

Üç Bileşenli $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3, PbTiO_3]$ Piezoseramiklerine Mn İlavesi İle Elektriksel Sert Karakter Kazandırılması

Erdem AKÇA¹, İstek TATAR², Hüseyin YILMAZ¹, Cihangir DURAN²

¹ Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

² Meteksan Savunma Sanayii A.Ş., Ankara

e-posta: eakca@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Bu çalışmada Mn ile katkılanmış $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PYbN-PT) esaslı piezoseramiklerin dielektrik ve elektromekanik özellikleri araştırılmıştır. %1 mol $MnCO_3$ içeren 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT kompozisyonu 1100°C'de sinterlenerek üretilmiştir. %98 göreceli yoğunluğa ve tamamen perovskit faza sahip bu numunelerin $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 1728$, $\tan\delta = \%0,35$, $d_{33} = 320$ pC/N, $d_{31} = -103$ pC/N, $Q_m = 467$, $k_p = \%40$, $k_{31} = \%24$, $k_{33} = \%49$ ve $T_c = 275^\circ C$ olarak ölçülmüştür. Benzer özellikler Mn katkısı yapılmamış ve 1000°C'de sinterlenerek üretilmiş numunelerde $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 2380$, $\tan\delta = \%1,95$, $d_{33} = 433$ pC/N, $d_{31} = -145$ pC/N, $Q_m = 60$, $k_p = \%43$, $k_{31} = \%27$, $k_{33} = \%48$ ve $T_c = 280^\circ C$ olarak ölçülmüştür. Mn ilavesi nedeniyle özellikle sistemdeki $\tan\delta$ azalmış, Q_m ise artmıştır. Muhtemelen Mn^{2+}/Mn^{3+} iyonları perovskit yapıdaki oksijen oktahedralin merkezindeki B-konumu iyonları ile yer değiştirerek alıcı (acceptor) iyon olarak davranmaktadır ve kusur çiftleri oluşturmaktadır. Bu kusur çiftleri ise yapıdaki domain duvar hareketlerini engellediğinden sistemdeki dielektrik ve mekanik kayıplar azalmakta böylece sistem "sert" karakter kazanmaktadır. Sonuç olarak, Mn ihtiva eden "sert" karakterli 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT piezoseramikler tekrar eden yüksek elektriksel ve mekanik gerilmelerde çalışan uygulamalarda kullanılabilecek potansiyeldedir.

Anahtar kelimeler

Perovskit; Dielektrik ve Elektromekanik Özellikler; Sert Karakter

Inducing Electrically Hard Character in Ternary $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3, PbTiO_3]$ Piezoceramics by Mn Doping

Abstract

In this study, dielectric and electromechanical properties of Mn doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PYbN-PT) based piezoceramics were studied. Fully perovskite and 98% dense 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT ceramics modified with 1 mol% $MnCO_3$ were fabricated after sintering at 1100°C. $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 1728$, $\tan\delta = \%0,35$, $d_{33} = 320$ pC/N, $d_{31} = -103$ pC/N, $Q_m = 467$, $k_p = 40\%$, $k_{31} = 24\%$, $k_{33} = 49\%$ and $T_c = 275^\circ C$ were measured. However, undoped ceramics sintered at 1000°C had $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 2380$, $\tan\delta = \%1,95$, $d_{33} = 433$ pC/N, $d_{31} = -145$ pC/N, $Q_m = 60$, $k_p = 43\%$, $k_{31} = 27\%$, $k_{33} = 48\%$ and $T_c = 280^\circ C$. The addition of Mn resulted in decreasing $\tan\delta$ and increasing Q_m . Acceptor Mn^{2+}/Mn^{3+} ions presumably substituted B-site ions in the center of oxygen octahedral of perovskite structure; therefore, some defect dipole pairs were formed. The electrically "hard" character were induced as a result of the domain wall motion pinning due to the existing defect pairs, which resulted in decreased dielectric and mechanical losses. In summary, Mn doped 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT piezoceramics with "hard" character are good potential for device applications working under heavy electrical and mechanical stresses.

Keywords

Perovskite; Dielectric and Electromechanical Properties; Hard Character

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kurşun esaslı relaksör $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) ve normal ferroelektrik $PbTiO_3$ (PT) ihtiva eden perovskit $(1-x)PMN-xPT$ katı çözeltisi $x = 0,3-0,35$

olduğu morfofotrofik faz sınırı (MFS) civarında üstün dielektrik ve elektromekanik özellikler sergilemektedir (Kelly et al. 1997), (Choi et al. 1989). Örneğin $(1-x)PMN-xPT$ $x = 0,32-0,33$ kompozisyonlarının oda sıcaklığındaki dielektrik

sabitin ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$) ~ 3700 , dielektrik kaybın ($\tan\delta$) = %2-3, piezoelektrik yük katsayısının (d_{33}) = 600-640 pC/N, düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısının (k_p) \sim %62 olduğu bildirilmiştir (Kelly et al. 1997). Fakat MFS civarındaki PMN-PT kompozisyonun polarizasyon çeviriminin meydana geldiği zorlayıcı elektrik alanının ($E_c < 8$ kV/cm) ve ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinin meydana geldiği Curie sıcaklığının ($T_c \sim 150-190^\circ\text{C}$) düşük olması bu sistemin yüksek sıcaklık ve yüksek güç uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır (Kelly et al. 1997), (Kumar et al. 2004), (Wongmaneerung et al. 2009), (Chen et al. 2001a), (Chen et al. 2001b). Pratik anlamda piezoelektrik malzemeler sahip oldukları Curie sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda ($T \leq \frac{1}{2} T_c$) güvenli bir biçimde çalışacak şekilde tasarlanmaktadır çünkü çalışma esnasında cihazda oluşan ısı artışı nedeniyle kullanılan piezoseramiklerin dielektrik ve elektromekanik performansları kötüleşebilmektedir. Hatta sadece sıcaklık değil yüksek mekanik/elektrik stresler gibi etkiler de piezoelektrik malzemelerin kolayca depolarize olmasına neden olabilir. Diğer yandan MFS civarı PMN-PT seramikleri üretmek için 1200°C 'den daha yüksek sinterleme sıcaklığına gereksinim duyulmaktadır (Kelly et al. 1997), (Kumar et al. 2004), (Wongmaneerung et al. 2009). Fakat yüksek sıcaklıklarda kurşunun sistemden uçması özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden kurşun esaslı perovskitlerin mümkün olan en düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi en önemli proses hedefleri arasındadır.

Diğer bir kurşun esaslı perovskit olan $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [(1-x)PYbN-xPT] katı çözeltilisinin MFS yaklaşık $x = 0,5$ civarında olup normal ferroelektrik özellikler sergilemektedir (Duran et al. 2001). 950°C 'de reaktif sinterleme yöntemi ile üretilmiş olan >%96 göreceli yoğunluğa sahip 0,5PYbN-0,5PT seramiğinin oda sıcaklığında ölçülmüş bazı özellikleri şöyledir; $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 1920$, $\tan\delta = \%2,4$, $d_{33} = 477$ pC/N, $k_{33} = \%61$, $E_c = 22$ kV/cm'dir. Dahası 0,5PYbN-0,5PT seramiği $T_c \sim 371^\circ\text{C}$ ile $\text{Pb}(\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3\text{-PT}$ tipi seramikler arasında en yüksek Curie sıcaklığına sahip olan sistemdir (Duran et al. 2001).

PMN-PT ve PYbN-PT seramiklerinin mevcut özellikleri göz önüne alınarak yapılan çalışmalarla yüksek Curie sıcaklığı ile zorlayıcı elektrik alana sahip ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PYbN-PT) esaslı yeni üç bileşenli bir sistem geliştirilmiştir (Alkan-Gültekin,2006), (Alkan-Gültekin and Yılmaz 2009), (Akça,2010), (Akça et al. 2010), (Akça and Duran 2011). Konuyla ilgili ilk çalışmalarda daha öncesinde sentezlenen PMN, PYbN ve PT kompozisyonları ile hazırlanmış olan PMN-PYbN-PT üçlü sisteminin elektriksel özellikleri ve MFS konumu, PT içeriğinin ve PMN/PYbN oranının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir (Alkan-Gültekin,2006), (Alkan-Gültekin and Yılmaz 2009). Daha sonraki çalışmalarda ise öncelikle 0,675PMN-0,325PT ve 0,5PYbN-0,5PT sentezlenmiş ve bu kompozisyonlar kullanarak farklı PMN/PYbN oranlarına sahip MFS civarı PMN-PYbN-PT sistemler hazırlanmıştır. İlgili sistemlerin $950-1200^\circ\text{C}$ arasındaki sinterleme davranışları ile üretilen seramiklerin dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri incelenmiştir (Akça,2010), (Akça et al. 2010), (Akça and Duran 2011). Yapılan bütün bu çalışmaların sonucu olarak yüksek göreceli yoğunluk (> %95) ve saf perovskit faza sahip MFS civarı PMN-PYbN-PT seramiklerinin optimum özelliklerinin 1000°C civarında sinterlenerek elde edilebildiği görülmektedir. Üretilen bu sistemler genel olarak PMN-PT'ye kıyasla daha yüksek T_c ve E_c değerlerine, PYbN-PT'ye göre ise daha yüksek P_r , d_{33} ve $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ değerlerine sahiptir. MFS civarındaki üç bileşenli sistemlerin belirlenmiş özellikleri göz önüne alındığında 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT sisteminin optimum kompozisyon olduğu görülmektedir. Zira 1000°C 'de sinterlenen 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT seramiğinin $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 2380$, $\tan\delta = \%1,95$, $d_{33} = 433$ pC/N, $P_r = 31,5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 17,2$ kV/cm ve $T_c = 280^\circ\text{C}$ olduğu bildirilmiştir (Akça,2010), (Akça et al. 2010), (Akça and Duran 2011). İyileştirilmiş piezoelektrik ve dielektrik özellikleri nedeniyle bu seramikler potansiyel "dönüştürücü" malzemelerdir. Yüksek güç uygulamalarda kullanılacak dönüştürücü malzemelerin ise sabit/tekrar eden yüksek mekanik ya da

elektriksel gerilimlere dayanabilmesi için özellikle mekanik ve elektriksel kayıplarının minimum olması istenmektedir. Diğer bir ifade ile yüksek güç dönüştürücü malzemelerin sert karakter sergileyen yüksek T_c 'ye sahip piezoelektrik malzemeler olması istenmektedir (Zhang et al. 2005). PMN-PYbN-PT esaslı seramiklerin yük güç performanslarını arttırmak için mekanik ve elektriksel kayıplarını azaltıcı çalışmaların yapılması elzemdir. Ferroelektrik malzemelere uygun alıcı (acceptor) iyon katkılandırması yapılarak sert karakter kazandırılmaktadır. PMN-PT ve PYbN-PT seramiklerinin her ikisine de sert karakter kazandırmak amacıyla yapılacak en etkin katkılandırma "Mn" esaslı bileşiklerin ilavesidir (Chen et al. 2001a), (Chen et al. 2001b), (Chen et al. 2001c), (Park et al., 2001), (Beck et al., 1998), (Lim and Choo, 1996). Yapılan çalışmalarda küçük bir miktar manganın bile PMN-PT esaslı seramiklerinin Q_m ve E_c değerlerini arttırmak, $\tan\delta$, d_{33} , $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ve P_r değerlerini azaltmak suretiyle sistemdeki sert karakteri tetiklediği bildirilmiştir (Chen et al. 2001a), (Chen et al. 2001b), (Chen et al. 2001c), (Park et al. 2001). Diğer yandan PYbN-PT seramik sistemine yapılan Mn ilavesinin hem Q_m , k_p ve k_t arttırdığı hem de yoğunluğu iyileştirdiği bildirilmiştir (Lim and Choo, 1996). Ayrıca yapılan Mn katkısı Curie sıcaklıklarını hemen hemen hiç değiştirmemektedir.

Bu çalışmada, 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT sistemine sert karakter kazandırmak amacıyla %1 mol $MnCO_3$ eklenmiş ve Mn katkısının sistemin dielektrik, ferroelektrik ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

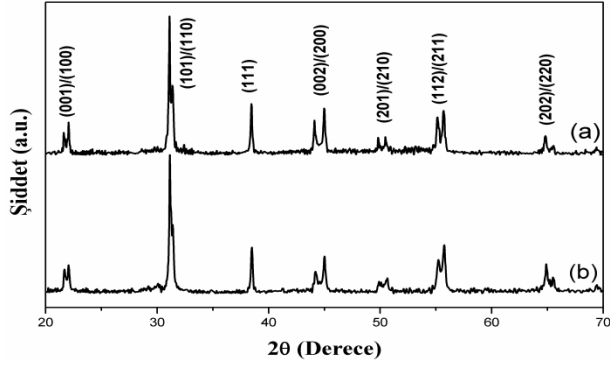
Çalışmada kullanılmış olan ara bileşikler 0,675PMN-0,325PT ve 0,5PYbN-0,5PT, $C_4H_2Mg_5O_{14} \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich, %99,5), Nb_2O_5 (Alfa Aesar, %99,5), $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ (Alfa Aesar, %99), TiO_2 (Merck, $\geq\%99$) ve Yb_2O_3 (Alfa Aesar, %99,9) başlangıç tozları kullanılarak Columbite yöntemi ile $875^\circ C$ 'de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir (Swartz and Shrout 1982). Kalsinasyon sonucu oluşan sert toprakları kırmak ve birincil parçacık boyutunu küçültmek için tozlar ZrO_2 bilyeler kullanılarak etil

alkol içerisinde 24 saat öğütülmüştür. Katkı olarak kullanılan $MnCO_3$ tozu ise klorür ve karbonatlı bileşikler kullanılarak çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Katkısız ve %1 mol $MnCO_3$ katkılı 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT tozlara ağırlıkça %2 oranında PVA esaslı bağlayıcı eklenmiş daha sonra $90 \mu m$ 'lik elekten elenmiştir. Tozlar 31 mm iç çapa sahip çelik kalıp içerisinde 100 MPa basınç altında tek eksenli kuru pres ile preslenmiş ve yaş numuneler hazırlanmıştır. Sinterleme işlemleri $1000-1100^\circ C$ 'de 4 saat olacak şekilde kapalı Al_2O_3 çift pota sistemi içerisinde yapılmıştır. Sinterleme sırasındaki kurşun kaybını telafi etmek için sistem içerisine PbO esaslı atmosfer tozu da eklenmiştir. Numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu ile belirlenmiştir. Kalsine edilmiş ve sinterlenmiş numunelerin faz oluşumları X-ışınları difraktometresi (Rigaku) ile belirlenmiştir. Elektriksel ölçümlerden önce numunelerin yüzeyleri 1200° lük SiC zımpara ile işlenmiştir. Elektromekanik ölçümleri yapmak için ise zımparalanmış numuneler IEEE standartlarına göre uygun boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır (ANSI/IEEE 1987). Daha sonra numunelerin yüzeyleri Ag/Pd pasta ile elektrotlanmış ve $850^\circ C$ 'de 30 dakika pişirilmiştir. Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) histerisiz döngüleri 1,3 Hz'de ferroelektrik test ünitesi (Radiant) ile belirlenmiştir. Numunelerin kutuplama işlemleri $120^\circ C$ 'lik silikon banyo içerisinde 30-35 kV elektrik alan altında 15'er dakika süreyle yapılmıştır. Numunelerin 25-350 $^\circ C$ arasındaki $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ve $\tan\delta$ değerleri LCR metre (Hioki) ile belirlenmiştir. Rezonans ve antirezons değerleri empedans analiz cihazı (Agilent) ile saptanmıştır. d_{33} değerleri ayrıca Berlincourt d_{33} metre (APC) ile de belirlenmiştir.

3. Bulgular

Katkısız ve katkılı 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT esaslı seramikler sırasıyla PMYNT ve PMYNT-Mn1 olarak adlandırılmıştır. Sinterlenmiş olan numuneler toz haline getirildikten sonra x-ışınları kırınım analizleri yapılmıştır. Şekil 1'de $1000^\circ C$ ve $1100^\circ C$ sıcaklıklarda 4 saat sinterlenerek üretilmiş olan PMYNT ve PMYNT-Mn1 seramiklerine ait x-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Her iki sistemde

de sadece perovskit yapının var olduğu saptanmış olup ilgili piklere ait düzlemler şekil üzerinde indekslenmiştir. Diğer yandan x-ışını desenlerindeki $2\theta \approx 45-47^\circ$ civarındaki yansımalar göz atıldığında tetragonal fazın varlığını kanıtlayan karakteristik (002) ve (200) pik ayrışmaları açıkça görülmektedir.

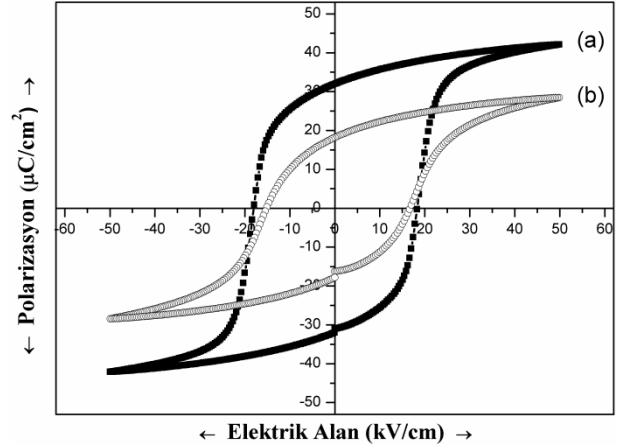


Şekil 1. Sinterlenmiş seramiklerin X-ışını kırınım desenleri (a) Katkısız PMYNT, (b) PMYNT-Mn1

PMYNT ve PMYNT-Mn1 seramiklerinin x-ışınları kırınım desenleri kullanılarak hesaplanan teorik yoğunlukları ile sinterleme sonrası Arşimet metoduyla ölçülen yoğunlukları birbirlerine oranlanmış ve her iki sistemin de göreceli yoğunluklarının $> \%98$ olduğu belirlenmiştir. $0,2875\text{PMN}-0,2875\text{PYbN}-0,425\text{PT}$ 'ye yapılan $\%1$ mol MnCO_3 katkısının sistemin faz oluşumu ve yoğunlaşma davranışında herhangi bir probleme neden olmadığı anlaşılmaktadır.

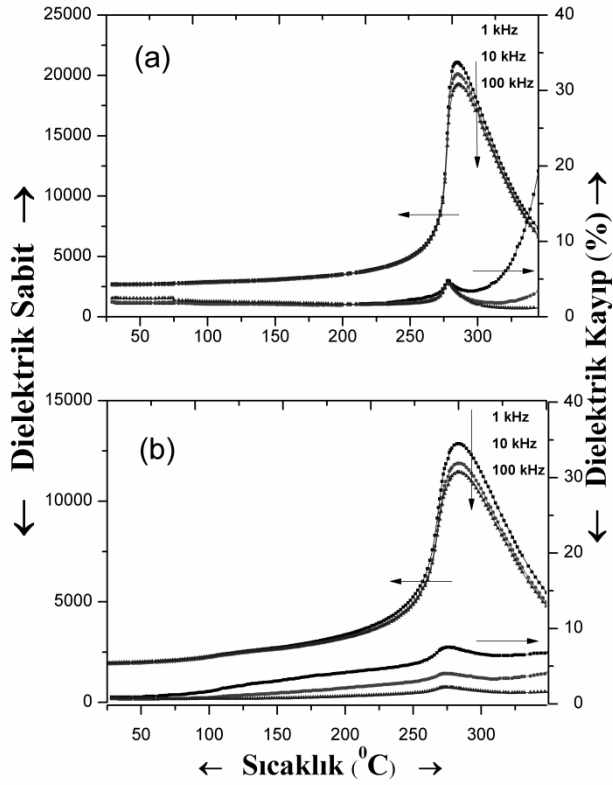
Elektrotlanmış numunelerin kutuplanmadan önce polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri belirlenmiştir. Şekil 2'de PMYNT ve PMYNT-Mn1 seramiklerine ait 50 kV/cm elektrik alan altında ölçülmüş olan P-E histerisiz davranışları gösterilmiştir. PMYNT seramiği için $P_r = 32 \mu\text{C/cm}^2$ ve $E_c = 18,2 \text{ kV/cm}$, PMYNT-Mn1 seramiğinin için ise $P_r = 18,3 \mu\text{C/cm}^2$ ve $E_c \approx 16,6 \text{ kV/cm}$ olduğu saptanmıştır. Katkısız PMYNT sisteminin katkılı PMYNT-Mn1'e kıyasla daha karesel ve dik bir histerisiz döngüsü sergilediği ve özellikle daha yüksek kalıcı polarizasyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Her iki sistemin $+ P_r$ ve $- P_r$ değerlerinin farkları neredeyse sıfır olmasına rağmen $+ E_c$ ve $- E_c$ değerlerinin farkları (E_{int}) PMYNT için $E_{\text{int}} = 0,2 \text{ kV/cm}$, PMYNT-Mn1 için ise $E_{\text{int}} = 1,5 \text{ kV/cm}$ 'dir. Yani PMYNT-Mn1'in P-E

histerisiz döngüsünde elektrik alan ekseninde meydana gelen $1,5 \text{ kV/cm}$ 'lik pozitif yatay kayma nedeniyle histerisiz döngüsünde bir asimetri oluşmuştur. Ayrıca döngülerde herhangi bir iletim olmadığı da açıkça görülmektedir.



Şekil 2. 50 kV/cm elektrik alan altında ölçülmüş P-E histerisiz döngüleri (a) PMYNT, (b) PMYNT-Mn1

Kutuplanmış numunelerde sıcaklık artışıyla dielektrik özelliklerinde meydana gelen değişimler Şekil 3'de gösterilmiştir. Normal ferroelektrik davranış sergileyen her iki sistemin $1, 10$ ve 100 kHz frekanslardaki dielektrik özelliklerinde herhangi bir yayılım gözlenmemiştir. PMYNT sistemine yapılan Mn katkısı ile T_c 'de kayda değer bir değişim oluşmamakla birlikte T_c değerleri PMYNT için 280°C ve PMYNT-Mn1 için 275°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber T_c civarında dielektrik özellikler maksimum değerlere ulaşmaktadır. Katkısız PMYNT'nin maksimum $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 \sim 20000$ iken, $\%1$ mol MnCO_3 katkısı ile maksimum $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 \sim 12500$ 'e kadar gerilemiştir. Benzer şekilde PMYNT ve PMYNT-Mn1 piezoseramiklerinin $\tan\delta$ değerleri T_c 'lerinden $\sim 5^\circ\text{C}$ daha düşük olan depolarizasyon sıcaklıkları (T_d) civarında maksimuma ulaşmışlardır.



Şekil 3. Kutuplanmış numunelerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık artışına göre değişimi (a) PMYNT, (b) PMYNT-Mn1

Tablo 1’de PMYNT ve PMYNT-Mn1’in oda sıcaklığındaki dielektrik özellikleri ile IEEE standartlarına göre belirlenmiş olan bazı elektromekanik özellikleri gösterilmiştir. Mn ilavesi nedeniyle sistemin dielektrik sabiti ve kayıpları, piezoelektrik yük katsayıları, elastik gevşeklik (compliance) katsayıları azalmakta iken mekanik kalite faktörü artmaktadır. Elektromekanik eşleşme faktörlerinde ise kayda değer değişimler meydana gelmemiştir. Diğer yandan PMYNT ve PMYNT-Mn1’in Berlincourt d_{33} metre ile ölçülen d_{33} değerleri sırasıyla 433 pC/N ve 320 pC/N’dir. Özellikle $\tan\delta$ ’nın % 1,95’ten %0,35’e azalmış olması elektriksel kayıpların azaldığının, Q_m ’nin 60’tan 467’ye yükselmiş olması ise mekanik kayıpların da azaldığının göstergesidir. Diğer yandan elastik gevşeklik katsayıları genel olarak azalmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Mn iyon olarak +2, +3, +4, +5, +6, +7 değerlikleri alabilmekte ve sahip olduğu değerliğe göre Mn’nin iyonik çapları 0.25-0.96Å arasında değişmektedir

Tablo 1. Mn katkılı ve katkısız PMYNT seramiklerinin dielektrik ve elektromekanik özellikleri

Simge (Birim)	PMYNT	PMYNT-Mn1
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	2380	1728
$\tan\delta$ (%)	1,95	0,35
k_p	0,43	0,40
k_{31}	0,27	0,24
k_{33}	0,48	0,49
d_{31} (10^{-12} C/N)	-145	-103
d_{33} (10^{-12} C/N)	275	227
Q_m	60	467
S_{11}^E (10^{-12} m ² /N)	14,4	12,5
S_{33}^E (10^{-12} m ² /N)	14,5	14,4
S_{11}^D (10^{-12} m ² /N)	13,3	11,9
S_{33}^D (10^{-12} m ² /N)	11,5	11

(Shannon 1976). Fakat hava ortamında ısı işlem gören $MnCO_3$ sıcaklık artışıyla beraber çeşitli formlara dönüşebilmektedir. Öncelikle 300°C üzerinde MnO_2 ’ye, 440°C üzerinde Mn_2O_3 ’e ve son olarak 900°C’de Mn_3O_4 formuna dönüşmektedir (Shaheen and Selim 1998), (Beck et al. 1998). Bu bağlamda PMYNT sistemine eklenen $MnCO_3$ 1000°C-1100°C olan sinterleme sıcaklıklarında büyük ihtimalle termodinamik olarak daha kararlı olan +2 ve +3 değerlikli Mn_3O_4 formuna dönüşmektedir. Mn^{2+}/Mn^{3+} iyonlarının iyonik çaplarının 0,645-0,83Å arasında değiştiği ve PMYNT sisteminde perovskit yapının A konumunda yer alan Pb^{2+} iyonunun 1,49Å, B konumunda yer alan Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mg^{2+} ve Yb^{3+} iyonlarının iyonik çaplarının ise sırasıyla 0,605Å, 0,64Å, 0,72Å ve 0,868Å olduğu bildirilmiştir (Shannon, 1976). Mn iyonlarının (+2 ve +3 değerlikli) iyonik çaplarının B-konumunda yer alan iyonların çaplarıyla benzer oldukları görülmektedir. Sonuç olarak Mn^{2+}/Mn^{3+} iyonlarının PMYNT sisteminde perovskit yapının B-konumuna yerleştiği düşünülmektedir. Zira daha önceden yapılan çalışmalarda Mn iyonlarının PMN-PT sisteminde B-konumuna yerleştiğinden bahsedilmiştir (Chen et al. 2001a), (Chen et al. 2001b), (Chen et al. 2001c). Bununla birlikte yapıya giren Mn ne mevcut tetragonal fazı değiştirmekte ne de sistemin faz oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca Mn ilavesinin sistemin yoğunlaşma davranışlarında da herhangi bir olumsuzluğa neden olmadığı görülmektedir zira Mn katkısının

PMN-PT ve PYbN-PT seramiklerinin yoğunlaşma davranışlarını kötüleştirdiği yönünde hiçbir bildirim bulunmamaktadır.

Mn iyonları perovskit yapının B-konumundaki mevcut iyonlar ile etkileşime girerek çeşitli iyonik kusurların oluşmasına neden olabilmektedir. PMYNT sistemindeki Mn^{2+}/Mn^{3+} iyonlarının özellikle B-konumundaki iyonlarla yer değiştirerek alıcı (acceptor) iyon olarak davrandığı, sonuç olarak alıcı iyon-oksijen boşluğu kusur çiftlerinin oluşmasına vesile olduğu düşünülmektedir. Oluşan bu kusur çiftleri kutuplanma yönünde hizalanarak kutuplanmanın dönmesini zorlaştırıcı bir geri dönderici (restoring) kuvvet meydana getirirler. Dahası bu kusur çiftleri çok zor hareket ettiğinden dolayı domain duvarlarının mobilitesini düşürürler ya da engellerler (Lee et al. 2007), (Yan et al. 2011), (Zhang et al. 2008), (Chen et al. 2001a), (Chen et al. 2001b), (Chen et al. 2001c). Mıhlanma (pinning) denilen bu etki nedeniyle P-E döngüsünde içsel yatay kayma (internal bias) ya da histerisiz döngüsünde bölgesel sıkışma (pinching) oluşmakta, Q_m yükselmekte, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{33} ve $\tan\delta$ azalmakta yani sistem elektriksel sert karakter kazanmaktadır.

Bütün bunlar göz önüne alındığında, Mn ilavesi nedeniyle PMYNT sisteminde P_r değeri azalmaktadır; çünkü oluşan kusur çiftleri domain duvar hareketlerini engellediği için polarizasyonun çevrilebilme (switchable) derecesi azalmaktadır. Aynı sebeplerden ötürü Mn ile modifiye edilmiş PMYNT sisteminde P-E döngüsünde 1,5 kV/cm mertebesinde bir içsel yatay kayma meydana gelmiştir. Diğer yandan yapıya eklenen $MnCO_3$ nedeniyle T_c neredeyse hiç değişmeksizin maksimum $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ %40 kadar azalmıştır. Benzer sonuçlar Mn ilave edilmiş PMN-PT ve PYbN-PT seramikleri için de bildirilmiştir (Lim and Choo, 1996), (Chen et al. 2001). Muhtemelen oluşan sert karakter nedeniyle domain duvar hareketlerinin $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 'a olan katkısı azalmıştır. Mn ilavesi ile oluşan kusurların polarizasyonu mıhlanmasından (pinning) dolayı yüksek Q_m değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde domain duvar hareketlerinin azalması nedeniyle $\tan\delta$ 'da azalmaktadır. Kısaca

Q_m 'nin artmış ve $\tan\delta$ 'nın azalmış olması çalışma esnasında PMYNT-Mn1 sisteminde çok daha az mekanik ve elektriksel kayıpların oluşacağı anlamına gelmektedir. Diğer yandan d_{33} genel olarak dielektrik sabit ve kalıcı polarizasyona doğru orantılı biçimde bağımlıdır (Akça et al. 2010), (Akça and Duran 2011). Katkısız PMYNT seramiğinin daha yüksek d_{33} 'e sahip olması katkılı PMYNT-Mn1 seramiğine kıyasla hem daha yüksek $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ hem de daha yüksek P_r değerlerine sahip olması ile açıklanabilir. Elastik gevşeklik katsayıların azalmış olması ise Mn ilavesi ile PMYNT seramiğinin elastik sıklığının (stiffness) artmış olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak, 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT'ye yapılan %1 mol $MnCO_3$ ilavesi ile sistemin Q_m 'si ve elastik sıklığı yükselmekte, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{33} , d_{31} ve $\tan\delta$ değerleri ise azalmaktadır. Dolayısıyla Mn katkısı sayesinde sert karakter kazanmış olan 0,2875PMN-0,2875PYbN-0,425PT piezoseramikleri tekrarlayan yüksek elektriksel ve mekanik gerilmeler altında çalışan yüksek güç uygulamalarda kullanılabilir potansiyelindedir.

Kaynaklar

- Akça, E., 2010. Kurşun esaslı elektroseramik tozların sentezlenmesi, seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonları. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, 122.
- Akça, E., Duran, C., 2011. Fabrication and characterization of $(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3, PbTiO_3)$ ternary system ceramics. *Ceramics International*, **37**, 2135–2142.
- Akça, E., Yılmaz, H., Duran, C., 2010. Processing and electrical properties in lead-based $(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3, PbTiO_3)$ systems. *Journal of American Ceramics Society*, **93**, 28–31.
- Alkan-Gültekin, A., 2006. Kurşun esaslı yeni ferroelektrik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, 80.
- Alkan-Gültekin A., Yılmaz, H., 2009. Processing and electrical properties of $(1-x)[(1-y)(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3)-y(Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3)]-xPbTiO_3$ ceramics. *Materials Letters*, **63**, 584–586.
- Beck, C.M., Thomas, N.W., Thompson, I., 1998.

- Manganese-doping of lead magnesium niobium titanate: chemical control of dielectric properties. *Journal European Ceramics Society*, **18**, 1685-1693.
- Chen, Y.H., Uchino, K., Viehland, D., 2001. Substituent effects in $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, **6**, 13-19.
- Chen, Y.H., Uchino, K., Viehland, D., 2001. Substituent effects on the mechanical quality factor of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics, *Journal of Applied Physics*, **94**, 1455-1458.
- Chen, Y.H., Uchino, K., Viehland, D., 2001. Substituent-introduction of "hard" polarization characteristics in "soft" $\text{Pb}(\text{Bi}_{1/2}\text{O}_3)$ - PbTiO_3 ferroelectric ceramics, *Journal of Applied Physics*, **89**, 3928-3933.
- Choi, S.W., Shrout, T.R., Jang, S.J., Bhalla, A.S., 1989. Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system", *Ferroelectrics*, **100**, 29-38.
- Duran, C., Trolier-McKinstry, S., Messing, G.L., 2003. Processing and electrical properties of $0.5\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - 0.5PbTiO_3 ceramics. *Journal of Electroceramics*, **10**, 47-55.
- IEEE Standard on Piezoelectricity "An American National Standard" ANSI/IEEE Std 176-1987
- Kelly, J., Leonard, M., Tantigate, C., Safari, A., 1997. Effect of composition on the electromechanical properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, **80**, 957-964.
- Kumar, P., Sharma, S., Thakur, O.P., Prakash, C., Goel, T.C., 2004. Dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties of PMN-PT (68:32) system. *Ceramics International*, **30**, 585-589.
- Lee, S.M., Lee, S.H., Yoon C.B., Kim, H.E., Lee, K.W., 2007. Low-temperature sintering of MnO_2 -doped PZT-PZN piezoelectric Ceramics. *Journal of Electroceramics*, **18**, 311-315.
- Lim, H. and Choo, W.K., 1996. Effects of MnO_2 addition on the microstructure and piezoelectric properties in $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics near MPB. *Proceedings of the 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics ISAF '96*, **2**, 695-698.
- Park, J.H., Park, J., Park, J.G., Kim, B.K., Kim, Y., 2001. Piezoelectric properties in PMN-PT relaxor ferroelectrics with MnO_2 addition. *Journal European Ceramics Society*, **21**, 1383-1386.
- Shaheen, W.M., Selim, M.M., 1998. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. *Thermochimica Acta*, **322**, 117-128.
- Swartz, S.L., Shourt, T.R., 1982. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate, *Materials Research Bulletin*, **17**, 1245-1250.
- Wongmaneeerung, R., Rittidech, A., Khamman, O., Yimnirun, R., Ananta, S., 2009. processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 -based ceramics. *Ceramics International*, **35**, 125-129.
- Yan, Y., Cho, K.H., Priya, S., 2011. Role of Secondary Phase in high power piezoelectric PMN-PZT ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, **94**, 4138-4141.
- Zhang, S., Lee, S.M., Kim, D.H., Lee, H.Y., Shrout, T.R., 2008. Characterization of Mn-modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 , *Applied Physics Letters*, **93**, 122908.
- Zhang, S., Xia, R., Lebrun, L., Anderson, D., Shrout, T.R., 2005. Piezoelectric materials for high power, high temperature applications. *Materials Letters*, **59**, 3471-3475.