

Kurşun Nikel Niyobat-Kurşun Zirkonat Titanat Seramik Kompozisyonun Elektriksel ve Elektromekanik Özellikleri ve Dönüştürücü Uygulaması

Mustafa Yunus KAYA¹, Mehmet Gürkan ÖZYAZICI¹, Ebru MENŞUR-ALKOY¹, Sedat ALKOY¹

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

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

gurkanozyazici@gmail.com

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

Relaksör ferroelektrik kurşun nikel niyobat ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PNN) ve ferroelektrik kurşun zirkonat titanatın ($PbZr,TiO_3$ - PZT) katı eriyiklerinin morfolotropik seramik kompozisyonları, üstün elektriksel ve elektromekanik özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir. Bu çalışmada, Zr:Ti oranı 30:70 olan 0.5PNN-0.5PZT seramik kompozisyonunun sentezlenmesinde geleneksel katı hal kalsinasyon metodu piroklor fazının oluşumunu engellemek için modifiye edilmiştir. $NiNb_2O_6$ öncül fazı stokiyometrik oranlarda ZrO_2 , TiO_2 , ve PbO ile karıştırılmış ve sonrasında 0.5PNN-0.5PZT kompozisyonu $1000^\circ C$ 'de 4 saat süreyle sentezlenmiştir. Daha sonrasında $1100-1250^\circ C$ sıcaklıklar arasında 4 saat süreyle seramik peletler sinterlenmiştir. Dielektrik sabiti, oda sıcaklığında 1kHz-1MHz frekans aralığında ölçülmüş ve 1 kHz'de 5530 olarak elde edilmiştir. Ferroelektrik test cihazı ile polarizasyon ölçümleri yapılmış ve kalıcı polarizasyon ($2P_r$), zorlayıcı elektrik alan değerleri ($2E_c$) sırasıyla $55.8 \mu C/cm^2$ ve 12 kV/cm olarak ölçülmüştür. Özellik matrisini elde etmek için IEEE piezoelektrik standartlarına göre seramik numuneler hazırlanmıştır. Özellik matrisi sonlu elemanlar analiz (SEA) yazılımı için girdi olarak kullanılarak deneysel ve SEA sonuçları kıyaslanmıştır. Sonrasında küresel formda dönüştürücü üretilmiştir. Hava ortamında admitans ölçümleri alınmıştır ve dönüştürücü için deneysel sonuçlar ile SEA sonuçları kıyaslanmıştır.

Anahtar kelimeler

Elektromekanik özellik,
Kurşun nikel niyobat,
Kurşun zirkonat titanat,
Dönüştürücü

Electrical and Electromechanic Properties of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramic Composition and Its Transducer Application

Abstract

Morphotropic ceramic compositions of solid solutions of relaxor lead nickel niobate ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PNN) and ferroelectric lead zirconate titanate ($PbZr,TiO_3$ - PZT) have been attracted by many researchers due to their outstanding electrical and electromechanical properties. In this work, conventional solid-state calcination method was modified to prevent pyrochlore phase formation during synthesizing of 0.5PNN-0.5PZT with Zr:Ti ratio of 30:70 ceramic composition. $NiNb_2O_6$ precursor was mixed with ZrO_2 , TiO_2 and PbO in stoichiometric ratios and then 0.5PNN-0.5PZT composition was synthesized at $1000^\circ C$ for 4 hours. Afterwards ceramic pellets were sintered between $1100-1250^\circ C$ for 4 hours. Dielectric constant was measured at 1kHz-1MHz frequency range at room temperature and measured as 5530 at 1 kHz. Polarization measurements were done using ferroelectric tester and remanent polarization ($2P_r$), coercive field ($2E_c$) values were measured as $55.8 \mu C/cm^2$ and 12 kV/cm respectively. Ceramic samples were prepared in accordance with IEEE standard of piezoelectricity to obtain property matrix. Property matrix were used as input for finite element analysis (FEA) software to compare experimental and FEA results. Then transducer was fabricated at hollow spherical form. The admittance measurements were

Keywords

Electromechanic
properties, Lead nickel
niobate, Lead zirconate
titanate, Transducer

1. Giriş

Kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi kurşun içerikli seramik kompozisyonları uzun yıllardan bu yana sahip oldukları yüksek elektromekanik ve ferroelektrik özelliklerinden dolayı yoğun bir biçimde araştırılmaktadır (Berlincourt et al. 1960, Jaffe et al. 1971, Damjanovic 2008). Normal ferroelektrik malzemeler ile hemen hemen eş zamanlı olarak $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ tipi kompleks perovskit yapılar üzerine ilk çalışmalar da 1950'li yıllarda başlamıştır. Bu gruba ait olan kurşun nikel niyobat ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PNN) ise 1958 yılında ilk defa üretilmiştir (Smolenskii and Agranovskaya 1958). PNN'in curie sıcaklığı (T_c) $-120^\circ C$ 'dir ve bu sıcaklıktaki maksimum dielektrik sabiti (ϵ_{mak}) ise 4000 olarak ölçülmüştür. Ni^{2+} ve Nb^{5+} iyonlarının nano ölçekteki değişken dizilim düzeni PNN seramiğinin yayınımsal faz geçişi sergilemesine neden olmaktadır (Vittayakorn et al. 2004). Bu nedenle ϵ_r ve T_c değerleri ölçüm frekansı ile kuvvetli değişim sergilemektedir. Ancak niyobyumun kuvvetli bir piroklor yapıcı olması sebebiyle $1150^\circ C$ kalsinasyon sıcaklıklarında dahi geleneksel oksitlerin karışımı yöntemi kullanılarak üretilen polikristalin formdaki PNN bileşiminde ikincil piroklor fazının oluştuğu saptamıştır (Lu and Hwang 1996, Robert et al. 2004). Swartz ve Shrou't'un (1982) columbite öncül parçacık yöntemini kullanarak polikristal PMN'i tek fazlı üretmesini takiben, aynı üretim tekniği PNN sistemi içinde uygulanmaya başlanmıştır. PNN seramik kompozisyonunun faz geçiş sıcaklığının çok düşük olması ve bu durumun uygulama alanlarını sınırlandırması nedeniyle, T_c sıcaklığını arttıracak şekilde $PbTiO_3$ ile katı eriyik oluşturarak üretilmesi yoluna gidilmiştir. Pseudo kübik ve tetragonal fazların bir arada bulunduğu oldukça yüksek dielektrik sabiti ile piezoelektrik özelliklere sahip morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonu

bulunmaktadır (Lei et al. 2002). PNN-PZ-PT sistemi ise literatürde ilk defa Buyanova tarafından, PZT kompozisyonu ile PNN sisteminin bir araya getirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu üçlü sistemin piezoelektrik özelliklerini sonrasında Luff et al incelemiş ve 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT sisteminin oldukça yüksek piezoelektrik özellik sergilediği saptanmıştır (Kondo et al 1996^a, Lei et al. 2002, Vittayakorn et al. 2004). Ek olarak 0.5/x/0.5-x kompozisyonları üzerine sistematik şekilde sinterleme sıcaklığına bağlı mikroyapı gelişimi ile dielektrik ve piezoelektrik özellikler üzerine çalışmalar yapılmış ve MFS kompozisyonunda üzerinde detaylı incelemeler gerçekleştirilmiştir (Kondo et al. 1997^a, 1997^b, 1999). PNN-PZT sisteminin MFS kompozisyonları yüksek k_p , düşük Q_m değerine sahip olup ve bu özellikleriyle eyleyici uygulamalarına yatkındır.

Bu 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT kompozisyonu için farklı sinterleme sıcaklıklarının faz ve mikroyapı oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. İkinci olarak $1200^\circ C$ 'de 4 saat süreyle sinterlenmiş numunelerden elektriksel ölçümler alınarak özellikler matrisi rezonans metodu kullanılarak elde edilmiştir. Üçüncü ve son kısımda ise sualtı uygulamalarına yönelik içi boş küresel formda yönsüz bir dönüştürücü PNN-PZT kompozisyonundan asıltı döküm yöntemiyle üretilmiştir. Hava ortamında admitans ölçümleri alınmış ve SEA program çıktılarıyla kıyaslanmıştır

2. Materyal ve Metot

0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik kompozisyonunun sentezlenmesi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç tozları olarak metal oksitler kullanmıştır ve bunlar sırasıyla; kurşun oksit-PbO (%99.9 Alfa Aesar), nikel oksit-NiO (%99 Alfa Aesar), niyobyum penta oksit-Nb₂O₅ (%99.5 Alfa Aesar), zirkonyum

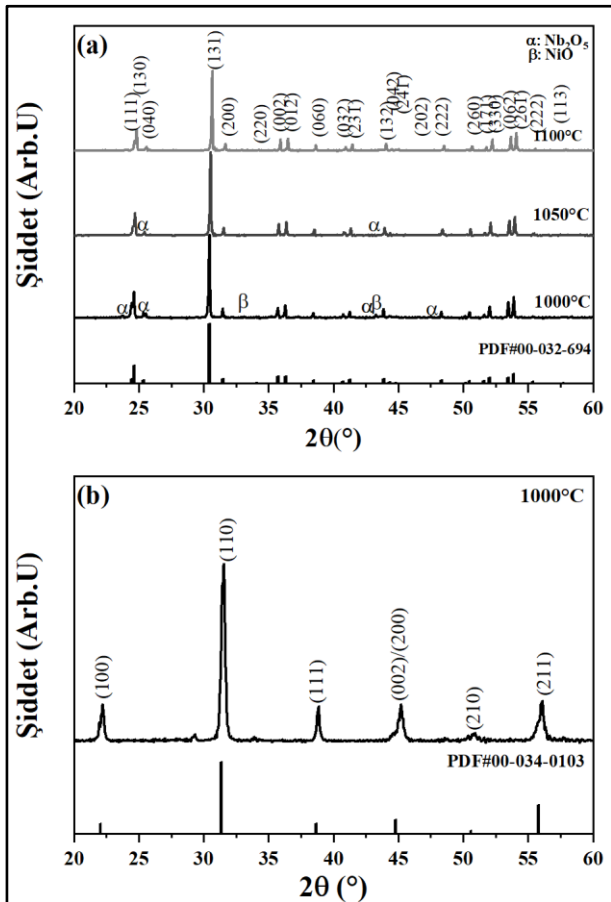
oksit-ZrO₂ (%99.9 Alfa Aesar), titanyum dioksit-TiO₂ (%99.9 Rutil, Alfa Aesar) oksitleridir. Sentez işleminin ilk aşamasında NiO ve Nb₂O₅ oksit tozları; 1:1 sitokiyometrik oranda tartılarak bilyeli değirmende karıştırma (24 saat) ve sonrasında kurutma işlemini takiben 1100°C 4 saat süreyle NiNb₂O₆ (NNO) fazını oluşturmak için kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. NNO sentez işlemi sonrasında 0.5[Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃.0.5Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃] sitokiyometrik denkleme göre PNN-PZT kompozisyonu NNO, PbO, ZrO₂ ve TiO₂ tozları bilyeli değirmende molce %1 PbO ilavesiyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Toz şarjının kurutma işlemini takiben 1000°C 4 saat süreyle ısı işlem uygulanarak perovskit faz oluşumunu sağlanmıştır. Toz şarjına, yüksek sıcaklıklarda PbO buharlaşmasını dengelemek ve sinterlemeye yardımcı olması için ağırlıkça %1 PbO tekrar ilave edilmiştir. Daha sonra bu toz şarjına ağırlıkça %10 oranında bağlayıcı solüsyon eklenip metil etil keton (MEK-Merck) ortamında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu süreç sonucunda toz şarjı kurutulmuş ve Ø 12.5 mm ve Ø 32 mm peletler pres kalıplarında 100 MPa yük altında disk şeklinde üretilmiştir. 12.5 mm çapındaki yaş numuneler 1100°C-1250°C sıcaklıklarında 4 saat süreyle kapalı alümina pota içerisinde kurşunca zengin atmosferde sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. IEEE piezoelektrik standardına göre rezonans tekniği kullanılarak özellik matrisini çıkarmak amacıyla üretilen Ø 32 mm çapındaki yaş disk numuneler ise 1200°C 4 saat süreyle kurşunca zengin atmosferde kapalı alümina pota içerisinde sinterlenmiştir. Farklı çap ve kalınlıklardaki içi boş yarı küre formundaki seramik numuneler ise asıltı döküm yöntemiyle üretilmiş olmakla birlikte deneysel süreçler ile ilgili detaylar diğer bir çalışmada yer almaktadır (Alkoy 2007). Disk ve yarı küre numunelerin yüzey temizleme ve parlatma işlemleri yapıldıktan sonra, iletken gümüş pasta (ESL 9910-C) ile kaplanmış ve elektrot pişirme işlemi 600°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle yapılmıştır. Seramik numunelerin kutuplama işlemi oda sıcaklığında 25 kV/cm DC elektrik alan altında 15 dk süreyle kutuplama ünitesinde (Trek HV 610-D) silikon yağ banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Üretilmiş olan seramiklerin X-Işını kırınımı (XRD) ile faz analizleri (XRD-Rigaku DMAX 2200), taramalı elektron mikroskobu (SEM-Philips FEI XL 30 SFEG) vasıtasıyla ise mikroyapı analizleri yapılmıştır. Kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri 1kHz-1MHz frekans aralığında LCR-metre (Hioki 3522-50) kullanılarak alınmıştır. Elektrik alan etkili polarizasyon ve gerinim eğrileri ölçümleri ferroelektrik test sistemi (Precision LC, Radiant Technologies) kullanılarak 5-30 kV/cm arasında değişen elektrik alan değerlerinde 1 Hz frekansta alınmıştır. Elektromekanik katsayılar rezonans tekniği kullanılarak IEEE piezoelektrik standartlarına göre hesaplanarak elde edilmiştir (IEEE Std 1988, Cao et al 1998, Jordan and Ouinnes 2001, Moulson et al. 2003, Algueró et al. 2004, Sherrit and Mukherjee 2012). Ticari olarak temin edilebilen ATILA SEA yazılımı özellikle sualtı akustik uygulamalarında kullanılan dönüştürücülerin analizi için geliştirilmiş özel bir program olmakla birlikte bu çalışma kapsamında da kullanılmıştır. Standart boyuttaki disk, içi boş küresel formdaki seramik dönüştürücünün analizleri ATILA SEA programına ait GID 10.9 ara yüz istemcisi kullanılarak bir önceki aşamada elde edilmiş özellikler matrisinin girdi olarak kullanılması suretiyle modellenmiştir (Alkoy et al. 2009, Kaya et al 2018). 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT kompozisyonundan üretilmiş içi boş küresel formdaki dönüştürücü üretimi aşamalı olarak gerçekleştirilmiş ve son olarak poliüretan (Biresin U1305, Sika GmbH) ile kaplanarak dış ortamdan izole edilmiştir. Küresel formdaki bu dönüştürücünün montaj aşamaları farklı bir çalışmada detaylandırılmış olmakla beraber izlenen süreç benzerdir (Kaya et al 2018). Üretilmiş olan dönüştürücü aygıtın hava ortamı içerisinde admitans ölçümleri frekansa bağlı olarak alınmıştır. Alınan bu ölçümler ile SEA sonuçları ile mukayese edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

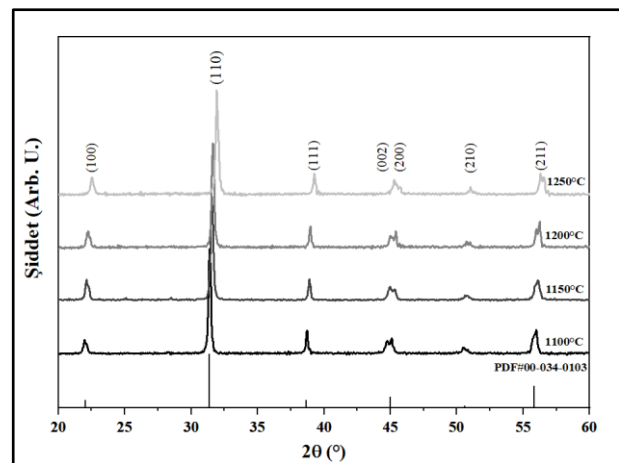
Bu çalışmada 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik kompozisyonunun sentezlenmesi işlemi, piroklor fazının oluşumunu engellemek amacıyla iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Toz sentez işleminin ilk aşamasında katı hal kalsinasyon yöntemiyle NNO columbite fazını oluşturması sağlanmıştır. Şekil

1a'da 1000°C-1100°C sıcaklıklarında 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş toz karışımlarına ait XRD desenleri verilmektedir. 1100°C'den daha düşük sıcaklıklarda yapılmış olan toz sentez işlemlerinde ikincil fazlar bulunmaktadır. NiO düşük sıcaklıklarda yapılan işlemlerde ikincil faz olarak bulunmakta ve 1100°C'den daha yüksek sıcaklık değerlerinde columbite fazı, $Ni_4Nb_2O_9$ formuna dönüşmeye başlamaktadır (Khamman et al. 2007, Liou et al. 2010). 1100°C sıcaklıkta 4 saat süreyle yapılan ısıtma işlemi, tek fazlı ve ortorombik kristal yapıdaki $NiNb_2O_6$ fazıyla örtüşmektedir. Bu nedenle toz sentez işleminin ilerleyen safhalarında 1100°C 4 saat süreyle sentezlenen NNO kullanılmıştır. Seramik toz sentez işleminin ikinci aşamasında $0.5[Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot 0.5Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3]$ denklemine göre PNN-PZT kompozisyonu üretilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen tozdan alınmış kırınım deseni Şekil 1b'de görülmektedir. Analiz sonucuna göre XRD deseninde 29° civarında gözlemlenen pik kalsinasyon aşamasında eklenmiş olan PbO fazına aittir ve yüksek oranda perovskit faz oluşumu elde edilmiştir.



Şekil 1. XRD desenleri (a) Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş $NiNb_2O_6$, (b) 1000°C 4 saat süreyle kalsine edilmiş 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik kompozisyonu

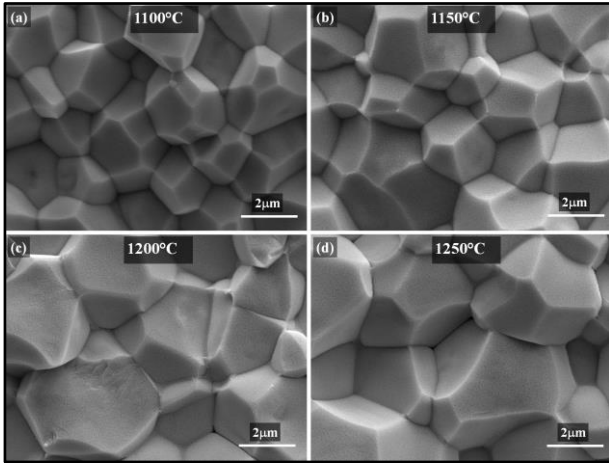
Şekil 2'de farklı sinterleme sıcaklıklarında 4 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulan PNN-PZT seramiklere ait XRD desenleri yer almaktadır. Bu sonuçlara göre sinterleme sonrasında faz yapısı perovskit yapıya ait düzlem pikleriyle örtüşmektedir. İkincil bir faz bulgusu saptanmamıştır. Her bir sinterleme sıcaklığına ait XRD analizinde $2\theta=45^\circ$ civarında yer alan (002)/(200) piklerinde ayrışma görülmektedir. Bu durum tetragonal faz varlığına işaret etmektedir. Ancak bu pik ayrışması keskin değildir. Her iki pik noktası arasında göreceli olarak tetragonal piklerin yarı şiddetinde rombohedral simetri kaynaklı $(200)_R$ düzlemine ait pik varlığı muhtemeldir. Benzer bir sonuç MFS kompozisyon olduğu rapor edilmiş 0.2PNN-0.8PZT kompozisyonu içinde gözlenmektedir (Chandarak et al. 2013). Yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak hâkim olan faz simetrisi tetragonalden rombohedale doğru dönüşmeye başlamakta ve bu durumun kaynağı olarak hem yoğunlaşmaya yardımcı olması hem de kurşun buharlaşmasını dengelemek amacıyla eklenen artık PbO'nun kristal simetriye etkide bulunması gösterilmektedir (Nie et al. 2016).



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süreyle sinterlenmiş 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik numunelerine ait XRD sonuçları.

Farklı ısıtma işlem sıcaklıklarının mikroyapı üzerine etkisi Şekil 3'te kırık kesit yüzeylerinden alınmış SEM görüntülerinde verilmektedir. Sinterleme

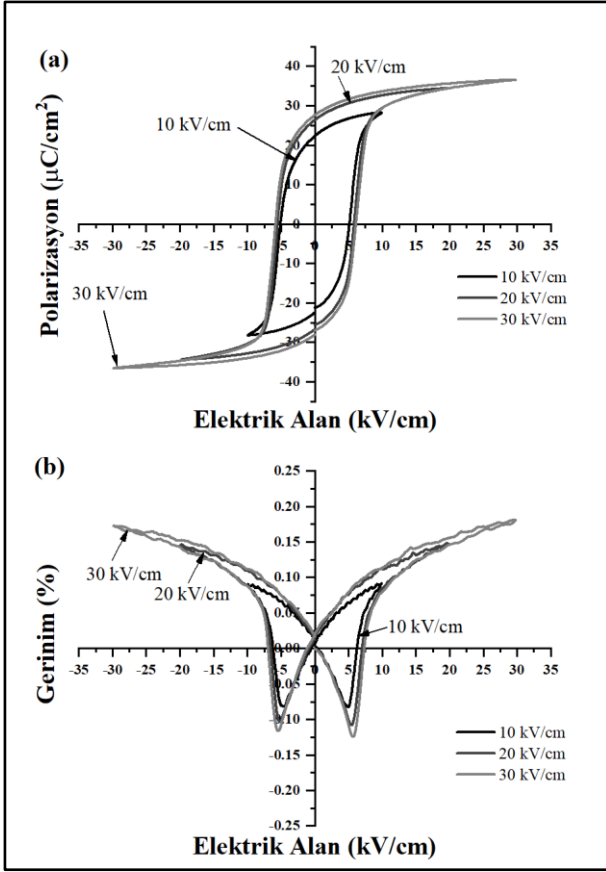
sıcaklığına göre tane boyutunda meydana gelen değişim SEM görüntülerinde açıkça belli olmaktadır. En yüksek tane boyutu şekil 3'te görülen 1250°C 4 saat süreyle yapılan ısıl işleme aittir. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak tane kabalaşması ve gözenek boyutunda büyüme gözlemlendiği ve tane boyutundaki artışa bağlı olarak tetragonal yapının baskınlaştığı farklı bir PNN-PZT kompozisyonu için de saptanmıştır (Wagner et al. 2005). Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak ve yakın zaman içerisinde gerçekleştirilen bir tez çalışmasında (Özyazıcı 2018); elde edilen elektriksel özelliklerin 1200°C ve 4 saat süreyle yapılan ısıl işlemde daha iyi sonuç vermesi nedeniyle, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde 0.5PNN-0.5PZT kompozisyonuna ait seramik numunelerin üretiminde bu sinterleme rejimi kullanılmıştır. Elektriksel karakterizasyon ve özellik matrisi bu sinterleme rejiminden üretilmiş numuneler üzerinden yapılmıştır.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda, (a)1100°C, (b) 1150°C, (c) 1200°C, (d) 1250°C 4 saat süreyle sinterleme işlemi yapılan 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik kompozisyonuna ait SEM görüntüleri.

1200°C 4 saat süreyle sinterlenmiş olan 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramiğinin sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenliğinin değişim davranışı farklı frekanslarda ve 2°C/dk ısıtma hızında ölçülmüştür. Bu tetragonalce zengin 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT kompozisyonu için maksimum dielektrik geçirgenliğin görüldüğü sıcaklık değeri 1 kHz frekans değeri için 168°C'dir. Düşük T_c , elektriksel özellikleri sıcaklık değişimlerine karşı daha duyarlı kılmakta ve bunun sonucu olarak polarizasyon

kararlılığını düşürmektedir (Wagner et al. 2005). 1200°C 4 saat süreyle sinterlenmiş olan 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT kompozisyonuna ait örneklerin elektrik alan etkili polarizasyon ölçümleri ve gerinim davranışına ait ölçüm sonucuna ait grafikler ise şekil 4'te görülmektedir. Şekil 4a'da yer alan sonuçlar incelendiğinde 10 kV/cm değerinden itibaren numunelerin doyum polarizasyonuna ulaştığı anlaşılmaktadır. $2P_r$ değeri 55.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, zorlayıcı elektrik alan değeri ($2E_c$) değeri ise 12.02 kV/cm olmaktadır. Relaksör bileşenin oranı arttıkça domain hareketliği yükselirken latis çarpıklama oranı da azalmakta olduğundan E_c değeri düşmektedir (Wagner et al. 2005). Şekil 4b'de görülen gerinim eğrileri incelendiğinde ise piezoelektrik karakterdeki ferroelektrik bir seramiğe ait kelebek eğrisi oluşumu görülmektedir. 30 kV/cm değerinde maksimum gerinim yaklaşık %0.18 olmaktadır. Yüksek gerinim değerleri düşünüldüğünde, latis çarpıklaması ve domain hareket kabiliyetinin yüksekliği ön plandadır. Yüksek tetragonal faz içeriğindeki gerinim davranışı, latis çarpıklaması seviyelerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Wagner et al. 2005).



Şekil 4. Elektrik alan etkili (a) polarizasyon, (b) gerinim eğrilerinin uygulanan elektrik alana göre değişimi.

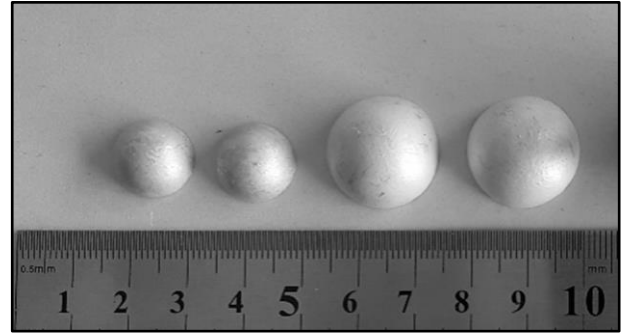
0.5PNN-0.15PZ-0.35PT seramik kompozisyonunun elektromekanik özellikleri ölçülmüş olup, mekanik kalite faktörü (Q_m) elektromekanik bağlaşma (k_p), piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) çizelge 1’de yer almaktadır. Standart boyutlardaki seramik numunelerden, literatürde yer alan matematiksel ilişkiler ve denklemler kullanılarak s_{ijkl}^E , k_{ij} , d_{13} ve d_{15} katsayılarının hesaplanması ölçüm sonucu alınan veriler aracılığıyla yapılmıştır (IEEE Std 1988, Cao et al 1998, Jordan and Quinnes 2001, Moulson and Herbert 2003, Algueró et al. 2004, Sherrit and Mukherjee 2012).

Uygulamaya yönelik olarak içi boş küresel formda seramik parçalar asıltı döküm yöntemi kullanılarak PNN-PZT seramik kompozisyonundan üretilmiştir. Şekil 5’te farklı çaplarda üretilmiş içi boş yarı küre formunda seramikler yer almaktadır. Dönüştürücü yapımında \varnothing 20 mm ve duvar kalınlığı $t=1.55$ mm olan seramik yarı küreler kullanılmıştır. Ayrıca dönüştürücü cihaz ATILA SEA programı ile özellik matrisi girdisi kullanılarak modellenmiştir. Cihaz

geometrisinin aksel simetriye sahip olması nedeniyle, modelleme yapılırken çeyrek daire dilimi oluşturulmuş ve analizler hava ortamı için gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Elektromekanik özellikler.

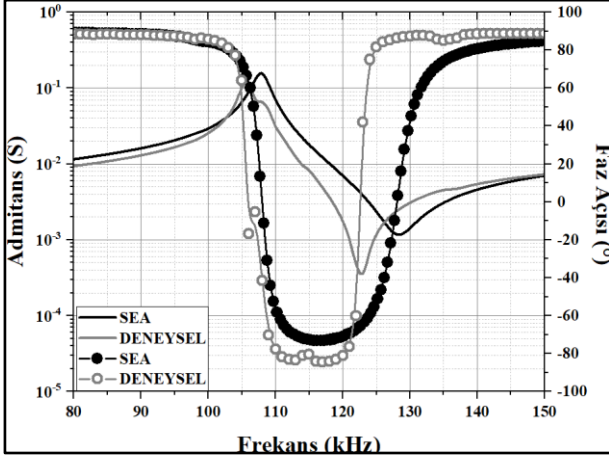
Özellik	Kompozisyon
	0.5PNN-0.15PZ-0.35PT
Elektromekanik Bağlaşma Katsayısı	
k_p	0.64
k_t	0.53
k_{33}	0.76
Elektromekanik Kalite Faktörü	
Q_m	97
Dielektrik Sabiti	
ϵ_{11}	5015
ϵ_{33}	5530
Piezoelektrik Yük Katsayısı (pC/N)	
d_{15}	617
d_{13}	-300
d_{33}	770



Şekil 5. Asıltı döküm yöntemiyle üretilmiş elektrot kaplı PNN-PZT yarı küreler.

Gerek yarı kürelerin gerekse de küresel dönüştürücünün performansını belirlemek amacıyla hava ortamında admitans-frekans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin ve SEA sonuçlarının kıyaslanması şekil 6’da verilmiştir. Yarı küre için şekil 6’da görüldüğü üzere ana rezonans piki (f_r) 106 kHz frekans değerinde hemen hemen aynı admitans mertebesinde yer almaktadır. Yine şekil 6’da yarı kürenin SEA sonucuna ait f_r ise 107.7 kHz olup deneysel ve SEA sonuçları yakınsamaktadır. Bu ana titreşim modunda küre hacimsel ölçütte genleşme ve sıkışma hareketi sergilemektedir. Göstermiş olduğu bu hareket türü seramiğin d_{31} piezoelektrik katsayısıyla ilişkilidir (Alkoy 2007). İki seramik yarı kürenin ekvator bölgesinden birleştirilmesi sonucunda ise f_r yarı küreye göre 20 kHz düşmüş olup admitans seviyeleri birbirine oldukça yakındır. Poliüretan

kaplama işlemi sonrasında ise dönüştürücünün ana rezonans frekansı 80 kHz civarına çekilmiştir ve admitans seviyesinde düşme gözlemlenmiş olup SEA sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 6. PNN-PZT yarı küre için hava ortamında alınmış admitans ölçümü ve SEA karşılaştırması

4. Sonuç

$0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3]$ genel formülüne sahip relaksör esaslı seramik üretimi bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Gerek toz sentez aşaması gerekse de seramik üretim safhalarında perovskit fazı elde edilmiştir. 1200°C 4 saat süreyle kurşunca zengin atmosferde sinterlenmiş seramiğin oda sıcaklığında ve 1 kHz frekans değerinde dielektrik sabiti (ϵ_r) 5530, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) 0.021 ve T_c 168°C olarak tespit edilmiştir. Polarizasyon ölçüm sonucuna göre kalıcı polarizasyon ($2P_r$), zorlayıcı elektrik alan değerleri ($2E_c$) sırasıyla 55.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve 12.02 kV/cm olarak ölçülmüştür. Kutuplama sonrasında d_{33} 770 pC/N olarak ölçülmüş, mekanik bağlaşma katsayıları ise (k_p, k_t, k_{33}) sırasıyla 0.64, 0.53 ve 0.76 olarak saptanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında bu kompozisyona ait özellik matrisi SEA analizlerinde ve aygıt tasarımında kullanmak üzere elde edilmiştir. Elde edilen matris ile içi boş yarı küre formda seramiğin hem deneysel hem de SEA programı üzerinde hazırlanarak kıyaslanması ile birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Son aşamada ise PNN-PZT kompozisyonundan içi boş küresel formda yönsüz bir dönüştürücü üretilmiş ve hava ortamında admitans ölçümleri alınmıştır. Hava

ortamında alınmış ölçümler ile SEA sonuçları birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112M791 ve 116M216 numaralı araştırma projeleri tarafından desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Algueró M., Alemany C., Pardo L., González A. M., 2004. Method for obtaining the full set of linear electric, mechanical, and electromechanical coefficients and all related losses of a piezoelectric ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, **87** (2), 209-215
- Alkoy S., 2007. Fabrication and properties of thin-shell monolithic piezoelectric ceramic transducers. *Journal of Materials Science*, **42** (16), 6742-6748.
- Alkoy S., Meyer R. J. J., Hughes W. J., Cochran J. K. J., Newnham R. E., 2009. Design, performance and modeling of piezoceramic hollow-sphere microprobe hydrophones. *Measurement Science and Technology*, **20** (9), 095204.
- Berlincourt, D., Jaffe, B., Jaffe, Krueger H. H. A., 1960. Transducer properties of lead zirconate ceramics. *IRE Transactions on Ultrasonic Engineering* **UE-7 no1**, 1-6
- Cao W., Zhu S., Jiang B., 1998. Analysis of shear modes in a piezoelectric vibrator. *Journal of Applied Physics*, **83** (8), 4415-4420.
- Chandarak S., Unruan M., Prasatkhetragarn A., Yimnirun R., 2013. Structural investigation of PZT-PNN and PZT-PZN probed by synchrotron X-ray absorption spectroscopy. *Ferroelectrics*, **455** (1), 117-122
- Damjanovic, D., 2008. Lead-based piezoelectric materials. in *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. A. Safari, E. K. Akdoğan (editors), Springer, 59-79
- Gao X., Wu J., Yu Y., Chu Z., Shi H., Dong S., 2018. Giant piezoelectric coefficients in relaxor piezoelectric ceramic PNN-PZT for vibration energy harvesting. *Advanced Functional Materials*, **28** (30), 1706895.
- IEEE, 1988. Standard on piezoelectricity. *ANSI/IEEE Standards*. 176-1987.
- Jaffe B., Cook Jr W. R., Jaffe H., 1971. *Piezoelectric Ceramics*, 2nd. Edition, Academic Press.

- Jordan T. L., Ounaies Z., 2001. Piezoelectric ceramics characterization. *Technical Report NASA/CR-2001-211225*.
- Kaya M. Y., Menşur-Alkoy E., Gürbüz A., Öner M., Alkoy S., 2018. Influence of compositional variation on the electrical properties of $[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$ – $[Pb(Zr,Ti)O_3]$ ceramics and their transducer application. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **65 (7)**, 1268-1277.
- Khamman O., Yimnirun R., Ananta S., 2007. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of lead nickel niobate powders synthesized by using $Ni_4Nb_2O_9$ precursor. *Materials Letters*, **61 (23)**, 4466-4470.
- Kondo M., Hida M., Tsukada M., Kurihara K., Kamehara N., 1997^a. Piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ – $PbZrO_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **36 (9S)**, 6043.
- Kondo M., Hida M., Tsukada M., Kurihara K., Kamehara N., 1997^b. Piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ – $PbZrO_3$ ceramics near the MPB. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105 (1224)**, 719-721.
- Kondo M., Tsukada M., Kurihara K., 1999. Temperature dependence of piezoelectric constant of $0.5PbNi_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ – $0.5Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics in the vicinity of morphotropic phase boundary”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38 (9S)**, 5539.
- Lei C., Chen K., Zhang X., Wang J., 2002. Study of the structure and dielectric relaxation behavior of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ ferroelectric ceramics. *Solid State Communications*, **123 (10)**, 445-450
- Liou Y.-C., Tsai Z.-S., Fung K.-Z., Liu C.-Y., 2010. $Ni_4Nb_2O_9$ ceramics prepared by the reaction-sintering process, *Ceramics International*, **36 (6)**, 1887-1892.
- Lu C.-H., Hwang W.-J., 1996. Phasic and microstructural developments of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ prepared by the columbite precursor process. *Ceramics International*, **22 (5)**, 373-379.
- Mahajan S., Thakur O. P., Prakash C., 2007. Effect of sintering temperature on structural and piezoelectrics properties of PNN-PZT ceramics. *Defence Science Journal*, **Vol 57, No 1**, 23-28
- Moulson A. J., Herbert J. M., 2003. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd Edition., John Wiley & Sons Ltd, 403-406
- Nie R., Zhang Q., Yue Y., Liu H., Chen Y., Chen Q., Zhu J., Yu P., Xiao D., 2016. Phase structure-electrical property relationships in $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $Pb(Zr,Ti)O_3$ -based ceramics. *Journal of Applied Physics*, **119 (12)**, 124111
- Özyazıcı M. G., 2018, “Investigation of electrical properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PNN-PZT) ceramics and their device applications. Yüksek Lisans, Gebze Teknik Üniversitesi, 71.
- Robert G., Maeder M. D., Damjanovic D., Setter N., 2004. Synthesis of lead nickel niobate–lead zirconate titanate solid solutions by a B-site precursor method. *Journal of the American Ceramic Society*, **84 (12)**, 2869-2872.
- Sherrit S., Mukherjee B. K., 2012. Characterization of piezoelectric materials for transducers. S. S. N. Bharadwaja, R. A. Dorey, Editors, *Dielectric and Ferroelectric Reviews*, 175-244
- Smolenskii, G. A., Agranovskaya, A. L., 1958. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Soviet Physics: Technical Physics*, **2**, 1380-1382.
- Swartz S. L., Shroud T. R., 1982. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, **17 (10)**, 1245-1250
- Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tan X., Marquardt M. A., Cann D. P., 2004. The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $xPb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ – $(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ perovskite solid solution, *Journal of Applied Physics*, **96 (9)**, 5103-5109.
- Wagner S., Kahraman D., Kungl H., Hoffmann M. J., Schuh C., Lubitz K., Murmann-Biesenecker H., Schmid J. A., 2005. Effect of temperature on grain size, phase composition, and electrical properties in the relaxor ferroelectric system $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $Pb(Zr,Ti)O_3$. *Journal of Applied Physics*, **98 (2)**, 024102.