

## PMN-PNN-PZN-PT Dörtlü Katı Eriyik Sisteminin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Ayşe BERKSOY-YAVUZ<sup>1,2</sup>, M. Yunus KAYA<sup>1</sup>, Ebru MENŞUR-ALKOY<sup>1</sup>, Sedat ALKOY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

<sup>2</sup> İstanbul Gedik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kartal, İstanbul

e-posta: e-posta: ayse.yavuz@gedik.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6462-343X>

mustafayunuskaya@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4518-3184>

ebrualkoy@gtu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7045-9771>

sedal@gtu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4234-0228>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

### Öz

Son yıllarda,  $Pb(B',B'')O_3$  tipi kurşun esaslı  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT),  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PNN-PT) ve  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PZN-PT) gibi kompleks katı eriyikler, üstün özellikleri nedeniyle ticari  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) seramiklerin yerini almaya aday oldukları için araştırılmaktadır. Ayrıca, bu kompozisyonlar uygulama gereksinimine bağlı olarak, geniş bir kompozisyon aralığında modifiye edilebilmektedir. Bu çalışmada, dörtlü katı eriyik noktasındaki  $(1-x)[0.14PZN-0.56PNN-0.3PT]-x[0.53PMN-0.13PNN-0.34PT]$  ( $x=0,2$  ve  $x=0,8$ ) sistemleri araştırılmıştır. Seramik kompozisyonlar, öncü Columbite yöntemi ile sentezlenmiştir.  $NiNb_2O_6$  (NN),  $ZnNb_2O_6$  (ZN) ve  $MgNb_2O_6$  (MN) Columbite öncü fazları başlangıç aşaması olarak hazırlanmıştır. Daha sonra bu tozlar, formülasyona bağlı olarak PbO ve  $TiO_2$  tozları ile stokiometrik oranlara göre tartılmıştır. Karışım %2 mol PbO ilavesi ile  $900^\circ C$  de 4 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kurşun esaslı seramiklerin sinterlenmesinde, yüksek sıcaklıklarda kurşun oksit (PbO) buharlaşması nedeniyle stokiometriden sapmayı önlemek için kurşunca zengin kapalı pota sisteminde yapılmıştır. Perovskit faz ikinci faz oluşumu meydana gelmeden elde edilmiştir. P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin Curie sıcaklıkları  $142^\circ C$  ve  $112^\circ C$  olarak ölçülürken, oda sıcaklığında ve 10 kHz frekandaki dielektrik kayıp ( $\tan\delta$ ) sırasıyla %2,8 ve %2,6 olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığındaki P20-P80 ve P20-P80 sistemlerinin tek kutuplu gerinim davranışı ise sırasıyla %0,19 ve %0,15 olarak ölçülmüştür.

### Anahtar kelimeler

Piezoelektrik;  
Seramikler;Kurşun  
Esaslı Sistemler

## An Investigation on Structural and Electrical Properties of PMN-PNN-PZN-PT Quaternary Solid Solution System

### Abstract

In recent years,  $Pb(B',B'')O_3$  type lead based complex solid solutions such as  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT),  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PNN-PT) and  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PZN-PT) have been studied extensively as a candidate of replacement for commercial  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) due to their outstanding properties. Also, these compositions can be modified at wide compositional range depending on application necessities. In this study, near the quadruple solid solution point compositions of  $(1-x)[0.14PZN-0.56PNN-0.3PT]-x[0.53PMN-0.13PNN-0.34PT]$  ( $x=0,2$  and  $x=0,8$ , denoted as P80-P20, P20-P80) quaternary systems were investigated in details. The ceramic compositions were synthesized following Columbite precursor route.  $NiNb_2O_6$  (NN),  $ZnNb_2O_6$  (ZN) and  $MgNb_2O_6$  (MN) Columbite precursor phases were prepared as initial stage. After, these powders were weighed according to stoichiometric ratios with lead oxide (PbO) and  $TiO_2$  powders depending on formulation. The powders were reacted at  $900^\circ C$  for 4 hours with addition of 2% mole of PbO. The sintering of ceramics was done in closed alumina crucible at lead-rich atmosphere to avoid distortion of stoichiometry due to PbO evaporation at elevated temperatures. The pure perovskite phase was obtained for two systems without formation of secondary phases. The Curie temperatures of P20-P80 and P80-P20 systems were measured as  $142^\circ C$  and  $112^\circ C$ , respectively while dielectric loss ( $\tan\delta$ ) was obtained 2.8% and

### Keywords

Piezoelectric;  
Ceramics; Lead Based  
Systems

2.6% at room temperature and 10 kHz frequency. The unipolar strain behavior of P20-P80 and P80-P20 were measured as 0.19% and 0.15% at room temperature, respectively.

## 1. Giriş

1950'li yıllardan beri yaygın olarak araştırılan kurşun zirkonat titanat [ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  veya (PZT)], ferroelektrik  $\text{PbTiO}_3$  (PT) ve anti-ferroelektrik  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) katı eriyiğidir. Farklı Zr/Ti oranları ile hazırlanarak üstün elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri nedeniyle elektronik sensör, eyleyici, dönüştürücü uygulamalarında kullanılmaktadır (Jaffe et al. 1971, Pan and Zhang 2006a, Kaya et al. 2018). 1960'lı yıllardan sonra ise relaksör ferroelektrikler, popüler konular arasında yerini almış ve sadece 2010-2017 yılları arasında kurşun esaslı ve kurşunsuz sistemleri kapsayan 14 400'den fazla makale yayınlanmıştır (Li et al., 2018). Relaksör  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$  yapılu perovskit bileşimler yayımsal faz geçişine sahip olup, yüksek piezoelektrik ve dielektrik özellikler sergilemektedir. Ayrıca, bu malzemeler gösterdikleri yüksek elektrosiktif etki nedeniyle elektromekaniksel özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Jun et al. 1982, Fan and Kim 2002, Luo et al. 2010). Relaksör sistemlerin, elektriksel özelliklerinin düzenlenmesi katılama veya geniş bir kompozisyon aralığında üretilmeleri ile kolaylıkla sağlanabilir (Kaya et al., 2018). Tipik relaksör sistemler arasında yer alan kurşun magnezyum niyobat [ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PMN], kurşun çinko niyobat [ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ -PZN] ve kurşun nikel niyobat [ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ -PNN] yüksek dielektrik sabitleri, geniş dağılık faz geçişleri, düşük sinterleme sıcaklıkları ve üstün elektromekaniksel özellikleri ile çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere araştırılmaktadır. Ancak bu sistemlerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. PZN kristali oda sıcaklığında rombohedral yapıda olup, dielektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı ise yaklaşık olarak  $140^\circ\text{C}$ 'dir

(Osamu et al. 1985, Seo et al. 2004, Li et al. 2005). Ancak, PZN bileşiğinin polikristal olarak piroklor fazı olmadan üretilmesi ise oldukça zordur. Düşük tolerans faktörü,  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin yüksek polarize edilebilirliği ve  $\text{Zn}^{2+}$  ile sterik ve elektrostatik etkileşimi, perovskit yerine kolaylıkla piroklor faz oluşumuna neden olmaktadır (Osamu et al. 1985, Halliyal et al. 1987, Fan and Kim 2001). PMN' nin ise voltaj kararlılığı, üstün elektrostatif etki, düşük sinterleme sıcaklığın ( $<1000^\circ\text{C}$ ) ve yüksek dielektrik özellikleri gibi düşük Curie sıcaklığı ( $T_c \sim -15^\circ\text{C}$ ) cihaz uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Park and Shrouf 1997, Shrouf and Halliyal 1987). PNN oda sıcaklığında kübik simetriye sahiptir.  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Nb}^{5+}$  iyonları kısa mesafeli dizilim düzenlerine sahip olmaları nedeniyle yayımsal faz geçişi sergilemektedir. PMN ile benzer şekilde, PNN'nin de  $T_c$  değerinin ( $\sim -120^\circ\text{C}$ ) oda sıcaklığının çok altında olması kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu tekli sistemlerin belirtilen özelliklerini düzenlemek için, perovskit yapıyı stabilize eden PT ( $T_c \approx 490^\circ\text{C}$ ) ve PZ ( $T_c \approx 230^\circ\text{C}$ ) gibi bileşikler ile katı eriyik olarak birlikte kullanılmaktadır. PMN-PT, PZN-PT ve PZN-PZT gibi relaksör veya normal ferroelektrik özellik sergileyen çok bileşenli katı çözeltiler, tek bileşenli sistemlere oranla üstün ve elektromekaniksel özelliklere sahiptir (Mensur-Alkoy et al. 2016, Ozyazıcı 2018, Kaya et al. 2018, Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy 2018). Son dönemlerde, ikili sistemlere oranla daha kompleks olan üçlü ve dörtlü sistemlerin özellikleri de oldukça dikkat çekicidir (Pan and Zhang 2006b, Gan and Yao 2009). Gan ve Yao'nun (2009) çalışmasında düşük PZ-PT içerikli  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PNN-PZN-PMN-PZ-PT) sisteminin morfortropik faz sınırı (MFS) yakınında olmamasına rağmen düşük sinterleme sıcaklıklarında da yüksek piezoelektrik sergiledikleri (piezoelektrik yük kat sayısı,  $d_{33} \approx 400$  pC/N) rapor

edilmiştir. Ayrıca, düşük ferroelektrik-paraelektrik ( $T_c$ ) faz geçiş sıcaklığı olan dörtlü katı eriyik  $(1-x)(0.14PZN-0.56PNN-0.30PT)-x(0.53PMN-0.13PNN-0.34PT)$  sisteminde, oda sıcaklığında yüksek dielektrik özellikler (dielektrik sabiti,  $\epsilon_r \approx 5000$ ) ortaya konulmuştur (Pan and Zhang 2006b, Gan and Yao 2009). Bu çalışmada ise, dörtlü katı eriyik noktasındaki  $(1-x)(0.14PZN-0.56PNN-0.30PT)-x(0.53PMN-0.13PNN-0.34PT)$  kompozisyonlarının ( $x=0,2$  ve  $x=0,8$ ) (P80-P20 ve P20-P80 şeklinde kısaltılan) yapısal özellikleri ve oda sıcaklığındaki elektriksel ve piezoelektrik özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra yüksek sıcaklıklardaki elektriksel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

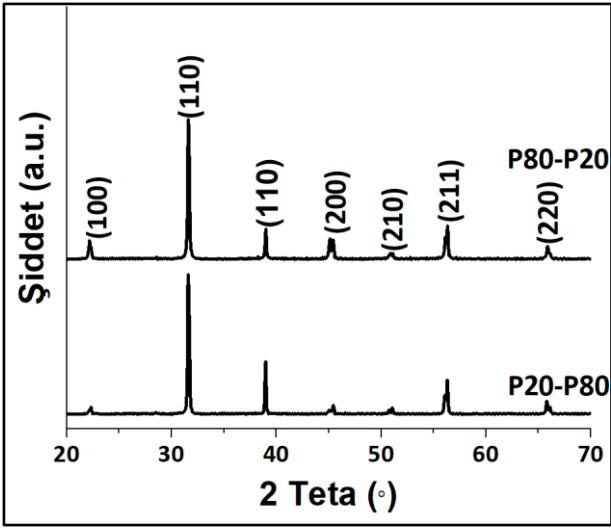
Dörtlü  $(1-x)(0.14PZN-0.56PNN-0.30PT)-x(0.53PMN-0.13PNN-0.34PT)$  kompozisyonları ( $x=0,2$  ve  $0,8$ ) kompleks sistemlerde yaygın olarak gözlenen ikincil fazları elimine edilmesi için iki aşamalı Columbite yöntemi ile sentezlenmiştir (Swartz and Shrouf 1997, Li et al., 2005). İlk aşamada öncü olarak tanımlanan  $MgNb_2O_6$  (MN),  $NiNb_2O_6$  (NN) ve  $ZnNb_2O_6$  (ZN) tozları,  $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  (Alfa Aesar %99),  $Nb_2O_5$  (Alfa Aesar, %99,5),  $NiO$  (Alfa Aesar, %99)  $ZnO$  (Alfa Aesar, %99,9) başlangıç tozları kullanılarak ayrı ayrı stokiometrik oranlarda tartılmıştır. Her bir kompozisyon ayrı kaplarda stabilize zirkonya bilyalar kullanılarak, bilyalı değirmende 24 saat süre ile karıştırılmış ve daha sonra kurutulmuştur. MN ve ZN  $1000^\circ C$ 'de 6 saat süre ile NN ise  $1100^\circ C$  4 saat süre ile ısıtma işlemi uygulanarak sentezlenmiştir.  $PbO$  (Alfa Aesar, %99,9),  $TiO_2$  (Alfa Aesar, %99,9), MN, NN ve ZN karışımı stokiometrik oranlarda tartılmıştır ve bilyalı değirmende 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Kalsinasyon sırasında kurşun kaybını en aza indirmek için %2 mol oranında fazladan  $PbO$  eklenmiştir (Mensur-Alkoy et al. 2016). Karışım tozların nihai sentezlenme sıcaklığı  $900^\circ C$ 'de 4 saat, ısıtma/soğutma rejimi  $5^\circ C/dk$  olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, dörtlü  $(1-x)(0.14PZN-0.56PNN-0.30PT)-x(0.53PMN-0.13PNN-0.34PT)$  ( $x=0,2$  ve  $0,8$ ) iki farklı kompozisyon olacak şekilde hazırlanmıştır. Dörtlü katı eriyik noktasındaki, bu iki sistem P80-P20 ve P20-P80 olarak isimlendirilmiştir. Yapısal ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için kırma ve

kurutma işlemleri uygulandıktan sonra, polimerik esaslı bağlayıcı eklenmiş ve 16 mm çapında kalıpta  $100 MPa$  basınç altında örnekler şekillendirilmiştir. Seramiklerin, yapılarındaki bağlayıcı düşük sıcaklıklarda kontrollü olarak uzaklaştırıldıktan sonra sinterleme işlemi  $1200^\circ C$ 'de 2 saat süre ile yapılmıştır. Sinterlenen örneklerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD-Rigaku D-Max 2200-Japan), mikroyapı analizleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-Philips XL 30 SFEG) ile belirlenmiştir. Yüzey paralel hale getirilen örneklerin her iki yüzeyine de Ag elektrot uygulanmış ve  $600^\circ C$ 'de 30 dakika süre ile pişirilerek yüzeye tutunması sağlanmıştır. Oda sıcaklığındaki ve farklı sıcaklıklardaki polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri  $1 Hz$ 'de ferroelektrik test sistemi (Precision LC, Radiant Inc.) ile belirlenmiştir. Bipolar, unipolar gerinim davranışları ferroelektrik test cihazı ile birlikte çalışan fotonik sensör cihazı (MTI-2000, MTI Instruments) ile ölçülmüştür. Kutupsuz örneklerin, dielektrik sabitleri ( $\epsilon_r$ ) ve  $\tan \delta$  değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri, oda sıcaklığından başlanarak  $250^\circ C$ 'ye kadar  $1 kHz$ ,  $10 kHz$  ve  $100 kHz$  frekans değerleri için LCR metre (Hioki, Japan) aracılığı ile ölçülmüştür. Empedans spektrumları (E4990A, Empedans Analizörü, Keysight Teknoloji)  $100 Hz$ ' den  $1 MHz$ 'e kadar  $400^\circ C$ 'de ölçülmüştür.

## 3. Bulgular ve Tartışma

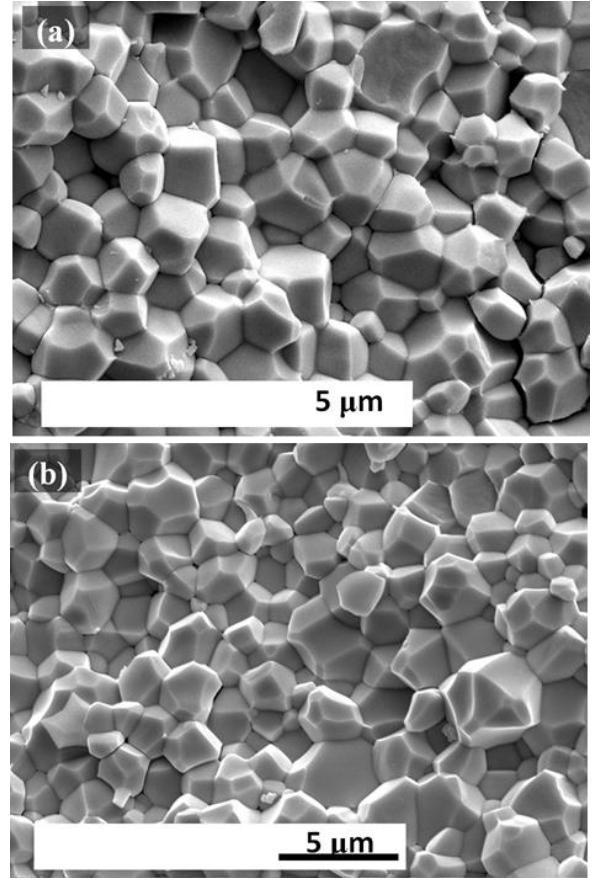
### 3.1. Faz ve Mikroyapı Analizleri

$900^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kalsine edilen P20-P80 VE P80-P20 seramik tozlarının XRD incelemeleri sonucunda ikincil faz içermeden perovskit yapıda kristalleştiği görülmüştür. Sinterlenen örneklerin XRD desenlerine Şekil 1'de yer verilmiştir. XRD analizi, kalıntı gerilmelerin oluşumunu önlemek için parlatılmayan örneklerin yüzeyinden alınmıştır. Şekil 1'de görüldüğü üzere  $1200^\circ C$ 'de 2 saat süre ile sinterlenen örneklerde perovskit fazı elde edilmiştir.



Şekil 1. 1200C'de 2 saat süre ile sinterlenen P20-P80, P80-P20 seramiklerine ait XRD desenlerinin kıyaslamalı gösterimi.

$2\theta=44^{\circ}-46^{\circ}$ 'deki incelendiğinde (200)/(200) piklerinde ayrışma olduğu görülmektedir. Pik ayrışmaları detaylı olarak incelendiğinde rombohedral ve tetragonal simetrisinin bir arada bulunduğu belirlenmiştir ve literatürdeki benzer kompozisyonlarla aynı trende sahip olduğu saptanmıştır (Pan and Zeng 2006b). Örnekler  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile sinterlendiklerinde de benzer faz yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Ancak daha düşük sıcaklıklarda sinterlemenin elektriksel özellikleri belirgin olarak etkilediği görüldüğü için optimum sinterleme sıcaklığı  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 2a ve Şekil 2b'de sırasıyla sinterlenen P20-P80 ve P80-P20 seramiklerin kırık yüzeylerinden parlatma işlemi uygulanmadan alınan SEM görüntülerine yer verilmiştir. Her iki sistem için de mikroyapı morfolojisinin benzer olduğu görülmektedir. Kırılma taneler arasında meydana gelirken, tane sınırlarında sıvı fazın varlığına işaret edecek herhangi bir kalıntı faza rastlanmamıştır. Görüldüğü gibi, her iki kompozisyonun da kendi içerisindeki tane dağılımı homojendir.

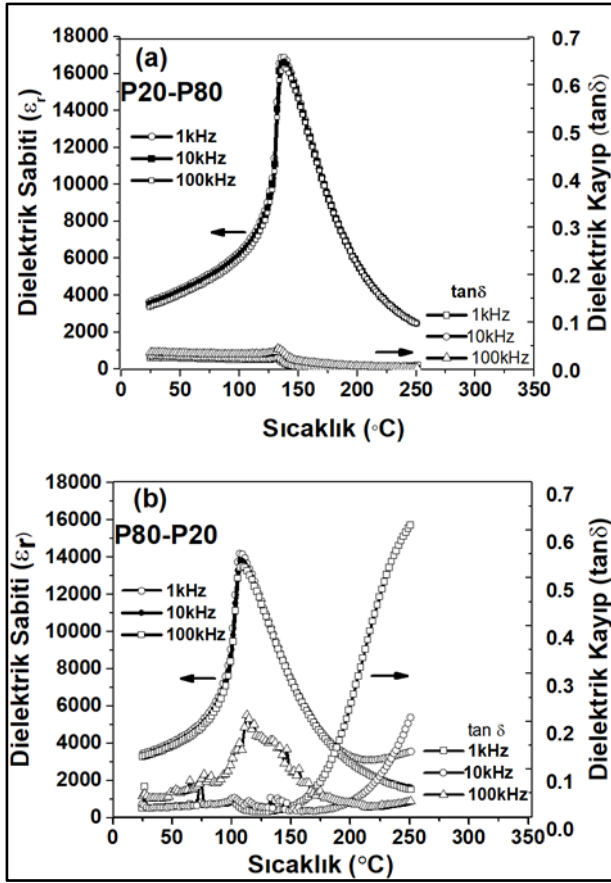


Şekil 2. (a) P20-P80 ve (b) P80-P20 seramik kompozisyonlarının kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

### 3.2. P20-P80, P80-P20 Seramik Sistemlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 3a ve Şekil 3b'de sırasıyla kutuplama işlemi uygulanmayan P20-P80 ve P80-P20 seramiklerinin 1kHz, 10kHz ve 100kHz frekans değerindeki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçümlerine yer verilmiştir.  $T_c$  sıcaklığı olarak tanımlanan ferroelektrik-paraelektrik (FP) faz geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) P20-P80 kompozisyonunun  $\approx 141^{\circ}\text{C}$ , en yüksek dielektrik sabiti değeri ( $\epsilon_{r,max}$ )  $\approx 16454$ , P20-P80 sisteminin ise  $T_c \approx 112^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon_{r,max} \approx 13800$  olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi katı eriyik halinde olmayan tekli PNN'nin  $T_c$  sıcaklığı  $\approx 120^{\circ}\text{C}$ 'dir. P80-P20 kompozisyonunun PNN oranındaki artışın  $T_c$  sıcaklığını daha düşük sıcaklık değerlerine ötelemesi muhtemeldir. Uygulanan voltajın farklı frekans değerlerine karşılık hem maksimum dielektrik kayıp ( $\tan\delta$ ), hem de maksimum dielektrik sabiti ( $\epsilon_{r,max}$ ) değerleri değişmektedir.

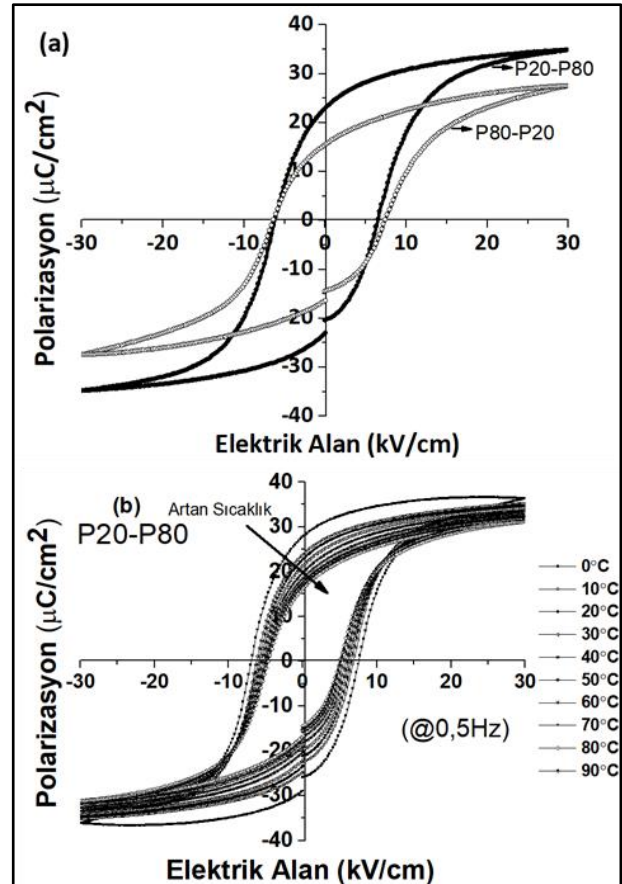




Şekil 3. P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarının ( $\tan\delta$ ) kıyaslamalı gösterimi.

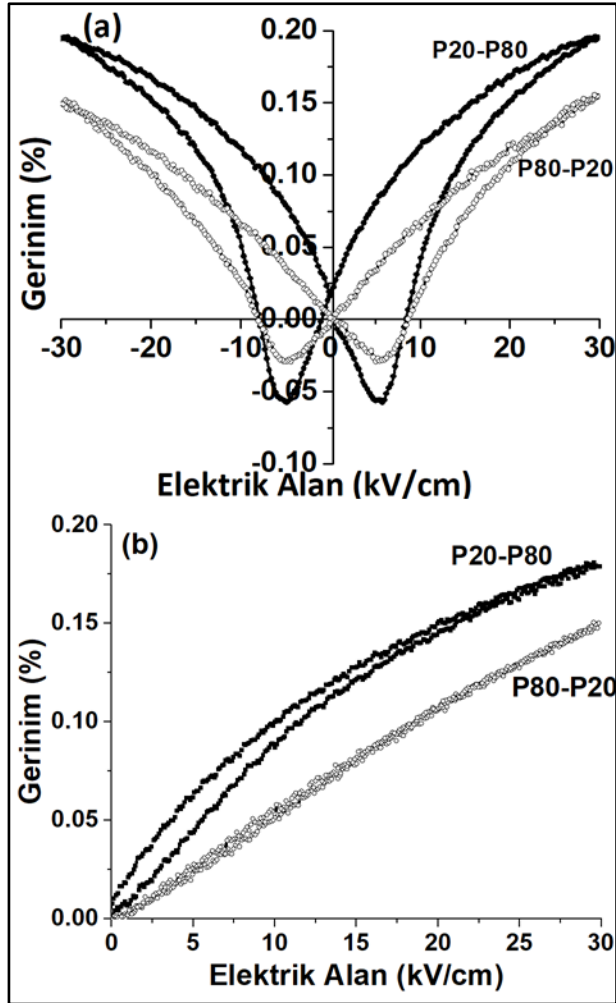
Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümler incelendiğinde  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile sinterlenen P80-P20 seramiklerin ( $\epsilon_{\text{mak}}$ ) değeri yaklaşık  $\approx 10\ 000$ 'dir. P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin benzer çalışmalarda olduğu gibi  $T_c$  sıcaklığı yakınındaki yayınımsal faz geçişi (YFG) belirgin değildir (Pan and Zhang 2006b). Sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp ölçümleri incelendiğinde ise, oda sıcaklığında ve 10 kHz frekansındaki P20-P80 ve P80-P20 kompozisyonlarının dielektrik kayıp değerleri sırasıyla %2,8 ve %2,6 olarak ölçülmüştür. Şekil 4a P20-P80 ve P80-P20 seramiklerinin 1Hz frekans değerindeki polarizasyon-elektrik alan (P-E) eğrilerinin 30kV/cm elektrik alan altındaki kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir. P20-P80 seramiği için kalıntı polarizasyon değeri ( $P_r$ )= $23\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ve  $E_c=6,68\ \text{kV}/\text{cm}$ , P80-P20 seramiği için ise  $P_r=15,9\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=6,9\ \text{kV}/\text{cm}$  olduğu saptanmıştır. P20-P80 kompozisyonunun P80-P20 sistemine oranla daha doygun P-E eğrilerine ulaşıldığı görülmektedir.

Her iki sistemin  $+P_r$  ve  $-P_r$  değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen,  $+E_c$  ve  $-E_c$  farkları ( $E_{\text{int}}$ ), P20-P80 için  $E_{\text{int}}=0,01\ \text{kV}/\text{cm}$ , P80-P20 için ise  $E_{\text{int}}=1,09\ \text{kV}/\text{cm}$ 'dir. P80-P20 sisteminin elektrik alan ekseninde  $1,09\ \text{kV}/\text{cm}$ 'lik bir kayma meydana gelmiştir. Şekil 4b'de ise P20-P80 sisteminin  $0^{\circ}\text{C}$  ile  $90^{\circ}\text{C}$  aralığındaki sıcaklığa bağlı olarak P-E eğrilerine yer verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda  $P_r$  ve  $E_c$  değeri daha yüksek olurken ( $0^{\circ}\text{C}$ 'deki  $P_r=27,98\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=7\ \text{kV}/\text{cm}$ ), sıcaklık arttıkça ise  $P_r$  ve  $E_c$  değerlerinin ( $90^{\circ}\text{C}$ 'deki  $P_r=16,83\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=5,07\ \text{kV}/\text{cm}$ ) belirgin olarak azalmaya başladığı görülmektedir.  $90^{\circ}\text{C}$ 'ye doğru gidildikçe başka bir ifadeyle  $T_c$  ( $\approx 141^{\circ}\text{C}$ ) sıcaklığına doğru yaklaşıldıkça polarizasyondaki azalma seramiğin artık depolarize olmaya başlaması ile açıklanır (Ramesh et al. 2016). Şekil 5a'da P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin çift kutuplu (bipolar) ve Şekil 5b'de tek kutuplu (uniolar) S-E eğrilerinin 30kV/cm elektrik alan altında ve kıyaslamalı gösterimine yer verilmiştir.



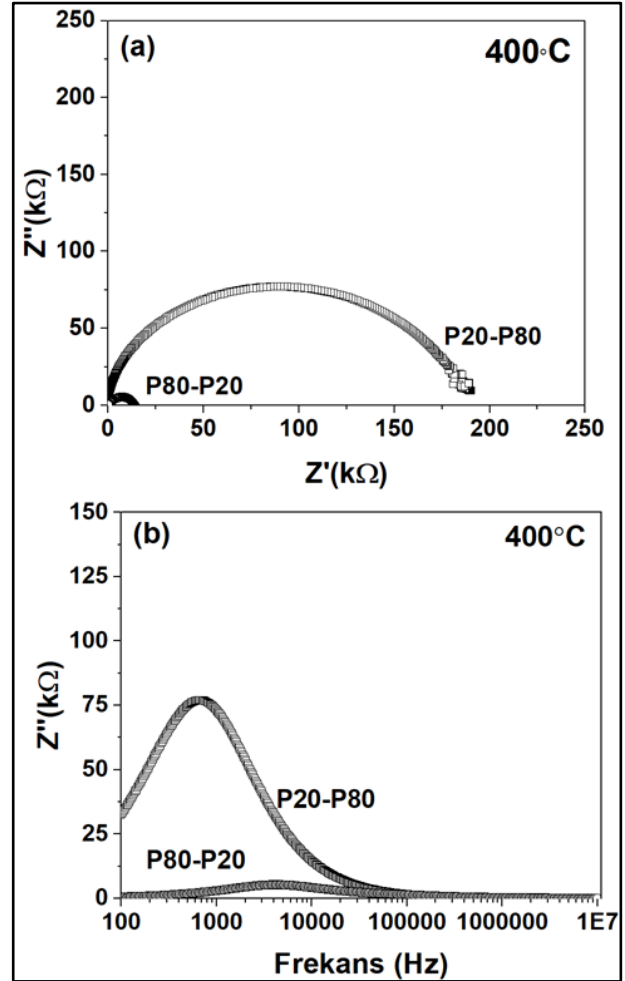
Şekil 4. Elektrik alan etkili (a) P20-P80, P80-P20 sistemlerinin P-E eğrileri, (b) P20-P80 sisteminin sıcaklığa bağlı P-E eğrileri.

Şekil 5a'da yer verilen eğriler incelendiğinde her iki sisteme ait olan gerim-elektrik alan eğrilerinin de benzer davranışı sergiledikleri görülmektedir. P20-80, P80-P20 sistemlerinin çift kutuplu gerinim değerleri sırasıyla  $\approx \%0,19$  ve  $\approx \%0,15$ 'dir. P20-80, P80-P20 sistemlerinin tek kutuplu (unipolar) gerinim eğrilerinin kıyaslamasına Şekil 5b'de yer verilmiştir. P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin tek kutuplu gerinim değerleri sırasıyla  $\approx \%0,18$  ve  $\approx \%0,15$  olarak ölçülmüştür. Yüksek alan piezoelektrik yük kat sayıları ( $d_{33}^*$ ) ise gerinim eğrisinin maksimum gerinim ( $x_{mak}$ ) ve gerinime karşılık gelen elektrik alan ( $E_{mak}$ ) değerleri ile hesaplanmıştır. 25kV/cm elektrik alan altında kutuplama sonrası  $d_{33}$  ve  $d_{33}^*$  değerlerine Çizelge 1'de yer verilmiştir.



Şekil 5. Elektrik alan etkili P20-P80, P80-P20 sistemlerinin (a) bipolar (çift kutuplu) (b) tek kutuplu (unipolar) eğrileri.

Empedans spektroskopisindeki Cole-Cole eğrileri, iletkenliğin ölçülmesinde, ara yüzey, tane sınırı ve tane sınırı etkilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Li et al. 2005). Belirli durumlarda birden fazla yarım daire gözlenebilir. Yüksek frekanslardaki ilk yarım daire tane içerisindeki malzeme özellikleri ve ikinci yarım daire ise tane sınırlarının etkisi ile ilişkilidir. Şekil 6a'da 400°C'deki P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin Cole-Cole eğrileri kıyaslamalı olarak gösterilmektedir. Her iki sistemde de sadece tane etkisi gözlenmiştir. %1 mol CuO içeren  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  (KNN) sisteminin Cole-Cole eğrileri incelendiğinde ise tane sınırlarında bulunan ikincil fazın etkili olduğu, ikinci bir eğrinin varlığı görülmektedir (Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012). P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinde tek Cole-Cole eğri gözlenmesi, SEM analizlerinde tane sınırlarında ikincil bir fazın meydana gelmemesi ile desteklenmektedir.



Şekil 6. P80-P20, P20-P80 sistemlerinin 400°C'deki (a) Cole-Cole, (b)  $Z''$ -f eğrileri.

Şekil 6b'de  $Z''$  frekansın bir fonksiyonu olarak  $400^{\circ}\text{C}$  sıcaklık değeri için incelenmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte  $Z''$  eğrilerinde meydana gelen artıştan sonra meydana gelen düşüş gevşeme (relaxation) olarak ifade edilir. Ayrıca, iki kompozisyon kıyaslandığında  $Z''$  değerlerinin azalması, yüksek sıcaklıkta AC iletkenliğin artmasından kaynaklanmaktadır. P20-P80 sisteminin P80-P20'ye oranla daha geniş Cole-Cole eğrileri ve daha yüksek  $Z''$  değerlerine ulaşılması P80-P20'nin daha iletken olduğuna işaret etmektedir. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, P80-P20 sisteminin sıcaklığa bağlı olarak alınan dielektrik ölçümlerinde daha yüksek dielektrik kayıplara ulaşılması ile desteklenmektedir. P20-P80 ve P80-P20 seramik kompozisyonlarının kutuplama sonrası elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri de ölçülerek, mekanik kalite faktörü ( $Q_m$ ), elektromekaniksel bağlaşma kat sayısı ( $k_p$ ), piezoelektrik yük kat sayısı ( $d_{33}$ ) Çizelge 1'de detaylı olarak verilmiştir.

**Çizelge 1.** P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin genel elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri.

| Özellikler                              | Kompozisyon            |                        |
|---|------------------------|------------------------|
|   | P20-P80                | P80-P20                |
| $\epsilon_r$ (10kHz)                    | 4541                   | 3872                   |
| $P_{mak}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | 32                     | 24                     |
| $P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )     | 23                     | 15,9                   |
| $E_c$ (kV/cm)                           | 6,68                   | 6,9                    |
| $d_{33}$ (pC/N)                         | 595                    | 352                    |
| $d_{33}^*$ (pm/V)                       | 598                    | 502                    |
| $k_p$                                   | 0,56                   | 0,55                   |
| $Q_m$                                   | 46                     | 49                     |
| Bipolar strain (%)                      | 0,19                   | 0,15                   |
| $f_{mak}$ (kHz)                         | 77                     | 5,198                  |
| $R_b$ ( $\Omega$ )                      | $1,90 \times 10^{-5}$  | $1,40 \times 10^{-5}$  |
| $\tau_r$ (s)                            | $2,067 \times 10^{-6}$ | $3,062 \times 10^{-3}$ |

Her iki kompozisyonun  $400^{\circ}\text{C}$ 'deki  $Z''$ -f grafiğinden gevşeme frekansı ( $f_{mak}$ ) değerleri ile Denklem 1 kullanılarak gevşeme süreleri  $\tau_r$  hesaplanmıştır. Çizelge 1'de bulk direnci ( $R_b$ )'de gösterilmektedir.

$$2\pi f_{mak} \tau_r = 1 \quad (1)$$

P20-P80 ve P80-P20 kompozisyonlarının  $400^{\circ}\text{C}$ 'de sanal  $Z''$  değerlerinin yükselip maksimuma ulaştıktan sonra azalması dielektrik gevşemeye (relaxation) işaret etmektedir (Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012). Çizelge 1'de her iki kompozisyon için  $f_{mak}$ ,  $\tau_r$  ve bulk resistans ( $R_b$ ) değerleri kıyaslamalı olarak gösterilmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, dörtlü (1-x) (0.14PZN-0.56PNN-0.30PT)-x(0.53PMN-0.13PNN-0.34PT) (x=0,2 ve 0,8 P80-P20,P80-20) sistemleri herhangi bir ikincil faz içermeden Columbite yöntemi ile sentezlenmiştir. P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin yapısal özelliklerinin yanı sıra piezoelektrik ve elektriksel özellikleri de detaylı olarak incelenmiştir. Kutuplama sonrası P20-P80 ve P80-P20 sistemlerinin  $d_{33}$  değerleri sırasıyla 595 pC/N, 352 pC/N ve  $\epsilon_r$  ise 10 kHz frekansta 4541 ve 3872'dir. Ayrıca, her iki sistemin empedans spektroskopisi frekansın bir fonksiyonu olarak  $400^{\circ}\text{C}$  sıcaklık değeri için incelenmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Berksoy-Yavuz, A., and Mensur-Alkoy, Ebru 2018. Electrical properties and impedance spectroscopy of crystallographically textured  $0.675[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.325[\text{PbTiO}_3]$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 13310-13320.
- Fan H., and Kim, H.-E., 2002. Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate. *Journal of Applied Physics*, **91** (1), 317-322.
- Fan, H. and Kim, H.E., 2001. Effect of lead content on the structure and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})0.5(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})0.5\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **84** (3), 636-638.
- Gan, B.K and Yao, K., 2009. Structure and enhanced properties of perovskite ferroelectric PNN-PZN-PMN-

- PZ-PT ceramics by Ni and Mn doping. *Ceramics International*, **35(5)**, 2061-2067.
- Halliyal, A., Kumar, U., Newnham, R. E., Cross, L. E., 1987. Dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*, **70 (2)**, 119-124.
- Jaffe, B., Cook, Jr W. R., Jaffe, H., 1971. *Piezoelectric Ceramics*, 2nd. Edition, Academic Press.
- Jun, K., Kenji U., Shoichiro, N., 1982. Dielectric and piezoelectric properties of  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3$  single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, **21 (9R)**, 1298.
- Kaya, M. Y., Mensur-Alkoy, E., Gürbüz, A., Oner, M., Alkoy, S., 2018. Influence of compositional variation on the electrical properties of  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]\text{-}[\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$  ceramics and their transducer application. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **65 (7)**, 1268-1277.
- Lanfredi, S., and Rodrigues, A. C. M, 1999. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, **86 (4)**, 2215-2219.
- Li, C.-L., Chou, C.-C., Tsai, D.-S., 2005. Fabrication and electric properties of PZN-based ceramics using modified columbite method. *Journal of the European Ceramic Society*, **25 (12)**, 2197-2200.
- Li, F., Zhang, S., Damjanovic, D., Chen, L.-Q., Shrout, T. R., 2018. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: learning from relaxor ferroelectrics, *Advanced Functional Materials*, **28 (37)**, 1801504.
- Li, Y., Chen, W., Zhou, J., Xu, Q., Gu, X., Lia, R., 2005. Impedance spectroscopy and dielectric properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$  ceramics. *Physica B*, **365**, 76-81.
- Luo, L., Zhao, X., Luo, H., 2010. Single Crystal PZN-PT, PMN-PT, PSN-PT and PIN-PT-based piezoelectric materials", in: K. Uchino (Ed.), *Advanced Piezoelectric Materials*", Woodhead Publishing, 239-286.
- Mensur-Alkoy, E., Kaya, M.Y., Avdan, D., Alkoy S., .2016. Properties of  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_x[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3]_{(1-x)}$  ceramics with low sintering temperature and their 1-3 piezocomposites. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **63 (6)**, 907-914.
- Alkoy, E. M and Yavuz-Berksoy, A., 2012. Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper oxide added potassium sodium niobate ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **59 (10)**, 1121-1128.
- Moulson, A. J., Herbert J. M., 2003. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd Edition., John Wiley & Sons Ltd, 403-406
- Osamu, F., Youhachi, Y., Mitsuo, H., Takashi, T., Katsumi, I., 1985. Dielectric properties of modified lead zinc niobate ceramic, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24 (S3)**, 96.
- Ozyazıcı, M. G., (2018). Investigation of electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PNN-PZT) ceramics and their device applications. Yüksek Lisans, Gebze Teknik Üniversitesi.
- Pan, S.J., and Zhang X.-W., 2006a. Structural phase-transition region and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, **99**, 039106.
- Pan, S. J., and Zhang X.-W., 2006b. Structure and dielectric behavior of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary. *Acta Materialia*, **54**, 039106,
- Park, S. E. and Shrout, T. R., 1997. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers. *IEEE Trans. Ferroelectr. Freq. Control*, **44 (5)**, 1140-7.
- Seo, S.-B., Lee, S.-H., Yoon, C.-B., Park, G.-T., Kim, H.-E., 2004. Low-temperature sintering and piezoelectric properties of  $0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3\text{-}0.4\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **87 (7)**, 1238-1243.
- Shrout, T. R. and Halliyal, A., 1987. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *American Ceramic Society Bulletin*, **66 (4)**, 704-11.
- Swartz, S. L., and Shrout, T. R., 1982. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, **17 (10)**, 1245-1250.