}_6$ (Wakiya ve diğ., 1993), $\text{Pb}_{(3+3x/2)}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{0.65}$ ($0 < x < 0,5$) (Wakiya ve diğ., 1994) ve $\text{Pb}_{2-x}(\text{Mg}_{0.286}\text{Nb}_{1.714})\text{O}_{6.571-x}$ ($0 < x < 0,286$)'dır (Guha, 1999). Bu kimyasal formüllerin ortak yanı, piroklor fazının temelde PbO ve Nb₂O₅ oksitlerinden oluşması ve ayrıca az bir miktar MgO de ihtiva edebilmesidir. Perovskit fazda Pb/Nb oranı 1,5 iken, piroklor fazda bu oran 1,5'tan daha az ya da tam bu değerdedir. Bu nedenle, piroklordan perovskite dönüşüm reaksiyonu (reaksiyon 1.2); MgO'nun ve bir miktar da PbO'nun piroklor latisine difüzyon prosesi olarak tanımlanabilir. Bu üç oksit içinde en düşük ergime sıcaklığına (~888 °C) sahip olan PbO'nun piroklor latisindeki difüzyon hızının da en yüksek olması beklenir (West ve Astle, 1979). Bu nedenle, bu reaksiyonun hızını belirleyen asıl etken düşük difüzyon hızına sahip olan MgO'dur. PMN-PT sisteminde, reaksiyona giren bileşenlerin homojenliğinin artırılması, bu bileşenler arasındaki difüzyonu ve reaksiyonu hızlandırır. Bu durum göz önüne alınarak, MgO'nun oksit karışımındaki homojen dağılımı ve parçacık boyutunun küçültülmesinin perovskit faz oluşumuna olumlu etki ettiği belirlenmiştir (Taşpınar, 1997).

Yukardaki tartışma esas alındığında, piroklor içermeyen PMN-PT tozunun elde edilebilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin, özellikle MgO'nun, homojenliğinin artırılmasının asıl önemli faktör olduğu söylenebilir. Şu ana kadar geliştirilen birçok yöntem, bu prensibe dayanarak piroklor fazının oluşumunu engellemeyi sağlamıştır. Bu yöntemler temelde: (1) iki adımlı kalsinasyon yöntemi ve (2) tek adımlı kalsinasyon yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Swartz ve Shrout (1982), iki kalsinasyon adımından oluşan kolumbit yöntemini geliştirerek piroklor fazının oluşumunu engellemeyi başaran ilk bilim insanları olmuşlardır:



İlk kalsinasyon adımı (reaksiyon 3), Nb₂O₅ ve MgO karışımı 1000 °C civarında ısı işleme tabi tutularak kolumbit fazının oluşması sağlanır. İkinci kalsinasyon adımı MgNb₂O₆, PbO ile karıştırılır ve ısı işlem yoluyla reaksiyona sokulur. Böylece, Nb₂O₅ ve MgO'nun önceden reaksiyona sokularak atomik seviyede üniform olarak karışmış olmaları sağlanır. PbO nispeten daha kolay difüze olduğundan, reaksiyon 4 daha düşük sıcaklıkta tamamlanır. Ayrıca PbO ve Nb₂O₅ taneciklerinin direk teması engellenmiş ve bu sayede piroklor oluşumunun önüne geçilmiş olur.

Bugüne kadar geliştirilmiş diğer birçok yöntem ise tek adımlı kalsinasyon yaklaşımını esas almaktadır. Bunlar; sol-jel, solüsyon esaslı prosesler, Mg(NO₃)₂ karıştırma, birlikte çöktürme yöntemleri, mekanokimyasal pulverizasyon ve termal püskürtme yöntemleridir. Bu yöntemler; ya yüksek enerjili öğütme metodu kullanarak ya da toz karakteristiklerini optimize ederek reaksiyona giren bileşenlerin reaktivitelerinin artırılması prensibine dayanır. Söz konusu toz karakteristikleri; parçacık boyutu, spesifik yüzey alanı, başlangıç hammaddelerinin reaktivitesi gibi özellikleri kapsamaktadır.

Yukarda verilen iki yaklaşım uygulanarak PMN-PT sisteminde piroklor faz oluşumu kısmen ya da tamamıyla engellenebilmiştir. Ancak bu yaklaşımlarla seramik üretimi birden çok adım içermektedir.

Örneğin, geleneksel iki adımlı kalsinasyon yönteminde, perovskit fazda PMN elde edebilmek için iki öğütme ve iki kalsinasyon adımı gerekmektedir. Tek adımlı kalsinasyon yönteminde ise ya özel hammaddeler ya da özel ekipmanlar kullanılır. Sol-jel yöntemi, solüsyon esaslı prosesler, birlikte çöktürme ve termal püskürtme gibi bazı yöntemlerde ise geleneksel kolumbit yönteminden daha fazla proses adımları uygulanmaktadır.

Bu yöntemlerin dışında, stokiometrik miktardan daha fazla MgO kullanımının da piroklor oluşumunun engellenmesinde pozitif etkisi olduğu bildirilmiştir (Swartz ve diğ., 1984, Bouquin ve diğ., 1991, Cao ve diğ., 2010). PMN-PT seramiklerinde değişen PMN-PT kompozisyonunun özellikler üzerine etkisinin incelendiği daha önceki çalışmalarda genelde kolumbit yöntemi kullanılmıştır (Choi ve diğ., 1989, Kelly ve diğ., 1997). Bu çalışmada ise PMN-PT esaslı seramikler, kompleks ve çok aşamalı yöntemler yerine sadece ekstra MgO ve tek kalsinasyon adımı kullanılarak katı-hal sentezleme yöntemiyle üretilmiştir. (1-x)PMN-(x)PT (x=0,30-0,39) sisteminde değişen kompozisyonun; mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Seramik Tozlarının Üretimi (Preparation of Ceramic Powders)

Bu çalışma kapsamında çok kristalli PMN-PT piezoelektrik seramik tozları, toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metoduyla üretilmiştir. Üründe istenilmeyen fazların oluşumunu engellemek için kompozisyonda fazlardan MgO kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç hammaddeleri; PbO (%99,9 saflıkta, -325 meş, toz, Alfa Aesar), MgO (%99 saflıkta, -325 meş, toz, Sigma-Aldrich), Nb₂O₅ (%99,5 saflıkta, -100 meş, toz, Alfa Aesar) ve TiO₂ (%99 saflıkta, -325 meş, toz, Sigma-Aldrich) oksit tozlarıdır. Hazırlanan her bir (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃] - x[PbTiO₃] (x=0,30-0,39) kompozisyonuna göre ekstra %5 mol MgO ilavesi yapılmıştır.

Seçilen PMN-PT kompozisyonuna göre oksit tozları tartıldıktan sonra, toz boyutunu küçültmek ve tozların homojen karışmasını sağlamak için bilyeli değirmende 8 saat öğütme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem; 5 mm çapında ZrO₂ bilyelerin ve etanol sıvısının bulunduğu polietilen kap içerisinde, 200 d/dak. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Karışan tozlar etüv içerisinde 90 °C'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen homojen toz karışımı, 90 MPa basınç altında, tek eksenli kuru preste disk şeklinde kalıplanarak pelet haline getirilmiştir. Kalsinasyon işlemi kül fırında 850 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha sonra agat havanda öğütülen pelet, toz haline getirilerek tekrar bilyeli değirmende öğütmeye tabi tutulmuştur. Bu işlem 24 saat boyunca aynı bilye, sıvı ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İstenilen nihai PMN-PT tozları bu şekilde üretilmiştir.

Etüvde uygulanan kurutma işleminden sonra tozlara ağırlıkça %2 PVA (polivinil alkol - [CH₂CH(OH)]_n, Ma=6000) bağlayıcı eklenmiş ve tozlar 100 µm'lik elekten geçirilmiştir. Tozlar 150 MPa basınç altında tek eksenli presleme ile 16 mm iç çapa sahip disk şeklindeki kalıpta pelet haline getirilmiştir. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi için peletler, 1 saat boyunca 600 °C'de tüp fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi; kül fırında, 1200 °C'de 2 saat bekleme ve fırında soğutma olacak şekilde kapalı alümina kroze konfigürasyonunda yapılmıştır. Bu sistemde; alümina altlık üstünde bulunan numunelerin çevresine aynı kompozisyona sahip bir miktar PMN-PT tozu yerleştirilmiş ve üstleri bir alümina kroze ile kapatılmıştır. Sinterleme sırasında meydana gelecek olan PMN-PT tozu atmosferi ile peletler içerisinde kurşun kaybının engellenmesi amaçlanmıştır.

Karakterizasyon (Characterization)

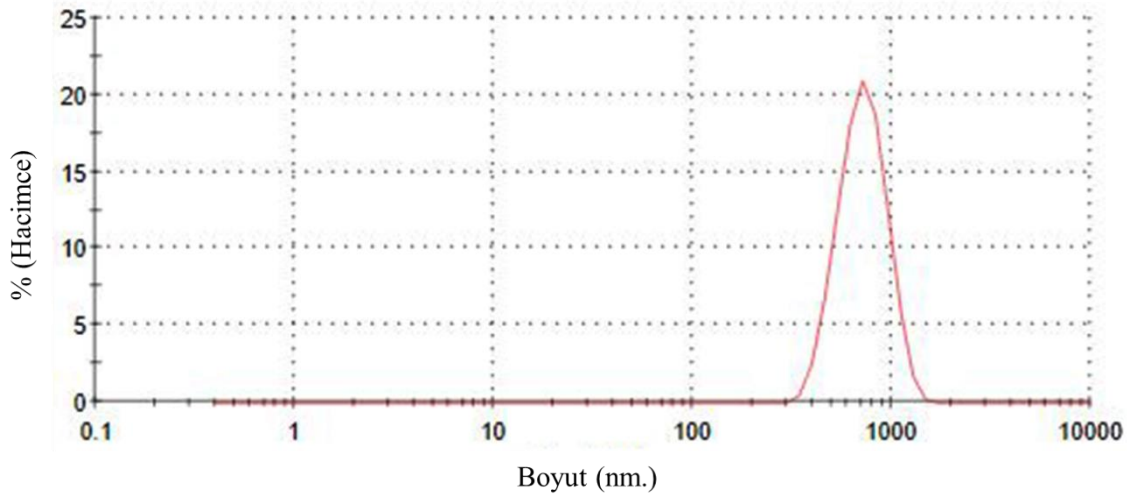
Sinterleme öncesi öğütme aşamasında elde edilen tozların parçacık boyutu, dinamik ışık saçılımı (DIS) metoduyla Zetasizer Nano ZS model lazer parçacık boyut analizi cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan sıvı ortam ksilendir (ρ = 0,88 g/cm³). Sinterlenmiş numunelerin faz oluşumlarını

incelemek için Bruker D8 Advance model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Ölçümler, tarama hızı $2^\circ/\text{dk}$, $2\theta=20-60^\circ$ aralığında olacak şekilde ve $\text{Cu-K}\alpha$ ışınması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapı incelemesi hem kırık yüzeyler hem de parlatılmış/ısıtılmış/dağlanmış yüzeyler üzerinde SM Zeiss LS-10 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektromekanik karakterizasyon için, sinterlenmiş numunelerin paralel yüzeyleri önce 1000 gritlik SiC zımpara ile işlenmiş, daha sonra numune yüzeyleri gümüş pasta ile elektrotlanmış ve 700°C 'de 1 saat boyunca pişirilmiştir. Elektrotlanan numuneler, 120°C 'lik silikon yağı içinde 2 kV/mm elektrik alan altında 15 dak boyunca kutuplanmıştır. Serbest dielektrik sabiti (K^T) ve kayıp tanjantı ($\tan \delta$) gibi dielektrik özellikler, empedans analizi yöntemiyle 1 kHz frekans altında kapasitans ve kayıp faktörlerinin ölçülmesi (HP 4194A empedans analizörü) ile belirlenmiştir. Elektromekanik bağlaşma (k) ve mekanik kalite (Q) faktörleri yine empedans analizörde belirlenen rezonans-antirezonans karakteristikleri aracılığıyla hesaplanmıştır. Piezoelektrik sabiti (d_{33}) ölçümü; Berlincourt d33-piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sırasında reaksiyona girecek oksitlerin toz karakteristikleri (parçacık boyutu ve reaktivitesi gibi) bu süreçlerin kinetiğini ve sonuç olarak oluşacak fazları etkilemektedir. Küçük parçacık boyutuna (mikron altı) ve yüksek yüzey alanına/reaktiviteye sahip başlangıç tozlarının, saf perovskit yapıdaki kompozisyonların eldesinde etkili oldukları bilinmektedir (Swartz ve ShROUT, 1982). Deneysel prosedürde ikinci öğütme aşamasından sonra elde edilen PMN-PT tozlarının parçacık boyut dağılımı Şekil 2'de verilmektedir. 24 saat öğütülen tozların ortalama parçacık boyutu $\sim 750\text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 0,67PMN-0,33PT tozlarının 24 saat öğütülmesiyle elde edilen parçacık boyut dağılımı

Figure 2. Particle size distribution of 0.67PMN-0.33PT powder after 24 h ball milling

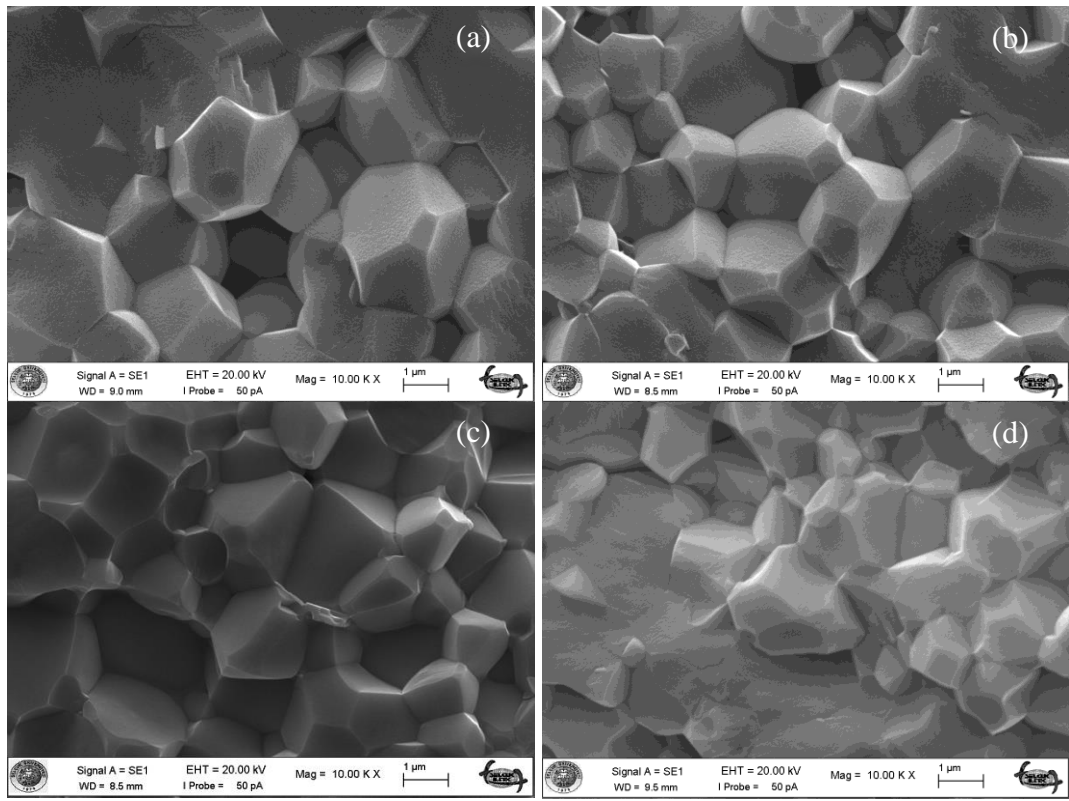
Farklı kompozisyonlarda üretilen $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x[\text{PbTiO}_3]$ numunelerinin yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibine göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. PMN-PT numunelerindeki gözenek miktarı oldukça düşüktür. Sinterleme sürecindeki yoğunlaşmanın bir göstergesi olan $\rho_{\text{görel}}$ değerleri, teorik yoğunluğun yaklaşık $\%97-98$ 'i civarındadır. Bu yoğunluk değerleri, elektriksel ölçümlerin yapılmasına olanak verecek seviyededir. Şekil 3'de verilen SEM fotoğrafları, tüm kompozisyonlar için sinterleme ile yoğun bir yapı elde edildiğini ortaya koymakta ve $\rho_{\text{görel}}$ değerleriyle örtüşmektedir. Her ne kadar kırılma tam anlamıyla tane sınırları üzerinden gerçekleşmemiş olsa da, kırık yüzey SEM fotoğrafları tane yapısını ve boyutlarını belirlemeyi sağlayacak kalitededir. Değişen PMN-PT kompozisyonunun, kristallerin boyutları üzerinde çok az etkisi olmuştur.

Bu fotoğraflardan elde edilen ortalama tane boyutu değeri tüm numuneler için yaklaşık 1,5-1,6 μm civarındadır. Bu değerler, hem farklı büyütmelerdeki kırık yüzey fotoğraflarından hem de parlatılmış ve ısıtılmış yüzeylerden elde edilen fotoğraflarla da doğrulanmıştır. Benzer tane boyutu değerleri, 0,60PMN-0,40PT seramikleri için de rapor edilmiştir (Kelly ve diğ., 1997).

Çizelge 1. (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-x[PbTiO₃] numunelerine ait yoğunluk değerleri

Table 1. Bulk and relative densities of (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃] - x[PbTiO₃] samples

(1-x)PMN-(x)PT	x=0,30	x=0,33	x=0,34	x=0,35	x=0,36	x=0,39
$\rho_{\text{deneysel}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,9736	7,9186	7,9027	7,9321	7,9651	8,0507
% $\rho_{\text{görelî}}$	97,47	96,80	96,61	96,97	97,37	97,75



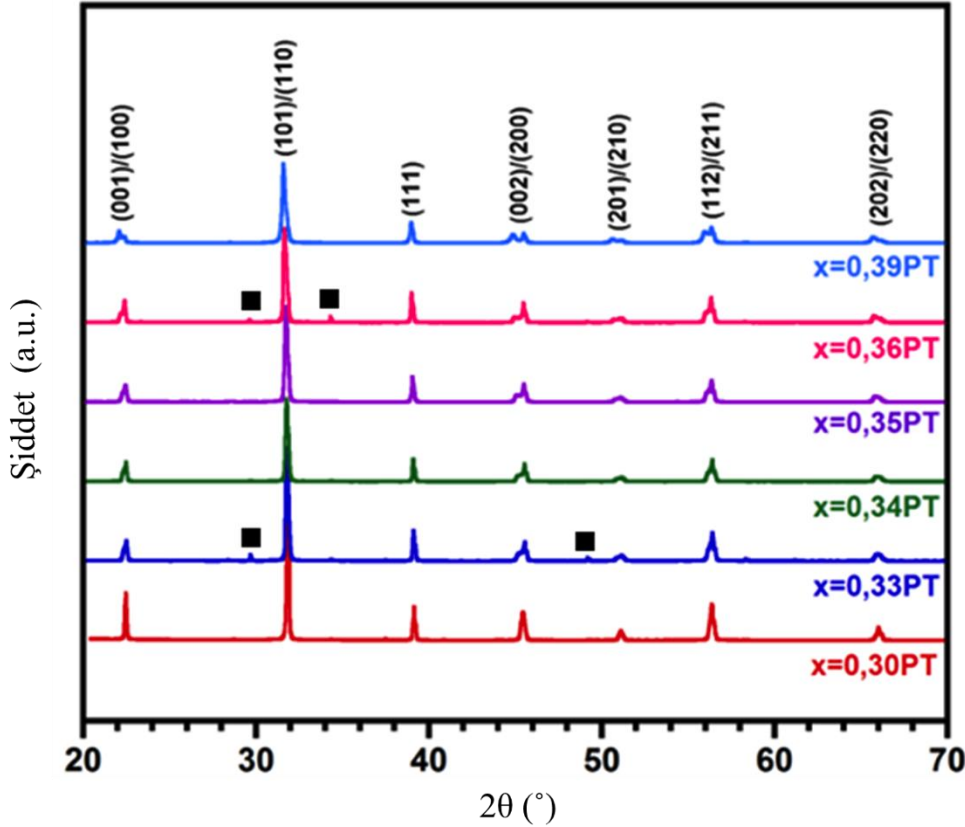
Şekil 3. (1-x)PMN-(x)PT seramik numunelerinin SEM görüntüleri: (a)x=0,30, (b)x=0,33, (c)x=0,35, (d)x=0,39

Figure 3. TEM micrographs of (1-x)PMN-(x)PT ceramic samples: (a)x=0.30, (b)x=0.33, (c)x=0.35, (d)x=0.39

Şekil 4 sinterlenmiş PMN-PT numunelerinin farklı kompozisyonlarına ait X-ışınları kırınımını vermektedir. Kompozisyonların büyük kısmında saf perovskit yapısının elde edildiği görülmekle birlikte bazı kompozisyonlarda "■" ile belirtilen piroklor fazına ait pikler mevcuttur. Perovskit ve piroklor fazlara ait en şiddetli pikler karşılaştırılarak, bu kompozisyonlardaki piroklor fazın hacimce ~%1-2 civarında olduğu hesaplanmıştır. X-ışınları kırınımını göz önüne alındığında, tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO kullanımının piroklor fazın oluşumunu büyük oranda engellediği söylenebilir.

MFS kompozisyonuna sahip bir PMN-PT seramiğine ait deneysel kırınım çizgileri 44° ve 46° (2 θ) arasındaki üç ayrı pikten oluşur. Bu piklerden –birinin şiddeti diğerinin yaklaşık yarısı kadar olan– ikisi tetragonal faza, bu iki pikin arasında kalan merkez pik ise rombohedral faza aittir. Bu çalışmada elde edilen X-ışını kırınımında da 2 θ =44-46° civarında PT'nin düşük miktarları için (x=0,30) sadece

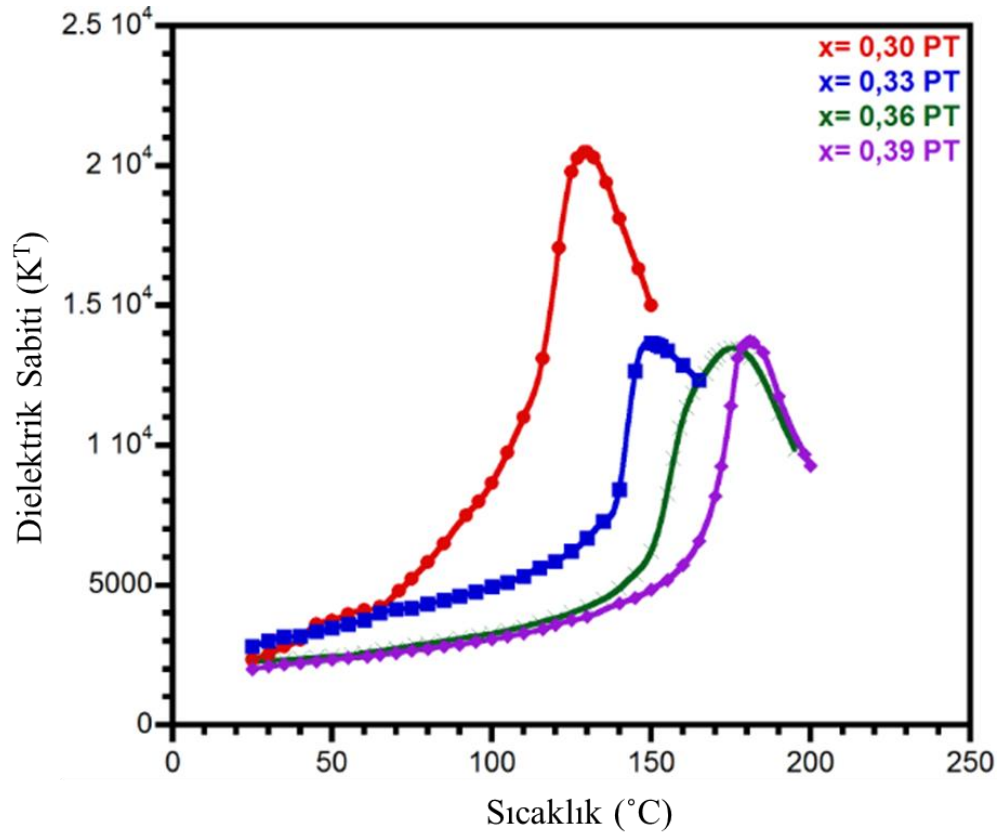
rombohedral faza ait tek bir pik bulunmaktadır. Bu (200) düzlemine ait pik, PT miktarı arttıkça (002) ve (200) şeklinde ayrılmaya başlar. Bu iki pik tetragonal fazın varlığını kanıtlamaktadır. Tam anlamıyla ayrışma $x=0,39$ kompozisyonunda belirgindir. PT miktarının artışıyla birlikte rombohedral simetriden tetragonale doğru bir geçiş gözlenmiştir. Geçiş boyunca iki faz bölgesi bir arada bulunmaktadır (MFS). $0,33 \leq x \leq 0,36$ aralığındaki kompozisyonlarda tetragonal ve rombohedral fazların bir arada olduğu ve morfortropik faz sınırının aslında tek bir kompozisyon değil bir kompozisyon aralığı olduğu belirlenmiştir. (Fengbing ve diğ., 2004, Kelly ve diğ., 1997).



Şekil 4. Sinterlenmiş (1-x)PMN-(x)PT seramiklerine ait X-ışını kırınım desenleri

Figure 4. XRD patterns of sintered (1-x)PMN-(x)PT ceramics

Bir piezoseramikteki ferroelektrik kristaller Curie sıcaklığı olarak isimlendirilen bir değerin altındaki sıcaklıklarda belirli polar eksenlere ve kendiliğinden polarize olma özelliğine sahip olur. Bu sıcaklığın üstündeki polar olmayan faz, paraelektrik faz olarak isimlendirilir ve kübik yapıda kristallenir (Şekil 1). Kübik paraelektrik faz ile tetragonal ve rombohedral fazlar arasındaki geçişi gösteren çizgi ise PMN ve PT arasındaki Curie sıcaklığı değişimini belirtir. Her ne kadar dielektrik sabiti Curie sıcaklığında en yüksek değerine ulaşsa da, piezoelektrik özellikleri etkileyen kendiliğinden polarize olma karakteristiği bu sıcaklığın altında en yüksek değerine ulaşır ve Curie sıcaklığına yaklaştıkça değeri sıfıra doğru düşer (Wongmaneerung ve diğ., 2009). Bu nedenle elektromekanik uygulamalar için piezoseramiklerin Curie sıcaklığının olabildiğince yüksek olması istenir. Bu çalışmada elde edilen kutuplanmış PMN-PT numuneleri için, 25-200 °C arasında 1 kHz frekansta ölçülen serbest dielektrik sabitinin (K^T) sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5'te gösterilmiştir. Rombohedral faz, tetragonal faza kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti değerleri sergiler (Cao ve diğ., 2010). Bu nedenle Şekil 5'de maksimum dielektrik sabiti değeri en düşük PT oranında elde edilmiştir. Ayrıca farklı kompozisyonların Curie sıcaklıkları (T_C) ve bu sıcaklıktaki maksimum dielektrik sabiti değerleri (K^T) de belirlenmiş ve Çizelge 2'de verilmiştir. Artan PT oranıyla birlikte maksimum dielektrik sabitinin elde edildiği sıcaklık değeri de artmaktadır. Bu durum Şekil 1'de verilen faz diyagramındaki Curie sıcaklığı değişimi ile örtüşmektedir.



Şekil 5. $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ kompozisyonları için dielektrik sabitin sıcaklığa bağlı değişimi
 Figure 5. Variation of dielectric constant for $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ compositions with temperature

Çizelge 2. $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - (x)[\text{PbTiO}_3]$ numunelerine ait Curie sıcaklığı ve dielektrik sabiti değerleri

Table 2. Curie temperature and dielectric constant values of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - (x)[\text{PbTiO}_3]$ samples

$(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$	$x=0,30$	$x=0,33$	$x=0,36$	$x=0,39$
T_c (°C)	129	150	176	181
K^T	20494	13665	13483	13718

Çizelge 3’de farklı PMN-PT kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki dielektrik ve piezoelektrik özellikleri gösterilmiştir. Tane boyutunda gözlenen durumun tersine, piezoelektrik ve dielektrik özellikler değişen kompozisyona karşı oldukça duyarlıdır. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) ve dielektrik sabiti (K^T) değerleri MFS bölgesine denk gelen $x=0,33$ kompozisyonunda en yüksek değerlerine ulaşmıştır. MFS bölgesindeki yüksek piezoelektrik aktivite; tetragonal ve rombohedral fazların bir araya gelmesiyle ferroelektrik dipollerin yönlenebileceği ve seramiğin polarize olabileceği enerji olarak eşdeğer daha fazla kristal yön ailesinin ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır (Gerber ve diğ., 2006).

MFS bölgesinde yüksek PT miktarına gidildikçe tetragonalite ve sonuç olarak tetragonal distorsiyon artmaktadır. Bu durum, birim hacimdeki ferroelektrik bölge (domain) sayısının artmasına neden olacak iç gerilimlerin de arttığı anlamına gelir. Bu nedenle tetragonal fazın baskın olduğu kompozisyonlara sahip seramikler, daha zor domain yönlendirilmesi ve engellenmiş domain sınırı hareketi nedeniyle sert kutuplanma karakteristiklerine sahip olurlar. Bu durum mekanik kalite faktörü (Q_m) ve kayıp tanjantı ($\tan\delta$) değerlerinin değişiminde ortaya çıkmaktadır. Yüksek Q_m ve düşük kayıp değerleri, bir

piezoseramikte domain hareketinin zor olduğunun göstergesidir. PT miktarının fazla olduğu veya tetragonal fazın baskın olduğu kompozisyonlarda Q_m değeri yüksek ve elektriksel enerji mekanik enerji dönüşümü sırasındaki kayıplar azdır. Bu özellikler tipik sert piezoseramik özellikleridir. PT miktarı azaldıkça, domain hareketi kolaylaştığı için Q_m değeri azalır ve $\tan\delta$ değeri artar.

Çizelge 3. $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3] - (x)[PbTiO_3]$ numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

Table 3. Dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3] - (x)[PbTiO_3]$ samples

(1-x)PMN-(x)PT	x=0,30	x=0,33	x=0,34	x=0,35	x=0,36	x=0,39
K^T	3017	4556	4047	3642	3221	2574
$\tan\delta$ (%)	3,6	2,9	2,6	2,4	2,3	1,8
d_{33} (pC/N)	320	480	455	375	305	300
Q_m	59,1	59,6	66,0	73,1	77,9	86,4
k_p	0,403	0,505	0,467	0,389	0,355	0,427

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada yüksek dielektrik sabiti ve yumuşak piezoelektrik karakteristiği ile bilinen PMN-PT seramikleri, istenmeyen piroklor fazın oluşumunu engellemek amacıyla tek kalsinasyon adımı ve ekstra MgO ilavesi kullanılarak klasik katı-hal sinterleme yöntemiyle üretilmiş ve değişen PMN-PT kompozisyonunun; mikroyapı, faz yapısı, dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerine etkileri belirlenmiştir.

Söz konusu yöntemle, yüksek yoğunlukta ve perovskit faz açısından zengin numuneler elde edilmiştir. Bazı kompozisyonlarda görülen hacimce %1-2 civarındaki piroklor fazının tamamıyla elimine edilebilmesi için kullanılan MgO tozunun, diğer oksit tozlarla karıştırılmadan önce öğütülerek daha küçük başlangıç boyutuna, böylece daha yüksek reaktiviteye sahip hale getirilmesi izlenebilecek yollardan birisidir.

Değişen PMN-PT kompozisyonunun tane boyutu üzerinde çok fazla etkisi olmadığı ve ortalama tane boyutunun 1,5-1,6 μm civarında olduğu yapılan SEM analizlerinden belirlenmiştir. Tane boyutunda görülen durumun aksine, hem faz yapısı hem de elektriksel özellikler değişen kompozisyondan oldukça etkilenmiştir. XRD analizleri artan PT miktarı ile birlikte tetragonal fazdan rombohedral faza doğru bir geçiş olduğunu ortaya koymuştur. $0,33 \leq x \leq 0,36$ kompozisyon aralığının bu çalışma için MFS bölgesi olduğu belirlenmiştir.

Yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler, sadece rombohedral ya da sadece tetragonal fazların baskın olduğu kompozisyonlarda değil, bu iki fazın bir arada olduğu MFS bölgesinde elde edilmiştir. Çalışılan tüm kompozisyonlar içinde 0,67PMN-0,33PT kompozisyonu optimum elektriksel ($d_{33}=480$ pC/N, $K^T=4556$, $k_p=0,505$, $\tan\delta=2,9$, $Q_m=59,6$) ve yapısal ($\rho_{görel} \approx 97$) özellikleri sergilemiştir. Bu spesifik kompozisyonun Curie sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Literatürde farklı yöntemlerle üretilmiş benzer PMN-PT kompozisyonları için verilen piezoelektrik parametrelerle ($d_{33}=600-640$ pC/N, $k_p=0,60-0,61$) bu çalışmada elde edilen değerler arasındaki farkın, bu kompozisyonun yapısında bulunan kısmi piroklor fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma; Yrd. Doç. Dr. Volkan Kalem'in danışmanlığında Hurşit Sefa Aydın'ın Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda 2013-2014 güz yarıyılında başladığı "PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] Esaslı Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Bu çalışma ayrıca Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 15201030 numaralı Tez Projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bouquin O., Lejeune M., Boilot J-P., 1991, "Formation of the Perovskite Phase in the PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ System", *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt 74, Sayı 5, ss. 1152-1156.
- Brown L. F., Carlson R. L., Sempsrott J. M., Stranford G. T., Fitzgerald J. J., 1997, "Investigation of the Dielectric and Piezoelectric Properties of PMN and PMN-PT Materials for Ultrasonic Transducer Applications", *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings*, Cilt. 1, ss. 561-564.
- Cao Z., Li G., Zeng J., Zheng L., Yin Q., 2010, "Phase Transition Behaviour and Enhanced Electromechanical Properties in Sr Modified 0.65PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.35PbTiO₃ Ceramics", *Journal of Physics D – Applied Physics*, Cilt 43, ss. 015405 1-7.
- Choi S. W., Shrout T. R., Jang S. J., Bhalla A. S., 1989, "Dielectric and Pyroelectric Properties in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System", *Ferroelectrics*, Cilt 100, ss. 29-38.
- Cross L. E., 1994, "Relaxor Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, Cilt 151, ss. 305-320.
- Eugene V. C., Yushin N. K., Viehland D., 1998, "Dielectric Properties of (PMN)_(1-x)(PT)_x Single Crystals for Various Electrical and Thermal Histories", *Journal of Applied Physics*, Cilt 83, Sayı 6, ss. 3298-3304.
- Fengbing S., Qiang L., Haisheng Z., Chunhong L., Shixi Z., Dezhong S., 2004, "Phase Formation and Transitions in the Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate System", *Materials Chemistry and Physics*, Cilt 83, ss. 135-139.
- Gerber P., Böttger U., Waser R., 2006, "Composition Influences on the Electrical and Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films", *Journal of Applied Physics*, Cilt 100, ss. 124105 1-8.
- Guha J. P., 1999, "Reaction Chemistry and Subsolidus Phase Equilibria in Lead-based Relaxor Systems: Part I - Formation and Stability of the Perovskite and Pyrochlore Compounds in the System PbO-MgO-Nb₂O₅", *Journal of Materials Science*, Cilt 34, ss. 4985-4994.
- Haertling G. H., 1999, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt 82, Sayı 4, ss. 797- 818.
- Inada, M., 1977, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics", *National Technical Report (Matsushita Elect. Ind. Co.)*, Cilt 27, Sayı 1, ss. 95-102.
- Kelly J., Leonard M., Tantigate C., Safari A., 1997, "Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ Ceramics" *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt 80, Sayı 4, ss. 957-964.
- Park S. E., Shrout T. R., 1997a, "Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals," *Journal of Applied Physics*, Cilt 82, Sayı 4, ss. 1804-1811.
- Park S. E., Shrout T. R., 1997b, "Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals for Electro-Mechanical Actuators," *Materials Research Innovations*, Cilt 1, Sayı 1, ss. 20-25.
- Shrout T. R., Swartz S. L., 1983, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate", *Materials Research Bulletin*, Cilt 18, ss. 663-67.
- Swartz S. L., Shrout T. R., 1982, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate" *Materials Research Bulletin*, Cilt 17, Sayı 10, ss. 1245-1250.

- Swartz S. L., ShROUT T. R., Schulze W. A., Cross L. E., 1984, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt 67, Sayı 5, ss. 311-315.
- Taşpınar E., 1997, *Production and Characterization of Lead Zirconate Titanate and Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Piezoceramics*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Wakiya N., Saiki A., Ishizawa N., Shinozaki K., Mizutani N., 1993, "Crystal-Growth, Crystal-Structure and Chemical-Composition of A Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System," *Materials Research Bulletin*, Cilt 28, Sayı 2, ss. 137-143.
- Wakiya N., Kim B. H., Shinozaki K., Mizutani N., 1994, "Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead Magnesium Niobium Oxygen System", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Cilt 102, Sayı 6, ss. 612-615.
- West R. C., Astle M. J., 1979-1980, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, A.B.D.
- Wongmaneerung, R., Rittidech, A., Khamman, O., Yimnirun, R., Ananta, S., 2009, "Processing and Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ Based Ceramics", *Ceramics International*, Cilt 35, ss. 125-129.