

PMN-PT-PMS SERAMİKLERİNDE SİNERLEME SICAKLIĞI ETKİSİYLE YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN OPTİMİZASYONU

¹Osman DÜZEN, ²Volkan KALEM

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

(Geliş/Received: 29.12.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.02.2017)

ÖZ: PMS [Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃] ile katkılanmış PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] üçlü piezoelektrik seramikleri (PMN-PT-PMS) 1100–1250 °C aralığında farklı sinterleme sıcaklıklarının kullanıldığı katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Sinterleme sıcaklığının kristal fazlar, mikroyapı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Mikroyapı ve kompozisyon analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile, elektriksel karakterizasyon ise indüktans-kapasitans-direnç ölçer (LCR metre), empedans analizörü ve Berlincourt d₃₃-piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ve SEM sonuçları, saf perovskit yapının ve homojen bir mikroyapının elde edilmesinde sinterleme sıcaklığının etkili olduğunu ortaya koymuştur. 1150 °C ve altındaki sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaşma yetersiz olmakta ve saf perovskit yapı elde edilememekte, 1200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise kurşun oksitin uçuculuğu nedeniyle heterojen bir mikroyapı oluşmaktadır. Uygun sinterleme sıcaklığında elde edilen yüksek yoğunluk ve homojen mikroyapı; PMN-PT-PMS seramiklerinin yüksek piezoelektrik ve dielektrik davranış sergilemesini sağlamaktadır. Deneysel sonuçlar, 1175 °C'de 2 saat süre ile sinterlenmiş numunelerin optimum elektriksel özellikler (d₃₃=265 pC/N, K^T=4745, k_p=0,417, tanδ=%2,5 ve Q_m=222) sergilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik özellikler, Sinterleme, PMN-PT, PMS

Optimizing Structural and Electrical Properties of PMN-PT-PMS Ceramics via Sintering Temperature

ABSTRACT: Pseudo-ternary piezoelectric ceramics of PMN-PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] composition modified with PMS [Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃] were produced by solid-state sintering method using different temperatures in a range of 1100-1250 °C. The effect of sintering temperature on the crystal phases, microstructure and electrical properties were systematically investigated. Microstructural and compositional analyses have been carried out using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Besides, electrical characterization was performed using an inductance-capacitance-resistance (LCR) meter, impedance analyzer and a Berlincourt d₃₃-piezometer. XRD and SEM results indicated that the sintering temperature was effective on the formation of a homogeneous microstructure and a pure perovskite structure. Densification during sintering could not be completed and pure perovskite structure was not obtained at 1150 °C and lower sintering temperatures. Furthermore, sintering at temperatures higher than 1200 °C resulted in heterogeneous microstructure. The high dielectric and piezoelectric response of PMN-PT-PMS ceramics is considered to be a result of their high densities and homogeneous microstructure obtained via proper sintering condition. The results showed that the ceramic samples sintered at 1175 °C for 2 h possessed the optimum properties (d₃₃=265 pC/N, K^T=4745, k_p=0.417, tanδ=2.5%, Q_m=222).

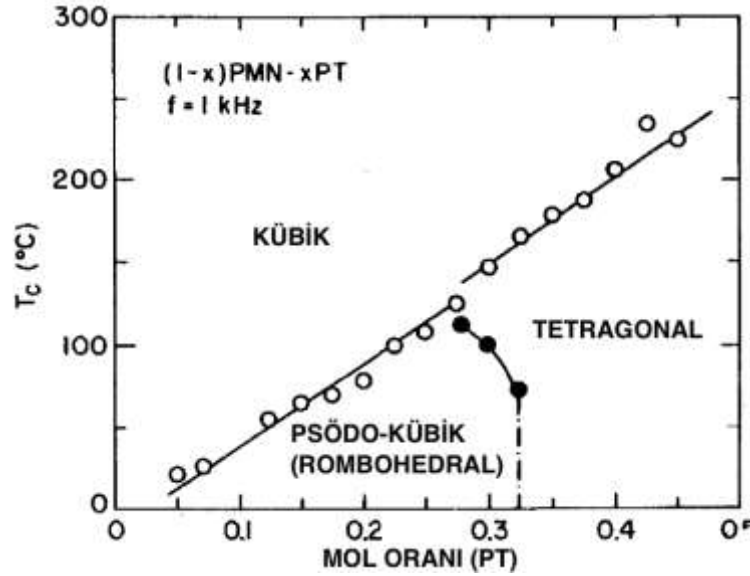
Key words: Piezoelectric properties, Sintering, PMN-PT, PMS

GİRİŞ (INTRODUCTION)

İleri seramik malzemelerin bir grubu olan elektronik seramikler, 20. yüzyıldan itibaren dielektrik sabiti yüksek materyallerin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulama için kullanılmaya başlanmıştır. Elektro-seramik malzemelere dâhil olan piezoelektrik seramikler ise sahip oldukları farklı fonksiyonel özellikleri sayesinde sualtı görüntüleme, haberleşme ve medikal görüntüleme cihazları gibi önem arz eden birçok uygulamada tercih edilmektedirler (Carter ve Norton, 2007).

Düşük sinterleme sıcaklıklarına (<1000 °C) ve Curie sıcaklığında (T_c) yüksek dielektrik özelliğe sahip relaksör $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), iyi voltaj kararlılığı gösteren ferroelektrik bir malzemedir. Ancak bu malzemenin Curie sıcaklığının -15 °C civarında olması kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Swartz ve Shrout, 1982). Normal ferroelektrik özelliğe sahip ve Curie sıcaklığı yüksek (~ 490 °C) $PbTiO_3$ (PT) ilavesi ile PMN'nin faz değişim sıcaklığı daha yüksek değerlere ulaşmakta ve böylelikle kullanım alanları artmaktadır.

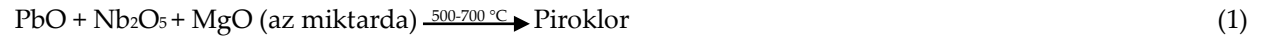
Perovskit kristal yapısına sahip (1-x)PMN-(x)PT çözeltisi, Şekil.1'deki faz diyagramında gösterildiği üzere oda sıcaklığında yaklaşık x=0.325 değerinde rombohedral ve tetragonal fazları birbirinden ayıran bir morfotropik faz sınırı (MFS) oluşturmaktadır. Bu sınıra yakın kompozisyonlara sahip malzeme; optimum dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler sergiler (Choi ve diğ., 1989).



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

Figure 1. Phase diagram of PMN-PT system

Diğer ferroelektrik seramiklerin aksine, kurşun ve niyobyumu bir arada içeren PMN-PT gibi kompozisyonlar, geleneksel oksit hammadde karışımının kalsinasyonu ile perovskit yapıda kolaylıkla elde edilemez. PMN üretimi için kullanılan kalsinasyon işlemi esnasında gerçekleşen ve literatürde belirtilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Inada, 1977; Bouquin ve diğ., 1991);



Gerçekleşen bu reaksiyonlardan; 2 no.lu reaksiyon tam olarak denk olmadığı için istenmeyen piroklor fazı, perovskit fazına tamamıyla dönüşmemektedir. Perovskit fazda Pb/Nb oranı 1.5 iken, piroklor fazda bu oran genellikle 1.5'tan daha azdır (Guha, 1999; Shrouf ve Swartz, 1983; Wakiya ve diğ. 1993; Wakiya ve diğ. 1994). Reaksiyon sonucu elde edilen ürün, perovskit ve piroklor fazlarının karışımıdır. Oldukça düşük Curie sıcaklığı ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve düşük dielektrik sabitine sahip olan piroklor fazı, içerisinde bulunduğu bütün ferroelektrik seramiklerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Taşpınar, 1997; Bouquin ve diğ., 1991).

Morfotropik faz sınırına yakın $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ ($x=0.30-0.40$) piezoelektrik seramikleri, her ne kadar yüksek piezoelektrik ve dielektrik parametrelere sahip olsalar da dielektrik ve mekanik kayıpları oldukça yüksek ve mekanik kalite faktörleri (Q_m) ise düşüktür. Geçtiğimiz yıllarda, PMN-PT piezoelektrik seramik malzemelerinin hem bu özelliklerini iyileştirmek hem de istenmeyen piroklor fazının oluşumunun engellenmesi ve saf perovskit yapının elde edilebilmesi için bu malzemelere çeşitli katkılama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Bu katkı maddelerine bir örnek $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMS)'dir. Daha önce yapılan çalışmalarda, PMS katkısının PMN-PT piezoelektrik seramiklerinin dielektrik sabiti (K^T) ve mekanik kalite faktörü gibi özelliklerini arttırdığı tespit edilmiştir (Takahashi ve diğ., 1996).

Takahashi ve diğ., 1998'de yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise PMN-PT-PMS'in yoğunluk ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Çizelge 1'de bu çalışmaya ait her bir kompozisyon için yoğunluk (ρ), dielektrik sabiti (K^T), piezoelektrik sabiti (d_{31}) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) verilmiştir. 0.62PMN-0.38PT numunesi, yüksek d_{31} ve düşük Q_m değerlerine sahip olduğundan dolayı 'yumuşak' seramik malzeme; 0.57PMN-0.38PT-0.05PMS numunesi düşük d_{31} ve yüksek Q_m özellikler gösterdiğinden dolayı 'sert' seramik malzeme olarak tanımlanmıştır. 0.6625PMN-0.325PT-0.0125PMS numunesinin ise bu iki malzeme arasında bir özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Takahashi ve diğ., 1998).

Çizelge 1. Farklı kompozisyonlardaki PMN-PT-PMS seramiklerinin özellikleri (Takahashi ve diğ., 1998)

Table 1. Properties of PMN-PT-PMS ceramics with different compositions

Kompozisyon	ρ (gr/cm ³)	K^T	d_{31} (pC/N)	Q_m
0,62PMN-0,38PT	7,95	2930	-150	90
0,6625PMN-0,325PT-0,0125PMS	7,91	2780	-146	440
0,57PMN-0,38PT-0,05PMS	7,98	2260	-109	725

Daha önce Aydın (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise; PMN-PT oranı, MFS civarındaki 67/33 değerinde sabitlenmiş kompozisyonlara, PMS katkısının etkisi incelenmiştir. Söz konusu çalışma sonucunda molce %6 PMS katkılı 67PMN-33PT seramiklerinin optimum dielektrik ve piezoelektrik özellikler ($d_{33}=255\text{ pC/N}$, $K^T=4652$, $k_p=0,422$, $Q_m=210$, $\tan\delta=2,6$ ve $T_c=146\text{ }^{\circ}\text{C}$) sergilediği belirlenmiştir.

Katkılama işleminin yanında sinterleme sıcaklığının da hem kurşun-esaslı hem de kurşunsuz piezoelektrik kompozisyonlarında yapısal ve elektriksel özellikler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle potasyum, sodyum, kurşun ve bizmut gibi uçucu elementler içeren kompozisyonlarda bu etki daha büyüktür. Bu tip seramiklerin, klasik sinterleme yöntemi ile yüksek sinterleme sıcaklıkları kullanılarak yüksek yoğunluk ve iyi sinterlenmiş numuneler elde edilmeleri zordur (Zhu ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2008; Naceur ve diğ., 2014; Ketsuwan ve diğ., 2007).

Bu çalışmada sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla molce %6 PMS katkılı 67PMN-33PT piezoelektrik seramikleri 1100-1250 $^{\circ}\text{C}$ aralığında farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Yüksek yoğunluklu ve perovskit yapıda numuneler elde edebilmek amacıyla ekstra MgO kullanımı ve tek kalsinasyon adımı tercih edilmiştir. Bu yöntemin piroklor fazının oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği daha önce Aydın ve Kalem (2016) tarafından yapılan çalışmada ortaya koyulmuştur.

Sinterleme sıcaklığı ile mikroyapı, fiziksel ve elektriksel özellikler arasındaki ilişkinin ortaya koyulması amacıyla elde edilen tüm numuneler yapısal ve elektriksel özellikler açısından karakterize edilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Seramik Tozlarının Üretimi (Preparation of Ceramic Powders)

Bu çalışma kapsamında toz metalurjisi üretim yöntemlerinden katı-hal sentezleme metodu kullanılarak çok kristalli PMN-PT-PMS piezoelektrik seramik numuneleri üretilmiştir. Yapıda istenilmeyen piroklor fazlarının oluşumunu engellemek için kompozisyona fazladan MgO ilavesi yapılmıştır. Kullanılan hammaddeler; PbO (%99.9, -325 meş, Alfa Aesar), MgO (%99, -325 meş, Sigma-Aldrich), Nb₂O₅ (%99.5, -100 meş, Alfa Aesar), TiO₂ (%99, -325 meş, Sigma-Aldrich), MnO (%99, Sigma-Aldrich) ve Sb₂O₃ (%99, Alfa Aesar) oksit tozlarıdır. Hazırlanan her bir 0,94[0,67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0,33PbTiO₃]-0,06[Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃] kompozisyonu için molce ekstra %5 MgO ilave edilmiştir.

Seçilen PMN-PT-PMS kompozisyonu için oksit tozlar hassas terazide tartıldıktan sonra toz boyutunu küçültmek ve homojen karışım sağlamak amacıyla bilyeli değirmende 10 saat öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi; 5 mm. çapında ZrO₂ bilyelerin ve %99 saflıktaki etanol sıvısının bulunduğu polietilen kap içerisinde 200 d/dak. karıştırma hızında yapılmıştır. Öğütülen tozlar, etüv içerisinde 90 °C'de 24 saat süreyle kurumaya bırakılmış ve elde edilen homojen toz karışımı 90 MPa basınçta, tek eksenli kuru preste disk şeklinde preslenerek pelet haline getirilmiştir. Tek adımlı kalsinasyon işlemi, kül fırınında 850 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası peletler, agat havanda dövülerek tekrar toz haline getirilmiş ve 24 saat süre boyunca öğütme işlemi için aynı bilye, sıvı ve karıştırma hızı kullanılmıştır. Ardından 90 °C sıcaklık ve 24 saat süreyle etüv içerisinde tekrar kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. İkincil kurutma işleminden sonra tozlar agat havana alınarak ağırlıkça %5 PVA (polivinil alkol- [CH₂CH(OH)]_n, Ma=6000) bağlayıcı eklenmiştir. 100 µm.'lik elekten geçirilen tozlar, 100 MPa basınçta tek eksenli presleme ile 16 mm. iç çapa sahip disk şeklindeki kalıpta pelet haline getirilmiştir. Pelet numuneler, bağlayıcı uzaklaştırma işlemi için 1 saat süreyle 600 °C'de bekletilmiştir. Sinterleme işlemi, kül fırınında farklı sıcaklıklarda (1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C) ve 2 saat bekleme süresi ile yapılmıştır. Sinterleme sürecinde alümina altlık üstünde bulunan peletlerden kurşun kaybını engellemek amacı ile peletlerin çevresine toplam ağırlıklarının %30'u kadar PbO tozu yerleştirilmiş ve üstleri bir alümina kroze ile kapatılmıştır.

Karakterizasyon (Characterization)

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan sıvı ortam ksilendir (ρ = 0,88 gr/cm³). Sinterlenmiş numunelerin faz oluşumlarını incelemek için Bruker D8 Advance model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Ölçümler, tarama hızı 2°/dak., 2θ=20-60° aralığında olacak şekilde ve Cu-Kα ışınması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapı incelemesi hem kırık yüzeyler hem de parlatılmış/ısıtılmış dağlanmış yüzeyler üzerinde SM Zeiss LS-10 alan emisyonlu (FE-SEM) ve FEI Nova Nano 430 FEG taramalı elektron mikroskopları 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 içerisinde 2 kV/mm elektrik alan altında 15 dak. boyunca kutuplanmıştır. Serbest dielektrik sabiti (K^T) ve kayıp tanjantı (tan δ) gibi dielektrik özellikler, empedans analizi yöntemiyle 1 kHz frekans altında kapasitans ve kayıp faktörlerinin ölçülmesi (Hioki IM-3570 LCR metre) ile belirlenmiştir. Düzlemsel elektromekanik bağlaşma (k_p) ve mekanik kalite (Q_m) faktörleri empedans analizörde belirlenen rezonans-antirezonans karakteristikleri aracılığıyla hesaplanmıştır (HP 4194A empedans analizörü). Piezoelektrik sabiti (d₃₃) ölçümü; Berlincourt d₃₃-piezometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek yoğunluk ve en iyi elektriksel özellikler 1150 °C ile 1200 °C aralığında elde edildiğinden, kontrol amacıyla 1175 °C'de de numuneler sinterlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları bu numuneler için de yapılmıştır.

BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Farklı sinterleme sıcaklıkları kullanılarak üretilen PMN-PT-PMS numunelerinin yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibine göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Numunelerdeki gözenek miktarı artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte azalmaktadır. Sinterleme sürecindeki yoğunlaşmanın bir göstergesi olan % $\rho_{görel}$ değerleri, 1175 °C ve üstündeki sıcaklıklarda teorik yoğunluğun yaklaşık %97-98'i civarındadır. Bu yoğunluk değerleri, elektriksel ölçümlerin yapılmasına olanak verecek seviyededir.

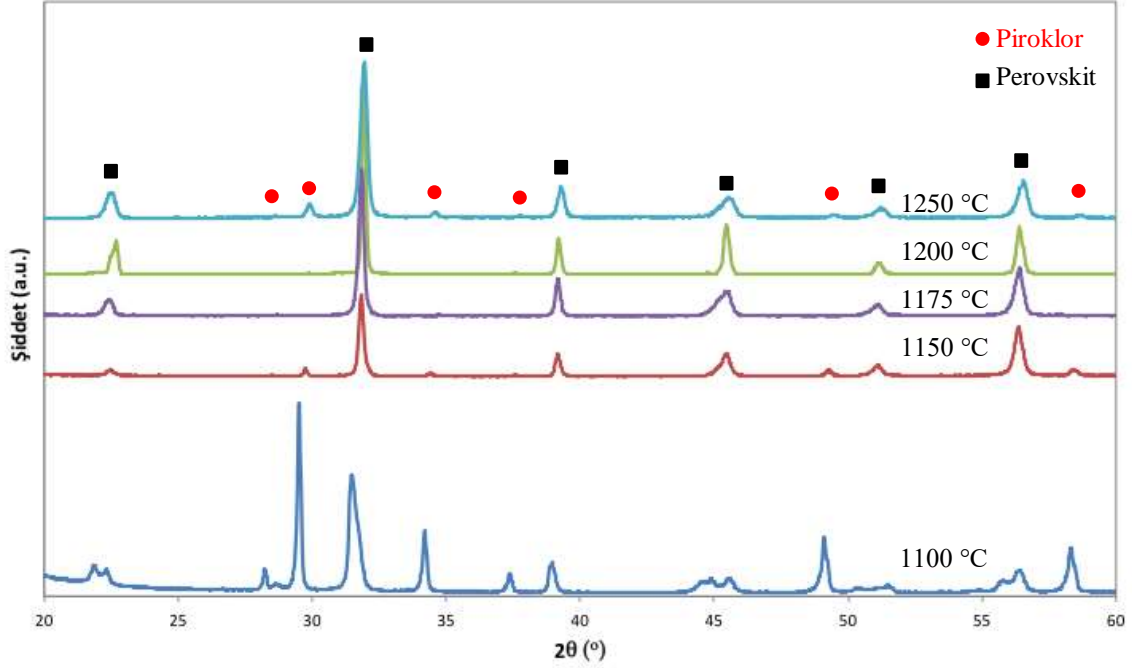
Çizelge 2. PMN-PT-PMS numunelerine ait yoğunluk değerleri

Table 2. Bulk and relative densities of PMN-PT-PMS samples

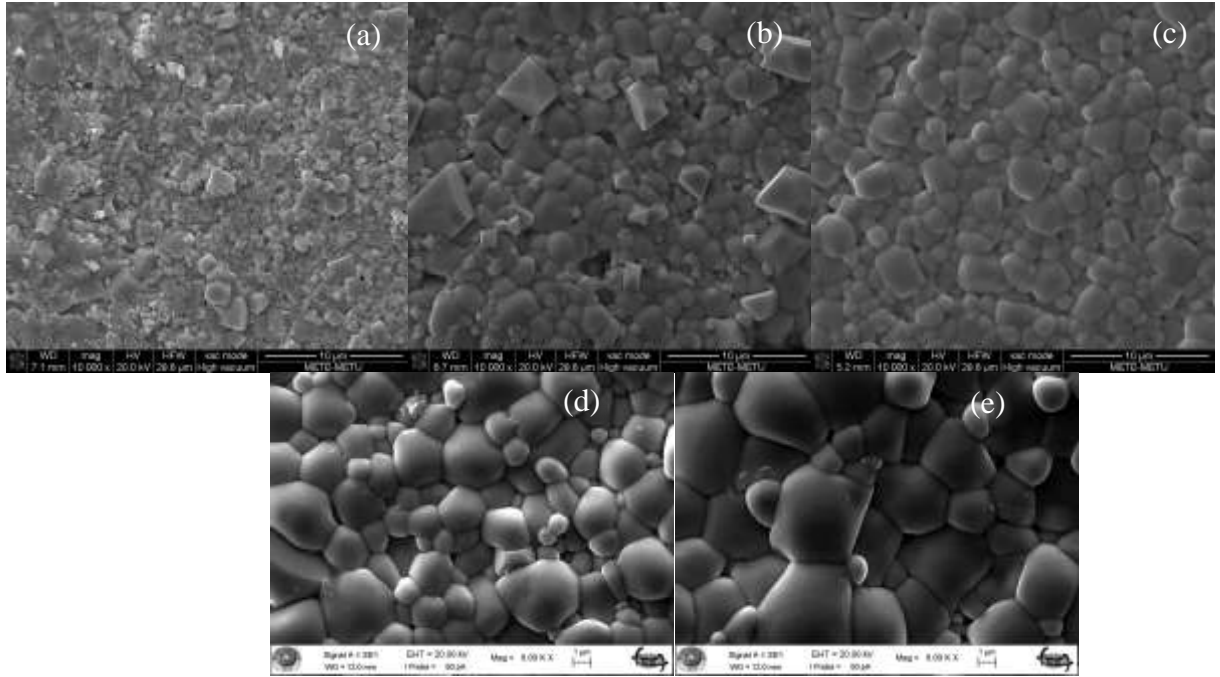
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1100	1150	1175	1200	1250
$\rho_{deneysel}$ (g/cm ³)	7,3658	7,8454	8,0101	8,0059	7,9909
% $\rho_{görel}$	90,05	95,91	97,92	97,87	97,69

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş PMN-PT-PMS seramiklerine ait XRD desenleri Şekil 2'de verilmektedir. Tüm numunelerdeki perovskit yapı, rombohedral simetriye sahiptir. PMS katkısı ile birlikte PMN-PT seramiklerinde rombohedral simetriye dönüşümün gerçekleştiği, daha önce Aydın (2016) tarafından yapılan çalışmada ortaya koyulmuştur. Ancak sinterleme sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 1100 °C ve 1150 °C sinterleme sıcaklıklarının saf perovskit yapının elde edilmesinde yeterli olmadığı görülmektedir. Perovskit yapıya, ikincil faz olarak piroklor eşlik etmektedir. Özellikle 1100 °C'de sinterlenmiş numuneye ait XRD deseninde piroklor faza ait piklerin şiddeti göz önüne alındığında, perovskit faza kıyasla hacimce daha fazla miktarda bulunmaktadır. Sıcaklık 1150 °C'ye arttırıldığında piroklor faza ait piklerin şiddetleri azalmış ancak tamamıyla kaybolmamıştır. Piroklor fazın oluşumunun engellenebilmesi için sıcaklığın 1150 °C üstüne çıkarılması gerekmektedir. Sıcaklık 1200 °C'nin üstüne çıkarıldığında ise piroklor fazın tekrar ikincil faz olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durumun, yüksek sıcaklıklarda özellikle kurşun oksitinin uçuculuğunun artması ve sonuç olarak perovskit yapıya sahip kompozisyonun stokiometrisinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme ile piroklor fazın ortaya çıkması, BiYbO₃ katkılı PMN-PT seramikleri için de rapor edilmiştir (Hai ve diğ., 2015).

Sinterleme süreci sadece yoğunluk değerlerini ve kristal yapıyı değil, ayrıca seramiklerin mikroyapısını da etkilemektedir. Şekil 3'de verilen SEM fotoğrafları, tüm kompozisyonlar için sinterleme ile yoğunlaşmanın arttığını ortaya koymakta ve % $\rho_{görel}$ değerleriyle örtüşmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile kristallerin boyutları artmaktadır. 1100 ve 1150 °C sıcaklıklarının sinterleme için yetersiz olduğu hem düzensiz tane yapısı hem de mikroyapıdaki gözenek miktarından anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelere ait yoğunluk değerleri ile SEM analizleri birbirleri ile uyum göstermektedir. 1200 ve 1250 °C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde PbO'nun yüksek uçuculuğu ve yapıdan kurşun kaybı nedeniyle belirgin bir yapısal heterojenlik gözlenmektedir. Bu durum ayrıca çalışmada en yüksek sinterleme sıcaklığı olarak seçilen 1250 °C'de yoğunluktaki azalmanın da kaynağıdır (Çizelge 2). 1200 ve 1250 °C'de sinterlenen numunelerde tane boyutları 1-6 µm gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. 1175 °C'de sinterlenen numunenin mikroyapısı yapısal olarak daha homojendir ve daha dar bir tane boyutu aralığına sahiptir. Söz konusu numunenin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 1.5-1.6 µm civarındadır. Bu değerler, farklı büyütmelerdeki kırık yüzey fotoğrafları kullanılarak da doğrulanmıştır.



Şekil 2. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait XRD desenleri
Figure 2. XRD patterns of PMN-PT-PMS samples with different sintering temperature



Şekil 3. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiş PMN-PT-PMS numunelerinin SEM görüntüleri: (a)1100 °C, (b)1150 °C, (c)1175 °C, (d)1200 °C ve (e)1250 °C

Figure 3. SEM micrographs of PMN-PT-PMS samples with different sintering temperature: (a)1100 °C, (b)1150 °C, (c)1175 °C, (d)1200 °C, and (e) 1250 °C

Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen yoğunluk, kristal yapı ve mikroyapı; numunelerin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini de önemli oranda etkilemiştir. Farklı sinterleme sıcaklıklarında

üretilmiş olan numunelere ait elektriksel özellikler Çizelge 3’de verilmiştir. Dielektrik sabiti (K^T), piezoelektrik gerinim sabiti (d_{33}) ve elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) değerleri artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte artmış ve en yüksek değerlerine 1175 °C’de ulaşmışlardır. Daha yüksek sıcaklıklara devam edildiğinde ise değerlerin düştüğü görülmektedir. Bu sıcaklıklarda mikroyapının daha heterojen hale gelmesi, yoğunluk düşüşü ve piroklor fazın tekrar ortaya çıkması sonucu elektriksel özellikler azalmıştır.

Bir piezoelektrik seramiğin sergileyeceği dielektrik ve piezoelektrik davranışı etkileyen en önemli faktörlerden biri tane büyüklüğüdür. Tane boyutunun büyümesi, domain boyutunun da büyümesi ve sonuç olarak domain sınırlarının azalması anlamına gelir (Hoffman ve diğ., 2001). Bu sınırlar domain duvarı hareketini kısıtladıklarından, tane boyutu azaldıkça domain duvarı hareketi de daha fazla engellenir. Bu durum Çizelge 3’de verilen mekanik kalite faktörü (Q_m) ve kayıp tanjantı ($\tan \delta$) değerlerinin değişiminde de ortaya çıkmaktadır. Düşük Q_m ve yüksek $\tan \delta$ değerleri, bir piezoseramikte domain hareketinin kolay olduğunu göstergesidir. Sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte ortalama tane boyutunun arttığı numunelerde Q_m değeri düşük ve elektriksel enerji mekanik enerji dönüşümü sırasındaki kayıplar fazladır. Bu özellikler tipik yumuşak piezoseramik özellikleridir. Çalışılan tüm sinterleme sıcaklıkları içinde 1175 °C’de sinterlenen numuneler optimum elektriksel ($d_{33}=265$ pC/N, $K^T=4745$, $k_p=0,417$, $\tan\delta=2,5$ ve $Q_m=222$) ve yapısal ($\%Q_{görelî}\approx 98$) özellikler sergilemişlerdir.

Çizelge 3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş PMN-PT-PMS numunelerine ait dielektrik ve piezoelektrik özellikler

Table 3. Dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT-PMS samples with different sintering temperature

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1100	1150	1175	1200	1250
K^T	2450	4354	4745	4652	4401
$\tan\delta$ (%)	2,2	2,4	2,5	2,6	2,6
d_{33} (pC/N)	185	210	265	255	235
Q_m	250,1	239,7	222,0	210,0	201,9
k_p	0,321	0,399	0,417	0,422	0,403

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, 1100-1250 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenmiş PMN-PT-PMS seramiklerinin fiziksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. 1150 °C ve altındaki sıcaklıklar; sinterlenmenin tamamlanması ve saf perovskit eldesi için yetersiz kalmıştır. Bununla birlikte 1200 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde ise heterojen bir mikroyapı ortaya çıkmaktadır. Yüksek yoğunluk, homojen mikroyapı ve saf perovskit yapısı; 1175 °C’de sinterlenen numunede elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar; seramiklerin yoğunluğunun, tane morfolojisi ve boyut aralığının, kristal fazların oluşumunun, piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin sinterleme sıcaklığına duyarlı olduğunu ortaya koymuştur. Malzemenin optimum elektriksel performansı ($d_{33}=265$ pC/N, $K^T=4745$, $k_p=0,417$, $\tan\delta=2,5$ ve $Q_m=222$), 1175 °C’de sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Bu sonuç yüksek yoğunluk, yapısal homojenlik, düşük tetragonallik ve piroklor fazın miktarındaki düşüşün bir yansımasıdır.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma; Yrd. Doç. Dr. Volkan Kalem'in danışmanlığında Osman DÜZEN'in Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda 2013-2014 güz yarıyılında başladığı "PMN-PT-PMS $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-Pb(Mn,Sb)O_3]$ Piezoelektrik Seramiklerinde Uygun Sinterleme Rejiminin Belirlenmesi" başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Aydın H.S., 2016, *PMN-PT $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3]$ Esaslı Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Aydın H.S., Kalem V., 2016, "PMN-PT $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3]$ Esaslı Seramiklerde Kompozisyonun Yapısal ve Elektriksel Özelliklere Etkisi", *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol. 4, No. 2, pp. 100-110.
- Bouquin, O., Lejeune, M., Boilot, J.P., 1991, "Formation of The Perovskite Phase in the $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ system", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.74, No. 5, pp. 1152-56.
- Carter, C.B., Norton, M.G., 2007, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, New York.
- Choi, S.W., Shrout, T.R., Jang, S.J., Bhalla, A.S., 1989, "Dielectric and Pyroelectric Properties in The $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ system", *Ferroelectrics*, Vol. 100, pp. 29-38.
- Guha, J.P., 1999, "Reaction Chemistry and Subsolvus Phase Equilibria in Lead-based Relaxor Systems: Part I - Formation and Stability of The Perovskite and Pyrochlore Compounds in The System $PbO-MgO-Nb_2O_5$ ", *Journal of Materials Science*, Vol. 34, No. 20, pp. 4985-94.
- Hai, L., Bo-Ping, Z., Yu, P., Lei, Z., Kai-sheng, W., Yan-tao, L., 2015, "Effects of Sintering Temperature on Structure and Properties of BY-PT-PMN Ternary Piezoelectric Ceramics", *Journal of Materials Research*, Vol. 30, No. 6, pp. 782-790.
- Hoffmann, M.J., Hammer M., Endriss A., Lupascu D.C., 2001, "Correlation Between Microstructure, Strain Behavior, and Acoustic Emission of Soft PZT Ceramics", *Acta Materialia*, Vol.49, pp. 1301-1310.
- Inada, M., 1977, "Analysis of The Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics", *National Technical Report (Matsushita Elect. Ind. Co.)*, Vol. 27, No. 1, pp. 95-102.
- Ketsuwan, P., Ngamjarrojana, A., Laosiritaworn, Y., Ananta, S., Yimnirun, R., 2007, "Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Dielectric, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Nb-Doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 358, pp. 35-41.
- Liu, L., Fan, H., Ke, S., Chen, X., 2008, "Effect of Sintering Temperature on The Structure and Properties of Cerium-Doped $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ Piezoelectric Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 458, pp. 504-508.
- Naceur, H., Megriche, A., El Maaoui, M., 2014, "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electrical Properties of $Sr_{1-x}(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_2Nb_2O_9$ Solid Solutions", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 3, No. 1, pp. 17-30.
- Shrout, T.R., Swartz, S.L., 1983, "Dielectric-properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate", *Materials Research Bulletin*, Vol. 18, No. 6, pp. 663-7.
- Swartz, S.L., Shrout, T.R., 1982, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", *Materials Research Bulletin*, Vol.17, No. 10, pp. 1245-50.
- Takahashi, S., Sasaki, Y., Kawai, H., Hirose, S., 1996, "High-power Piezoelectric Characteristics in $Pb(Mo_{1/3}Sb_{2/3})O_3-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ Solid Solution System", *Isaf '96 - Proceedings of the Tenth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectric*, Vol.1, pp. 2309-312.
- Takahashi, S., Yamamoto, M., Sasaki, Y., 1998, "Nonlinear Piezoelectric Effect in Ferroelectric Ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, Vol. 37, No. 9B, pp. 5292-6.

- Taşpınar, E., 1997, *Production and Characterization of Lead Zirconate Titanate and Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Piezoceramics*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Wakiya, N., Kim, B.H., Shinozaki, K., Mizutani, N., 1994, "Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead Magnesium Niobium Oxygen System", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.102, No. 6, pp. 612-615.
- 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*, Vol. 28, No. 2, pp. 137-143.
- Zhu, R., Yin, Y., Fang, B., Chen, Z., Zhang, S., Ding, J., Zhao, X., Luo, H., 2016, "Optimizing Structure and Electrical Properties of High-Curie Temperature PMN-PHT Piezoelectric Ceramics via Tailoring Sintering Process", *The European Physical Journal-Applied Physics*, Vol. 74, No. 3, pp. 30101.