T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İPEK BASKI TEKNİĞİ İLE PİEZOELEKTRİK KALIN FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş Danışman

Dr. Yusuf ÖZTÜRK

Ocak, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İPEK BASKI TEKNİĞİ İLE PİEZOELEKTRİK KALIN FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK tarafından hazırlanan tez çalışması 26.01.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Dr. Yusuf ÖZTÜRK TÜBİTAK MAM Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye
Türk Alman Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "İpek Baskı Tekniği ile Piezoelektrik Kalın Filmlerin Geliştirilmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK

İmza

Bu çalışma, TÜBİTAK 1004 programı çerçevesinde 20AG028 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Sevgili eşime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleri doğrultusunda verdiği tavsiyeleri, değerli eleştirileri ve yorumlarıyla bana farklı bakış açıları kazandıran ve her zaman yol göstericim olan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a kattığı tüm değerler için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım ve TÜBİTAK MAM bünyesinde görev aldığım proje kapsamında akademik bilgi ve birikimini benimle paylaşan eş danışmanım Dr. Yusuf ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında gerekli finansman desteği "TÜBİTAK 1004" programı çerçevesinde 20AG028 kodlu "Esnek Yamalarla Kan Basıncı Ölçüm Sistemlerinin Geliştirilmesi" adlı proje ile sağlayan TÜBİTAK'a ve KORDSA A.Ş.'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında paylaştıkları imkan ve bilgi birikimleri sayesinde mesleki gelişimime büyük katkı sağlayan ve deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Yüksek Müh. Aydın Süleyman GÜZEL ve Baş Teknisyen Bilal ALCAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalışmaya başladığım ilk günden itibaren bana her konuda destek olan ve bilgi birikimini benimle paylaşan Yüksek Müh. Abdullah Buğra BOĞAZKESENLİ'ye ve Fatih SAYDAM'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sunmuş olduğu imkanlar ve paylaştığı bilgi birikimiyle katkıda bulunmuş olan Teknisyen Cem ALİM'e teşekkür ederim.

Her koşulda güvenlerini ve desteklerini hissettiğim, her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime teşekkür ederim.

Hayatıma adım attığı günden beri her zaman yanımda olduğunu hissettiğim, beni her konuda koşulsuz destekleyen, karşılaştığım tüm zorlukları benimle birlikte omuzlayan, hiçbir zaman ilgisini ve sevgisini eksik etmeyen eşim Deniz KILIÇGEDİK'e bana kattığı ve katacağı her şey için teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xv**
ÖZET **xvi**
ABSTRACT **xviii**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
2 ELEKTROSERAMİKLER **4**
2.1 Dielektrik Özellikleri 5
2.1.1 Dielektrik Sabiti (K) 6
2.1.2 Dielektrik Kayıp Faktörü (tanδ) 7
2.1.3 Kapasitans 8
2.1.4 Curie Sıcaklığı 9
2.1.5 Polarizasyon Mekanizmaları 9
2.2 Piezoelektrik Özellikler 10
2.2.1 Elektromanyetik Bağlaşma Katsayısı (k) 15
2.2.2 Mekanik Kalite Faktörü (Q_m) 16
2.2.3 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d) 17
2.3 Ferroelektrik Özellikler 18
2.4 Perovskit Yapı 22
2.5 Relaksör Ferroelektrikler 23
2.6 (1-x)PMN-(x)PT Katı Çözelti Sistemi 27
2.7 Kalın Film Teknolojileri 31
2.7.1 İpek Baskı Tekniği 33
2.8 Piezoelektrik Kalın Film Yapıları 36
2.8.1 Literatürdeki Çalışmalar 37
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **42**
3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar 42

3.1.1 Kullanılan Hammaddeler 42
3.1.2 Kullanılan Cihazlar 43
3.2 Materyal ve Metot 43
3.2.1 PMN-PT Tozunun Hazırlanması 44
3.2.2 PMN-PT Macunun Hazırlanması 45
3.2.3 PMN-PT Kalın Film Yapılarının Alümina Altlık Üzerinde Biriktirilmesi 49
3.3 PMN-PT Kalın Film Yapısının Özelliklerinin Değerlendirilmesi 53
3.3.1 Elektriksel Karakterizasyon 53
3.3.2 XRD Analizi 54
3.3.3 SEM 54
3.3.4 Profilometre 54
3.3.5 Bant Testi 55
4 BULGULAR **56**
4.1 XRD Analizi 56
4.1.1 Hammaddelerin XRD Analizleri 56
4.1.2 Kalın Film Yapılarının XRD Analizleri 58
4.2 Mikroyapı Analizleri 65
4.3 Profilometre Analizi 68
4.4 Elektriksel Karakterizasyon 70
4.5 Bant Testi Sonuçları 80
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER **82**
KAYNAKÇA **85**
A PMN-PT FİLM YAPILARININ DEĞERLERİ **95**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **98**

SİMGE LİSTESİ

f_a	Antirezonans Frekansı
c	Curie Sabiti
T_c	Curie Sıcaklığı
θ	Curie Weiss sıcaklığı
ε_{ij}	Deformasyon Tensörünün Bileşenleri
Q	Depolanan Yük
K	Dielektrik Sabiti
tanδ	Dielektrik Kayıp Faktörü
Ω	Direnç
k_p	Düzlemsel Bağlaşma Faktörü
E_k	Elektrik Alan
k	Elektromanyetik Bağlaşma Katsayısı
t	Elektrotlar Arasındaki Mesafe
A	Elektrotların Yüzey Alanı
σ_{jk}	Gerilim
r	İyon Yarıçapı
C	Kapasitans
χ_m	Kütlesel Alınganlık
s_{ij}^E	Malzemedeki Elastik Uygunluk
ε	Malzeme Geçirgenliği
Q_m	Mekanik Kalite Faktörü
T	Mutlak Sıcaklık
d	Piezoelektrik Yük Katsayısı
P	Poise
p	Polarizasyon
f_r	Rezonans Frekansı
Z_m	Rezonans Frekansına Karşılık Gelen Empedans Değeri
°C	Santigrat Derece
P_i	Uygulanan Gerilime Karşı i Yönünde Meydana Gelen Polarizasyon
ε_0	Vakumun Geçirgenliği
V	Voltaj

KISALTMA LİSTESİ

A	Alan
Ağ.	Ağırlıkça
ABO_3	Perovskit Kristal Kafes Yapısı
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
$BaTiO_3$	Baryum Titanat
CCS	Kadmiyum Kromiyum Sülfat
cm	Santimetre
F	Frit
Fe_2O_3	Hematit, Demir (III) Oksit
Hz	Hertz
m	Metre
MEMS	Mikro Elektro-Mekanik Sistemler
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
MgO	Magnezyum Oksit
mm	Milimetre
NaCl	Sodyum Klorür
Nb_2O_5	Niyobyum Pentaoksit
Pb_3O_4	Kurşun Tetraoksit
PBN	Kurşun Baryum Niyobat
$PbTiO_3$	Kurşun Titanat
PIN	Kurşun İndiyum Niyobat
PLZT	Kurşun Lantan Zirkonyum Titanat
PMN	Kurşun Magnezyum Niyobat
PMN-PT	Kurşun Magnezyum Niyobat-Kurşun Titanat
PSN	Kurşun Skandiyum Niyobat
PST	Kurşun Skandiyum Tantanat
PT	Kurşun Titanat
Pt	Platin
PZT	Kurşun Zirkonat Titanat
rpm	Devir/Dakika
SBN	Stronyum Baryum Niyobat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Si	Silisyum
SiO_2	Silisyum Dioksit
TiO_2	Titanyum Dioksit
XRD	X Işını Difraktometresi
YSZ	İtriya ile Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya
µm	Mikrometre

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 (a) Vakum ortamında birbirlerine paralel olarak yerleştirilmiş, alanı A ve plakalar arasındaki mesafenin d olduğu bilinen iki plakanın voltaj kaynağına bağlanması ile devre oluşturulması, (b) Paralel yerleştirilmiş plakaların arasına dielektrik malzemenin yerleştirilmesiyle birlikte bir devre oluşturulması [14] **9**

Şekil 2.2 (a) Elektronik, (b) iyonik, (c) dipolar ve (d) uzay yükü polarizasyon mekanizmalarının şematik gösterimi [21] **10**

Şekil 2.3 (a) Düz piezoelektrik etki ve (b) ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi [31] **12**

Şekil 2.4 Kutuplama işlemi gerçekleştirilmiş bir piezoelektrik yapının eksen yönlerinin gösterilmesi [33] **13**

Şekil 2.5 Piezoelektrik etkiye sahip sınıfları gösteren kristallerin sınıflandırılması [30] **14**

Şekil 2.6 Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi gösteren Heckmann diyagramı [35] **15**

Şekil 2.7 Piezoelektrik malzemenin rezonans frekansına karşılık gelen empedans değerleri [23] **17**

Şekil 2.8 (a) P-E çevrimi ve (b) S-E çevrimi [42] **19**

Şekil 2.9 Ferroelektrik malzemelerde histerezis eğrisi oluşumu [43] **20**

Şekil 2.10 (a) Tek kristal, (b) polikristal ferroelektrik malzemelerde histerezis eğrilerinde meydana gelen değişim [28] **21**

Şekil 2.11 Kübik perovskit birim hücresi [21] **22**

Şekil 2.12 $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapılarının (a) düzenli oryantasyon, (b) düzensiz oryantasyon modeli şematik gösterimi [48] **24**

Şekil 2.13 PMN-PT katı çözeltisi sisteminin faz diyagramı [61] **28**

Şekil 2.14 (1-x)PMN-xPT sisteminin (a) faz diyagramı, (b) 1 kHz'de kutuplanmamış seramikler için dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı [63] **30**

Şekil 2.15 Piezoelektrik film oluşturma teknolojileri ve piezoelektrik özelliklerin karşılaştırılması [73] **32**

Şekil 2.16 İpek baskı tekniği [2] **34**

Şekil 2.17 İpek baskı tekniğinin adımları [3] **35**

Şekil 2.18 İpek baskı yönteminde kullanılan tipik düz örgü desenli şematik elek görüntüsü [2] **35**

Şekil 2.19 Piezoelektrik kalın film yapısının şematik gösterimi [4] **37**

Şekil 2.20 İpek baskı yöntemiyle PZT kalın film uygulamasının ardından sol-jel uygulanan numunenin şematik görüntüsü [10] **38**

Şekil 3.1 Deneysel çalışmalara ait işlemlerin akış şeması **44**

Şekil 3.2 PMN-PT tozunun üretim akış şeması [85] **45**

Şekil 3.3 PMN-PT macunların viskozite değerleri **47**

Şekil 3.4 Ticari PZT tozu ile hazırlanan kalın film yapısının kesit SEM görüntüsü **48**

Şekil 3.5 Ticari PZT tozu ile hazırlanan ve viskozite değeri düşürülen kalın film yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri **48**

Şekil 3.6 Ticari PZT tozu ile hazırlanan 200 P viskozite değerine sahip kalın film yapısının yüzey SEM görüntüsü **49**

Şekil 3.7 Kürleme-ısıtma/soğutma eğrisi (850°C/10 dakika) **50**

Şekil 3.8 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (850°C/10 dakika) **51**

Şekil 3.9 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (900°C/10 dakika) **52**

Şekil 3.10 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (950°C/10 dakika) **52**

Şekil 3.11 Hazırlanan PMN-PT kalın film yapısının (a) kesit, (b) üstten şematik görüntüsü **53**

Şekil 4.1 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Pb_3O_4 tozuna ait X-ışını kırınım paterni **56**

Şekil 4.2 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan MgO tozuna ait X-ışını kırınım paterni **56**

Şekil 4.3 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Nb_2O_5 tozuna ait X-ışını kırınım paterni **57**

Şekil 4.4 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan TiO_2 tozuna ait X-ışını kırınım paterni **57**

Şekil 4.5 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Fe_2O_3 tozuna ait X-ışını kırınım paterni **58**

Şekil 4.6 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **59**

Şekil 4.7 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **59**

Şekil 4.8 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 7 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **60**

Şekil 4.9 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **61**

Şekil 4.10 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **61**

Şekil 4.11 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 7 kat kapplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **62**

Şekil 4.12 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **63**

Şekil 4.13 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **63**

Şekil 4.14 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 7 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri **64**

Şekil 4.15 850°C'de sinterlenen 3 kat kaplama uygulanmış (a) PMNPT80-F0, (b) PMNPT78-F2, (c) PMNPT76-F4, (d) PMNPT74-F6 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri **65**

Şekil 4.16 850°C'de sinterlenen 5 kat kaplama uygulanmış (a)PMNPT80-F0, (b)PMNPT78-F2, (c)PMNPT76-F4, (d)PMNPT74-F6 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri **66**

Şekil 4.17 850°C'de sinterlenen 7 kat kaplama uygulanmış (a) PMNPT80-F0, (b) PMNPT78-F2 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri..... **66**

Şekil 4.18 850°C'de sinterlenen PMNPT78-F2 macunu ile (a) 3 kat, (b) 5 kat ve (c) 7 kat kaplama uygulanmış kalın film numunelerinin yüzey SEM görüntüleri..... **67**

Şekil 4.19 850°C'de sinterlenen (a)PMNPT80-F0, (b)PMNPT78-F2 macunları ile hazırlanmış kalın film yapılarının kalınlık değerlerinin incelendiği kesit SEM görüntüleri..... **68**

Şekil 4.20 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri **69**

Şekil 4.21 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri **69**

Şekil 4.22 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri **70**

Şekil 4.23 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri **71**

Şekil 4.24 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri **71**

Şekil 4.25 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri **72**

Şekil 4.26 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri **73**

Şekil 4.27 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri **74**

Şekil 4.28 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşimlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri **74**

Şekil 4.29 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri .. **75**

Şekil 4.30 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri .. **76**

Şekil 4.31 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri .. **76**

Şekil 4.32 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri **77**

Şekil 4.33 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri **77**

Şekil 4.34 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri **78**

Şekil 4.35 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri..... **79**

Şekil 4.36 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri..... **79**

Şekil 4.37 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri..... **80**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı relaksör ferroelektrikler ve yapıları [5] **26**

Tablo 2.2 İkili ve üçlü relaksör malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması [59] **27**

Tablo 2.3 (1-x)PMN-xPT ikili katı çözelti sistemlerinin yapısal ve elektromekanik özellikleri [47**]**..... **29**

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler..... **42**

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar..... **43**

Tablo 3.3 PMN-PT macun bileşimleri **46**

Tablo 3.4 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş kalın film yapılarının makro görüntüleri **51**

Tablo A.1 PMN-PT kalın film yapılarının elektriksel karakterizasyonu sonrasında elde edilen değerler **95**

ÖZET

İpek Baskı Tekniği ile Piezoelektrik Kalın Filmlerin Geliştirilmesi

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş-Danışman: Dr. Yusuf ÖZTÜRK

Üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergileyen kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat (PMN-PT), perovskit kristal yapıya sahip olup relaksör ferroelektrik seramik grubunda yer almaktadır ve kalın film yapılarının biriktirilmesinde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında; PMN-PT yapıları, piezoelektrik kalın filmlerin biriktirilmesi amacıyla oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında hazırlanan kalın film yapılarının biriktirilmesinde kullanılan PMN-PT bazlı piezoelektrik macunlar, farklı oranlarda frit kullanılmasıyla farklı bileşimlerde hazırlanmış ve macun bileşiminin malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında altlık malzeme üzerine ipek baskı tekniği kullanılarak biriktirilen kalın film yapısının kalınlık değerinin de piezoelektrik özelliklerine etkisi olduğu görülmüş ve farklı kaplama kalınlıklarına sahip kalın film yapıları oluşturulmuştur. Bunun yanında, elde edilen kalın film yapısına uygulanan sinterleme rejimi de

malzemenin özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Bu nedenle, çalışma kapsamında sinterleme sıcaklıklarının değiştirilmesiyle malzemelerin özelliklerinde meydana gelen değişimler de incelenmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarının ardından, optimum bileşim, kalınlık değeri ve sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Relaksör ferroelektrik, PMN-PT, ipek baskı tekniği, kalın film yapısı.

ABSTRACT

Development of Piezoelectric Thick Films with Screen Printing Technique

Ezgi AKSU KILIÇGEDİK

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Co-supervisor: Dr. Yusuf ÖZTÜRK

Lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT), which exhibits superior dielectric and piezoelectric properties, has a perovskite crystal structure and is in the relaxor ferroelectric ceramic class and is used in the deposition of thick film structures.

Within the scope of this thesis study; PMN-PT structures were designed for the purpose of depositing piezoelectric thick films. PMN-PT based piezoelectric pastes used in the deposition of comprehensive thick film structures were prepared in different compositions with the use of different proportions of frit and the characteristics of the paste properties. Within the scope of the studies carried out, it has been seen that the distribution of the thick film structure deposited on the substrate material by screen printing technology has an effect on the piezoelectric properties, and it has thick film structures with different coatings. In addition, the resulting thick film structure and the applied sintering regime also cause changes in the properties of the material. For this reason, within the scope of the study, the changes in the properties of the materials by changing the sintering temperatures were also examined.

Following characterization studies, optimum composition, thickness value and sintering temperature were determined.

Keywords: Relaxor ferroelectric, PMN-PT, screen printing technique, thick film structure.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Farklı uygulamalarda kullanılmak üzere, farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının üretimleri gerçekleştirilmektedir [1]. İpek baskı tekniği, en yaygın kullanılan kalın film biriktirme tekniği olarak bilinmektedir [2]. İpek baskı yöntemi kullanılarak kalın film yapılarının elde edilmesinde üç temel aşama mevcuttur. Bu aşamalar; serigrafi ile altlık malzeme üzerine kaplamaların gerçekleştirilmesi, kurutma işlemi ve sinterleme aşaması olarak sıralanabilir [3].

Kalın film yapılarının oluşturulmasında, elektrot malzemesi ve bu malzemenin işlenmesi de önemli rol oynamaktadır. Uygun, yoğun yapılı bir elektrot, altlık malzeme ile kalın film yapılarının etkileşimini önleyebilir. Kalın film yapılarının istenen özellikleri sağlayacak şekilde oluşturulabilmesi, yapının oluşturulması için kullanılan bileşenlerin birbirleri ile uyumuna bağlı olduğu bilinmektedir [4].

İpek baskı tekniğinin kullanılmasıyla çeşitli fonksiyonel kalın film yapılarının üretimi mümkündür ve en yaygın oluşturulan kalın film yapıları, PZT esaslı kalın film yapıları olarak bilinmektedir. Ancak son yıllarda kalın film yapılarında relaksör ferroelektrik malzemeler de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Relaksör ferroelektrik malzemeler, çok yüksek dielektrik sabiti değerine sahip malzemeler olup oldukça geniş bir kullanım alanına sahip malzeme grubu olarak bilinmektedir [5].

Relaksör ferroelektrik malzemeler olarak bilinen ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) (PMN) ve $(1-x)(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$(x)PbTiO_3$ (PMN-PT) katı çözeltileri, üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikleri barındırırlar. Ayrıca relaksör ferroelektrik malzemeler içerisinde en sık çalışılan sistem olan PMN-PT yapısı, elektromekanik özellikleri sayesinde aktüatör ve biyosensör gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [6].

Literatürde farklı bileşim değerlerine sahip piezoelektrik kalın film yapıları çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan bazılarını sıralayacak olursak; PZT esaslı kalın film yapılarında ağırlıkça frit oranının değiştirilmesi sonucu piezoelektrik sabitinin değişimi irdelenmiştir [3]. PZT esaslı kalın film yapılarında kullanılan hammaddelerin tane boyutları, parçacık şekli ve dağılımının

piezoelektrik sabitine etkisi incelenmiştir [7]. Elde edilen kalın film yapılarına uygulanan sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi incelenmiştir [8]. Biriktirilen kalın film yapısının altlık malzeme üzerine yapışma özelliğinde bir artış elde edilmesi amacıyla ara tabaka uygulamasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [9]. Bunun yanı sıra, ipek baskı tekniğinin temel problemleri incelenerek ipek baskı tekniği ve sol-jel tekniklerinin bir arada kullanılmasıyla kalın film yapıları elde edilerek yapılar arasındaki özellik değişimleri irdelenmiştir [10].

1.2 Tezin Amacı

Mevcut tez çalışması kapsamında, relaksör ferroelektrik malzemeler sınıfına ait $(1-x)(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(x)PbTiO_3$ (PMN-PT) yapısının oluşturulması, oluşturulan bu yapının kalın film yapısı elde edilebilmesi amacıyla piezoelektrik macun için hammadde olarak kullanılması ve oluşturulan macun kullanılarak altlık malzeme üzerine kalın film yapılarının biriktirilmesi hedeflenmiştir.

Çalışmada, farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapıları elde edilerek kaplamaların kalınlıklarına ve sinterleme sıcaklıklarına göre, malzemenin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi ve incelenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında belirlenen hedefler aşağıda sunulmuştur:

- Farklı bileşimlerdeki PMN-PT macunların oluşturulması ve yapı içerisindeki optimum frit oranının belirlenerek kalın film yapısına etkisinin değerlendirilmesi.
- İpek baskı yöntemi kullanılarak altlık malzeme üzerine birden fazla kaplama işlemi uygulanması sonucunda farklı kalınlık değerlerine sahip PMN-PT kalın film yapılarının oluşturulması ve kaplama kalınlığının etkisinin değerlendirilmesi.
- Oluşturulan PMN-PT kalın film yapılarının farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterleme işlemlerinin gerçekleştirilmesiyle, yapı için uygun sinterleme sıcaklığının belirlenmesi ve sinterleme sıcaklıklarının yapıya etkisinin değerlendirilmesi.

1.3 Hipotez

Tez çalışması kapsamında mevcut kalın film yapılarına kıyasla gelişmiş elektriksel ve mikroyapısal özelliklere sahip kalın film yapılarının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı sorusuna yanıt aranmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan macun bileşimlerinin, oluşturulan kaplama kalınlıklarının ve uygulanan sinterleme sıcaklıklarının, elektrot tabakaları ve altlık malzeme ile uyumlu olacağı öngörüldüğünden daha gelişmiş özelliklere sahip kalın film yapılarının oluşturulabileceği düşünülmüştür.

2
ELEKTROSERAMİKLER

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin birleşmesiyle oluşan inorganik malzemeler olarak tanımlanan bir malzeme grubudur. Seramik malzemelerin sahip oldukları özellikler, elementlerin kimyasal bağlanma şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Element atomlarının farklı oranlarda güçlü iyonik veya kovalent bağlar ile bağlandıkları bilinmektedir. Bu bağlamda seramik malzemeler; metal ya da ametal element atomlarının iyonik ya da kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan oksit, karbür ya da nitrür bileşikleri olarak bilinmektedir [11]. Seramik malzemelerde, bağlanma şekline göre değişen özelliklere örnek olarak, aşınma mukavemeti, termal davranış, sertlik, kırılganlık gibi özellikler sıralanabilir [12]. Verilen bu bilgiler ışığında seramik malzemeleri; mevcut atomlar arası bağ yapılarına göre malzemenin özellikleri farklılaşan, genel olarak düşük tokluk ve süneklik özellikleri barındıran, sert ve kırılgan malzemeler olarak tanımlamak mümkündür. Seramik malzemeler iletim elektronlarına sahip olmaması sebebiyle, genellikle elektriksel ve termal açıdan yalıtkan özellik göstermektedirler [13]. Buna karşın bazı seramik malzemeler yarı iletken özellik gösterebilmektedir [11]. Yapı içerisinde mevcut güçlü atom bağlarının bulunması nedeniyle kimyasal olarak iyi bir kararlılık gösterirler ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olurlar [12].

Mühendislik uygulamalarında kullanılmakta olan seramik malzemeler genel olarak geleneksel ve ileri seramik malzemeler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Kil ve silis bazlı olan geleneksel seramik malzemelere örnek olarak tuğla, kiremit, çanak çömlek gibi yüksek hacimli ürünler örnek olarak verilebilirken genellikle ileri seramik malzemeler olarak bilinen, teknik ya da mühendislik seramikleri olarak da adlandırılabilen malzeme grubu ise üstün mekanik özelliklere, iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler. Bu özelliklerinin yanında, üstün elektriksel, optik ve manyetik özellikler de sergilediklerinden ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan oldukça önemli bir malzeme grubunu oluştururlar [11].

İleri seramik malzemelerin alt gruplarından biri olan elektroseramiklerin, geçtiğimiz yüzyıldan bu yana dielektrik sabiti yüksek olan malzemelerin keşfedilmesiyle birlikte uygulama alanlarında bir artış meydana gelmiştir. Sahip

oldukları dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri sayesinde oldukça önem kazanan elektroseramikler, ileri teknoloji uygulamalarında da bir yer edinmiştir [11], [14].

Elektroseramik malzemeler; geleneksel toz presleme, şerit döküm ya da serigrafi teknikleriyle ve bu proseslerin ardından gerçekleştirilen sinterleme prosesiyle üretilmektedir. 1980'lerin sonlarında ise, bu üretim tekniklerine ek olarak püskürtme, darbeli lazer biriktirme, kimyasal çözelti biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi ince film biriktirme tekniklerinin de eklenmesiyle üretim yöntemlerinde oldukça önemli gelişmeler meydana gelmiştir [15]. Elektroseramiklerin uygulama alanları oldukça geniştir. Sahip oldukları dielektrik özellikleri sayesinde kapasitörlerde, yarı iletken özellik göstermelerinden dolayı ısıtıcılarda, elektrotlarda, gaz dedektörlerinde, varistörlerde ve termistörlerde, iyonik iletkenlik özellikleri sayesinde ise pillerde ve sahip olduğu optik özelliklerinden dolayı ise optik fiberlerde kullanılan bir malzeme grubu olarak bilinmektedir [11]. Bunun yanında, su altı görüntüleme, haberleşme ve dinleme sistemlerinde kullanılmakta olan sonar sistemleri, otomatik ateşleme düzeneklerinde kullanılmakta olan transformatörler, medikal görüntüleme alanında kullanılan ultrason cihazları ve gaz, basınç ve nem ölçümü yapan sensörler de elektroseramik malzemelerin kullanım alanlarına örnek olarak gösterilebilir [14]. Elektroseramiklerin en önemli özellikleri, sahip oldukları dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleridir [16].

2.1 Dielektrik Özellikleri

Dielektrik özellik elektriksel yalıtkanlık ve polarizasyon özelliğinin aynı anda bulunması ile ortaya çıkan bir olgu olarak bilinmektedir. Dielektrik özellik, seramik ve polimer malzemelerde görülürken, metal malzemelerde görülmemektedir. Bu özellik, seramik malzemelerin artı ve eksi yüklü iyonlar içermesi temeline dayanmaktadır. Yapı içerisinde mevcut olan bu iyonlar, dielektrik malzemenin içerisinde sınırlı olarak hareketlerini gerçekleştirebilirler. Kendi eylemsizliklerinin üstesinden gelebilmek amacıyla gereken eşik enerjisinin üzerindeki enerji seviyelerinde hareketlerini gerçekleştirebilmeleri mümkün hale gelebilmektedir. Yalıtkan özelliklerdeki bir yapı, bir yük ile yüklendiği zaman bu yükü belirli bir bölgede tutmaktadır. İletken özellikteki bir yapı ise, yüklerin malzeme içerisinde

hareket etmesine ve yerleşebilmesine olanak tanımaktadır. Anlatıldığı gibi bağıl hareketlere sahip olan, elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan olan aynı zamanda da elektrostatik alanlardan etkilenen malzemeler, dielektrik malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Dielektrik malzemeler, sahip oldukları yalıtkan özelliklerinin yanında, yüksek dielektrik sabiti değerlerinden dolayı da dikkat çekmektedir [11], [17], [18]. Birbirlerine göre zıt işaretlere sahip olan ve eşit iki nokta yükünün belirli bir mesafe uzaklıkta bulunmasıyla oluşan sisteme dipol adı verilmektedir. Kutuplama işlemi ise, dipollerin bir elektrik alana maruz bırakılması sonucunda dipollerin elektrik alanına paralel bir şekilde yönlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Belirli bir hacimdeki dielektrik malzeme, elektrik alan altındayken malzemede yükler birikmektedir, biriken bu yüklerin yalnızca yüzeyde bulundukları için ölçümler gerçekleştirilebilmektedir [19].

2.1.1 Dielektrik Sabiti (K)

Bir malzemenin elektrik yükü depolayabilme özelliği kapasitans şeklinde tanımlanmaktadır. Dielektrik sabiti, dielektrik malzemelerin bir elektrik alan altında yük depolayabilme özelliklerinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Dielektrik sabiti, plakalar arasındaki bir malzeme ya da vakumun yük depolayabilme yeteneğinin bir ölçüsü olarak bilinmektedir. Dielektrik sabitinin matematiksel eşitliği, belirli bir gerilime maruz bırakılan elektrotlama işlemleri gerçekleştirilmiş levhalar arasında bulunan malzemenin depolayabildiği yükün, levhalar arasındaki vakumun depoladığı yüke oranı olarak bir temele dayanmaktadır. Bu eşitlik Denklem 2.1'de verilmiştir [14], [20].

$$K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C.t}{\varepsilon_0.A} \tag{2.1}$$

K: Bağıl dielektrik katsayısı

ε_0: Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

ε: Malzeme geçirgenliği (F/m)

C: Kapasitans (F)

t: Elektrotlar arasındaki mesafe (m)

A: Elektrotların yüzey alanı (m^2)

Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, bir elektrik alana maruz kaldıklarında daha yüksek yük depolayabilme özelliklerine sahiptir. Yüksek dielektrik sabiti, daha yoğun elektrik alanlarının oluşmasını sağlayarak malzemede daha fazla yük depolama özelliğinin kazanmasını sağlamaktadır [20]. Başka bir deyişle, dielektrik sabiti yüksek olan malzemeler, iyi polarize olma kabiliyetine sahiptir denilebilir. Elektrik akımına karşı görülen direnç yüksekse, dielektrik sabitinin de yüksek olacağı söylenebilir [21].

Seramikler ve polimerlerin dielektrik sabiti değerleri genellikle 2 ile 10 arasındadır. Polietilen 2,3 dielektrik sabitine sahipken silika cam 3,8 dielektrik sabitine sahiptir. Bu malzemeler düşük yoğunluklara sahip olmaları ve yapılarında kovalent bağlar bulunması nedeniyle düşük dielektrik sabitlerine sahiptir. Sodyum klorür (NaCl) ve alümina (Al_2O_3) gibi iyonik yapıdaki malzemelerde dielektrik sabiti değerleri 6 ile 10 arasında değişiklik göstermektedir. Buna karşın, baryum titanatın ($BaTiO_3$) sahip olduğu dielektrik katsayısı değerinin yaklaşık olarak 1000 olduğu bilinmektedir. Dielektrik katsayısının yüksek olmasının nedenleri arasında, ferroelektrik faz dönüşümleri ve dipollerin yönelimini kapsayan özel polarizasyon mekanizmaları sayılabilir [22].

2.1.2 Dielektrik Kayıp Faktörü (tanδ)

Dielektrik kayıp faktörü, bir malzemenin alternatif akıma maruz bırakıldığında mekanik enerji ile elektrik enerjisi dönüşümlerinde meydana gelen kayıpları tanımlayan bir terimdir. Malzeme alternatif akım altında çalışmaktaysa, güçlü bir elektriksel sızıntıdan ve dielektrik absorpsiyonla ilişkili olarak dielektrik malzemede depolanan yük nedeniyle, gerçek ve gerçek dışı bileşenlerden meydana gelmektedir. Bir dielektrik malzemede depolanan yük, gerçek ve gerçek dışı bölge bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu bağlamda, dielektrik kayıp faktörü gerçek bileşenlerin sanal bileşenlere oranı olarak ifade edilebilmektedir. Malzemenin sahip olduğu enerji depolayabilme özellikleri ve dönüşüm yetenekleriyle doğrudan ilgili bir terimdir. Bir dielektrik malzemenin dielektrik kayıp faktörü genellikle yüzde cinsinden ifade edilmektedir [20].

Dielektrik kayıp faktörünün yüksek bir değerde oluşu, iletimin gerçekleştirildiğinin ve malzeme üzerinden bir akım geçtiğinin göstergesidir. Ancak bu durum malzemenin verimliliğini sınırlamakla birlikte malzemenin kutuplanabilirlik

özelliklerini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum yüksek güç uygulamalarında aşırı ısınma görülmesine neden olduğundan genel olarak yüksek dielektrik kayıp faktörü istenmeyen bir durumdur. Elektronik uygulamalarda dielektrik kayıp faktörünün düşük olması tercih edilmektedir. Bunun nedeni de enerji kayıplarının en düşük oranda tutulması sonucunda sistemin verimliliğinin arttırılması esasına dayanmaktadır [20], [23].

2.1.3 Kapasitans

Dielektrik sabit ile polarizasyon arasındaki ilişki, birbirlerine paralel olarak konumlandırılmış aralarında d mesafesi ve A alanına sahip olan iki plakaya voltaj uygulaması gerçekleştirildiğinde, plakaların artı ve eksi yük ile yüklenme ve bunun sonucunda plakalar üzerinde oluşturulan güç kaldırıldığı durumda bile kalıcı şekilde yük depolayabilme yeteneği kazanabilmektedir [21].

Vakum altında gerçekleştirilen bu deney kapsamında, plakalar arasındaki dielektrik malzeme üzerine farklı voltajların uygulanmasıyla deneyin tekrarlanması durumunda depolanan yük ile uygulanan voltaj arasında lineer bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir. Bahsedilen bu durum Denklem 2.2'de ifade edilmektedir [14].

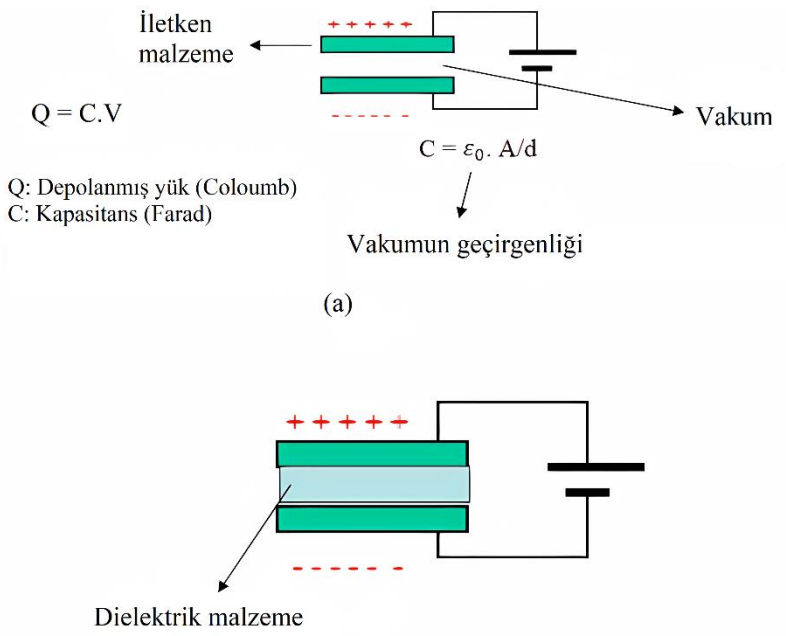
$$Q = C.V \tag{2.2}$$

Q: Depolanan yük (C)

C: Vakumdaki paralel plakaların kapasitans değerleri (F)

V: Uygulanan voltaj (V)

Şekil 2.1'de dielektrik sabiti ile polarizasyon arasındaki ilişki açıklanmaktadır. Şekil 2.1.a'da, vakum ortamında bulunan paralel iki metal levhanın deney düzeneği verilmiştir. Oluşturulan deney düzeneği, voltaj kaynağına bağlandığında kapalı akım sistemi geçici olarak elektrik akımının yükselip ardından hızlı bir şekilde sıfıra düşmesine neden olmaktadır. Belirtilen plakaların arasına bir dielektrik malzemenin yerleştirilmesi sonucunda Şekil 2.1.b'de görülen düzenek oluşturulmuştur. Deneyin bu şartlarda tekrarlanması sonucunda, akım dış devreden geçmekte ve plakalarda depolanmakta ve depolanan yük zamanla artış göstermektedir [14].



Şekil 2.1 (a) Vakum ortamında birbirlerine paralel olarak yerleştirilmiş, alanı A ve plakalar arasındaki mesafenin d olduğu bilinen iki plakanın voltaj kaynağına bağlanması ile devre oluşturulması, (b) Paralel yerleştirilmiş plakaların arasına dielektrik malzemenin yerleştirilmesiyle birlikte bir devre oluşturulması [14]

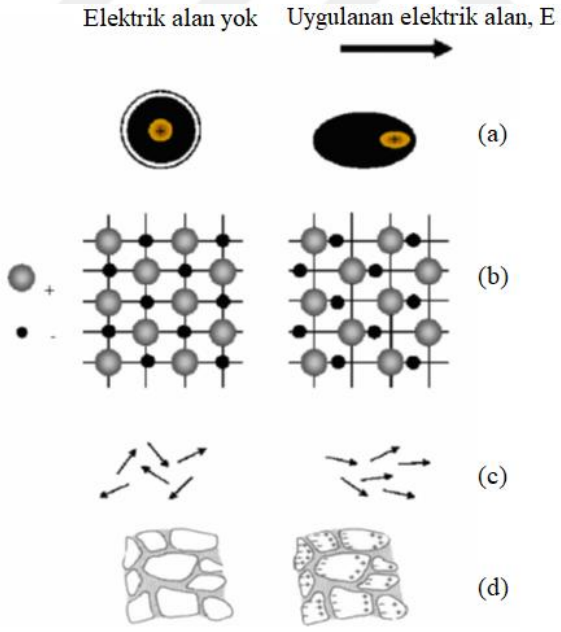
2.1.4 Curie Sıcaklığı

Ferroelektrik malzemelerin bir geçiş sıcaklığı mevcuttur ve bu sıcaklığa "Curie noktası" ya da "Curie sıcaklığı" adı verilmektedir. Bu noktanın altındaki sıcaklıklarda kristaller ferroelektrik özellik göstermekteyken bu sıcaklığın üzerinde göstermezler. Curie noktasından itibaren sıcaklıkta meydana gelen azalmalar sonucunda paraelektrik yani ferroelektrik olmayan fazdan ferroelektrik faza geçiş meydana gelmektedir [24].

2.1.5 Polarizasyon Mekanizmaları

Bir dielektrik malzemede, elektronik, iyonik, dipolar ve uzay yükleri olmak üzere dört adet polarizasyon mekanizması mevcuttur [11]. Elektronik polarizasyon mekanizması, bir atoma elektrik alan uygulanmasının sonucunda elektronların protonlara göre yer değiştirmesi temeline dayanmaktadır. Bunun sonucunda atom, geçici indüklenmiş dipol gibi davranış gösterme eğiliminde olacaktır. Bu etki tüm malzemelerde oluşmaktadır ancak meydana gelen yer değiştirme oldukça küçük bir değerdir (~10^{-13} m). İyonik polarizasyon mekanizması ise yalnızca iyonik bağlı seramiklerde görülmektedir. Anyon kafesinin uygulanan elektrik alanın zıt

yönünde hareket etmesi ve katyon kafesinin ise uygulanan elektrik alana paralel yönde hareket etmesi temeline dayanan bu polarizasyon mekanizmasında kristal yapıda elastik deformasyon meydana gelmesi sonucunda geçici olarak indüklenmiş dipoller, polarizasyonun meydana gelmesini sağlarlar. Dipolar polarizasyon mekanizması ise malzeme içerisinde kalıcı durumdaki bir dipol momentin varlığı sonucunda oluşur. Bir elektrik alanın uygulanması sonucunda kalıcı dipol momenti, uygulanan bu alanın yönüne paralel olarak yön değiştirmektedir. Uzay yükü polarizasyonunda ise elektron ya da katyon taşınımı daha uzun mesafelerde görülmektedir. Yapıda mevcut hatalar (safsızlıklar, tane sınırları ve faz sınırları) uzay yükü polarizasyonun görülmesinde bir temel olarak kabul edilebilir. Malzeme bir elektrik alan içerisinde konumlandırıldığında yüzeyde mevcut yüklerin hareket etmesini esas alır [11], [21], [25]. Yapıda bu polarizasyon mekanizmalarından biri, birkaçı ya da tamamı görülebilir. Malzemenin polarizasyonu mevcut mekanizmalardan gelen polarizasyonların toplamı kadar kabul edilmektedir [11], [22]. Şekil 2.2'de dielektrik malzemede görülen polarizasyon mekanizmaları şematik olarak verilmiştir [21].



Şekil 2.2 (a) Elektronik, (b) iyonik, (c) dipolar ve (d) uzay yükü polarizasyon mekanizmalarının şematik gösterimi [21]

2.2 Piezoelektrik Özellikler

"Piezo" kelimesi, mekanik kuvvet ya da baskı anlamına gelen Yunanca kökenli bir kelimedir. Piezoelektriklik, ilk olarak 1880 yılında Jackques-Pierre Curie kardeşler

tarafından, uygulanmış bir mekanik kuvvete karşılık elektriksel bir potansiyeli oluşturan kuvars, turmalin ve sfalerit gibi malzemelerin bulunmasıyla birlikte keşfedilmiş bir terimdir [26].

Bir malzemenin piezoelektrik özelliğini sergileyebilmesi amacıyla, malzemenin birim hücre yapısında bir merkezi simetri özelliğinin bulunmaması gerekmektedir. Tüm ferroelektrik malzemeler kristal kafeslerindeki kutuplu yapıları sayesinde piezoelektrik özellik göstermektedirler [27]. Neumann prensibine göre, bir kristalin sahip olduğu herhangi bir özelliğinin simetrisi, kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek zorundadır [22].

Piezoelektrik etki, kristalin malzemelerin mekanik gerilim uygulanmasıyla birlikte elektrik alan oluşturması ve elektrik alana maruz bırakıldığında mekanik bozunmaya uğraması olarak tanımlanmaktadır [28].

Malzemeye mekanik gerilim uygulanması sonucunda polarize olma davranışı düz piezoelektrik etki olarak tanımlanırken, malzeme elektrik alana maruz bırakıldığında mekanik olarak deformasyona uğraması ters piezoelektrik etki olarak tanımlanmaktadır. Düz piezoelektrik etkinin eşitliği Denklem 2.3'te verilmiş olup ters piezoelektrik etkinin eşitliği ise Denklem 2.4'te verilmiştir [29].

Düz piezoelektrik etki,

$$P_i = d_{ijk}.\sigma_{jk} \tag{2.3}$$

Ters piezoelektrik etki,

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij}.E_k \tag{2.4}$$

P_i: Uygulanan gerilime karşı i yönünde meydana gelen polarizasyon (C/m^2)

d_{ijk}/d_{kij}: Piezoelektrik katsayısı (C/N)

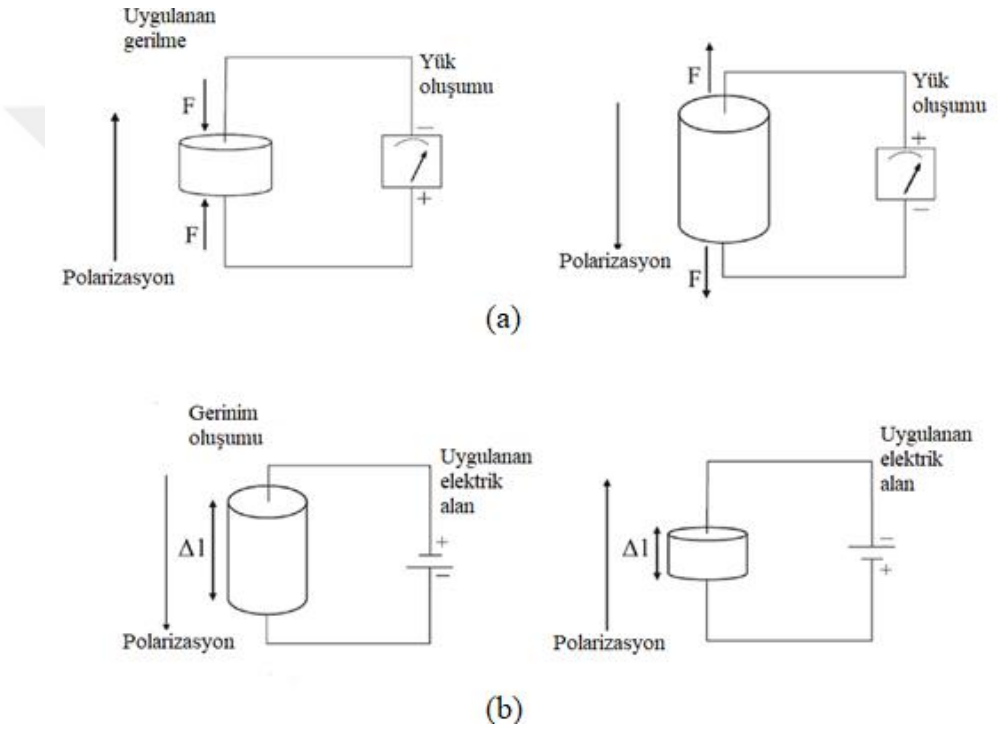
σ_{jk}: Gerilim (N/m^2)

ε_{ij}: Deformasyon tensörünün bileşenleri (m/m)

E_k: Elektrik alan (V/m)

Şekil 2.3'te kutuplama işlemi gerçekleştirilmiş bir piezoelektrik silindirik yapıya uygulanmakta olan düz piezoelektrik etki ve ters piezoelektrik etki şematik olarak

verilmiştir. Yapıya mekanik gerilim uygulandığında elektrotlar arasında bir akım geçişi meydana gelmektedir. Silindirik yapıya bir basma veya çekme işlemi uygulanması sonucunda yük açığa çıkmaktadır. Bu malzeme bir elektrik alana maruz bırakıldığında malzemede bir şekil değişimi görülmesi kaçınılmaz olacaktır. Yapının maruz bırakıldığı elektrik alanın yönü, malzemenin polarizasyonu ile aynı yönde ise malzeme kısalacaktır. Elektrik alanın yönü, malzemenin polarizasyon yönü ile ters yönde ise malzemede uzama meydana gelecektir. Malzeme üzerine alternatif akım uygulaması gerçekleştirildiğinde ise, silindirik yapı belirli zaman aralıklarında periyodik olarak uzama ve kısalma davranışı gösterecektir [30].

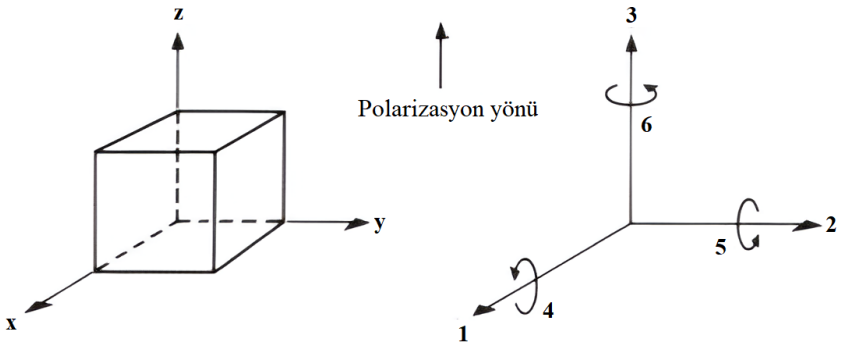


Şekil 2.3 (a) Düz piezoelektrik etki ve (b) ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi [31]

Piezoelektrik özellik, yöne bağlı olarak değişiklik gösteren yani anizotropik bir özelliktir. Uygulanan mekanik kuvvet veya elektrostatik alanla bağlantılı olarak fiziksel sabitleri bulunur. Bu sabitler, iki alt indisle gösterilmektedir ve malzemenin sahip olduğu fiziksel özelliklerinin bir kanıtı niteliğindedir. Şekil 2.4'te bir piezoelektrik yapı üzerine etki eden kuvvet yönleri ve polarizasyon gösterilmiştir. Şekil üzerinde 4, 5 ve 6 ile gösterilen kısımlar kayma düzlemlerini göstermektedir [32].

Bir piezoelektrik yapılı seramik ele alınırsa, elektromekanik özellikleri belirten sabitler, piezoelektrik yük katsayısı (d_{31} ve d_{33}), piezoelektrik gerilim katsayısı (g_{31} ve g_{33}), piezoelektrik bağlaşma faktörü (k_{31}, k_{33}, k_p, k_t) olarak sıralanabilir [23].

Piezoelektrik yük katsayısını ifade eden d_{33}, 3 yönünde uygulanmış birim elektrik alanın, 3 doğrultusunda meydana getirdiği gerilmeyi ifade etmektedir. Başka bir deyişle, 3 doğrultusunda uygulanmış birim kuvvete karşılık 3 yönünde oluşan kutuplanma davranışını açıklamaktadır. d_{31} ise, 1 doğrultusunda yani kutuplama yönüne dik olarak uygulanan birim mekanik gerilmenin 3 doğrultusunda oluşturduğu elektriksel yönlenmeyi ifade etmektedir [23], [32].

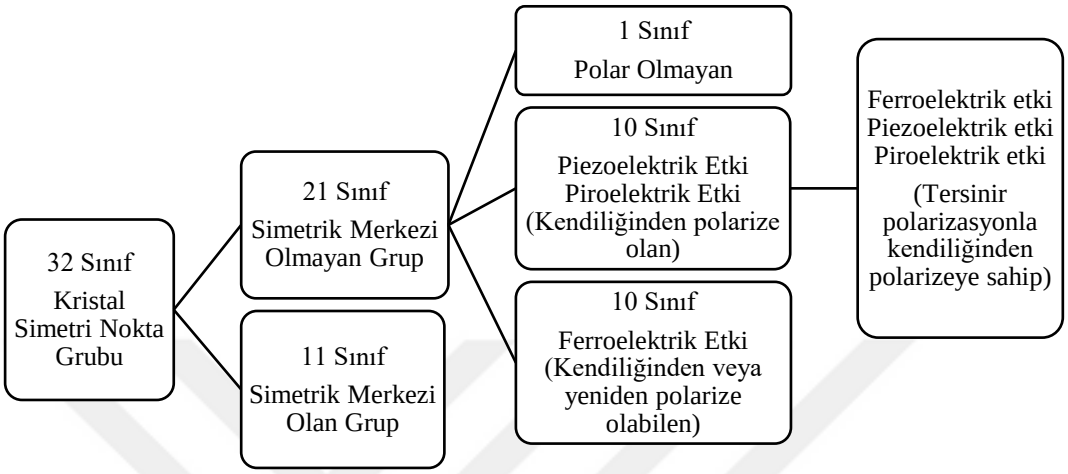


Şekil 2.4 Kutuplama işlemi gerçekleştirilmiş bir piezoelektrik yapının eksen yönlerinin gösterilmesi [33]

Bir malzemenin piezoelektrik özelliği sergileyebilmesi birim hücre yapısında simetri merkezinin bulunmamasıyla mümkün hale gelmektedir. Yapıda simetri merkezinin olmaması, malzemenin kristal yapısı içerisinde polarizasyonun ortaya çıkmasına izin verilmesine ve piezoelektrik etkinin oluşmasına olanak sağlayan bir etkendir. Tüm ferroelektrik malzemelerin kristal kafeslerindeki kutuplu yapıları sayesinde piezoelektrik özellik sergilediklerinden bahsedilmişti. Burada bahsedilen kutuplu yapı, malzeme içerisinde pozitif ve negatif yüklerin bulunduğu bir düzeni tanımlamaktadır. Neumann prensibine göre, kristalin iç yapısının simetrisi, özelliklerinin simetrisini yansıtmaktadır. Kristalin mevcut fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermektedir [22], [27].

Tüm kristaller 32 nokta grubuna ayrılabilirler. Nokta grupları, kristal yapıda simetriye sahip noktaların matematiksel halde gruplandırılması olarak bilinmektedirler. Bir kristalin simetrisi kristal yapı içerisindeki simetri elemanlarının kombinasyonlarının bilinmesiyle ifade edilebilmektedir. Simetri elemanları, kristal yapı içerisindeki düzlem ve eksenlerden meydana gelmektedir.

Malzemelerin piezoelektriklik özelliğe sahip olabilmesi, kristal yapıda mevcut simetri elemanları ve nokta gruplarının simetrisinin bu özelliği desteklemesiyle mümkün hale gelebilir [22], [27]. Şekil 2.5'te piezoelektrik etkiye sahip sınıfları gösteren kristallerin sınıflandırılması verilmiştir [30].

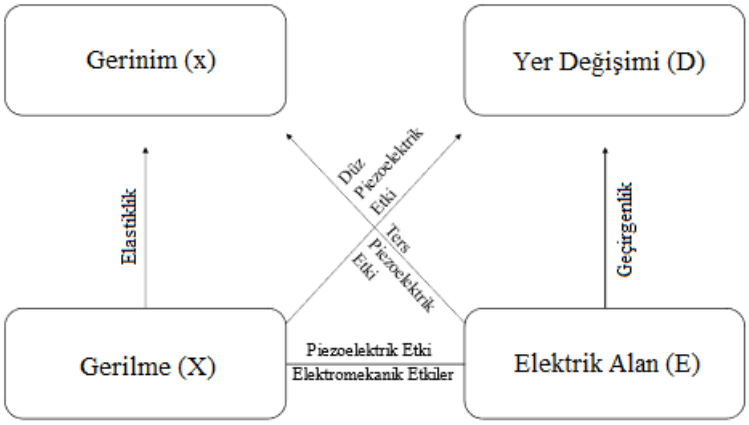


Şekil 2.5 Piezoelektrik etkiye sahip sınıfları gösteren kristallerin sınıflandırılması [30]

Latis nokta grup simetrilerine göre kristaller; kübik, tetragonal, monoklinik, ortorombik, rombohedral, hekzagonal, triklinik olmak üzere yedi kristal sistemde sınıflandırılmaktadır. Latis simetrilerine bağlı olarak ise 32 alt grupta incelenirler. Bu gruplar içerisinde 11 tanesi simetri merkezine sahiptir ve piezoelektriklik içermemektedir. Kalan 21 tane alt grup, simetri içermemektedir ve piezoelektrik özellik içerirler. Kübik 432 grubunun piezoelektrik yükleri <111> polar eksenleri boyunca geliştiğinden ve birbirlerini yok ettiğinden piezoelektriklik içermemektedir. 20 piezoelektrik kristal sınıfının içlerinden 10 sınıf, rastgele polarizasyonla özel polar eksenlerine sahiptir. Sıcaklık bağımlıdır ve sıcaklığın değişmesiyle malzeme yüzeylerine gelen ve giden yüklerin akışının gözlemlenmesiyle tespit edilmektedir. Burada bahsedilen olay piroelektrik etki olarak tanımlanmaktadır. Yapıya uygulanan elektrik alanın ve polarizasyonun ters çevrilmesi sonucunda malzeme ferroelektrik olarak tanımlanabilir [34].

Malzemenin simetri nokta grubuna sahip olup olmadığı, malzemenin potansiyel olarak piezoelektrik malzeme olup olmadığı hakkında bilgi edinmemizi sağlasa da sahip olduğu piezoelektrik büyüklük hakkında bir bilgi sağlamamaktadır. Piezoelektrik teriminin daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi amacıyla, Şekil 2.5'te

verilen piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 2.6'da verilen Heckmann diyagramının incelenmesi faydalı olacaktır [22], [35].



Şekil 2.6 Piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi gösteren Heckmann diyagramı [35]

2.2.1 Elektromanyetik Bağlaşma Katsayısı (k)

Bir piezoelektrik malzeme, elektriksel ya da mekanik güç altında tutulabilir. Elektromekanik bağlaşma katsayısı, uygulanan mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü veya uygulanan elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümünü ifade eder. Bu dönüşüm sonrasında artan enerji de elastik veya dielektrik şeklinde depolanmış veya kullanılmış olan enerjidir. Elektromekanik bağlaşma katsayısı, piezoelektrik malzemenin elektromekanik açıdan verimliliğini ifade eden bir terimdir [20].

Elektromekanik bağlaşma katsayısını gösteren eşitlik, Denklem 2.5 ve Denklem 2.6'da verilmiştir.

$$k=\sqrt{\frac{\text{Üretilen mekanik enerji}}{\text{Sağlanan elektrik enerjisi}}} \tag{2.5}$$

$$k=\sqrt{\frac{\text{Üretilen elektrik enerjisi}}{\text{Sağlanan mekanik enerji}}} \tag{2.6}$$

Şekil 2.4'te kutuplanmış bir piezoelektrik malzemenin eksen yönleri gösterilmiştir. Piezoelektrik malzemenin kutuplanma yönüne paralel bir doğrultuda uygulanan elektrik alanın, 1 ve 2 yönünde radyal titreşimlere neden olan mekanik etkisi,

düzlemsel bağlaşma faktörü (k_p) olarak tanımlanmaktadır [23]. Düzlemsel bağlaşma faktörü eşitliği Denklem 2.7'de verilmiştir.

$$k_p = \sqrt{2.51 \cdot \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)^2} \tag{2.7}$$

k_p: Düzlemsel bağlaşma faktörü

f_a: Rezonans frekansı (Hz)

f_r: Antirezonans frekansı (Hz)

Elektromekanik bağlaşma faktörü değeri en yüksek 1 olabilir. Çok kristalli yapıdaki seramik malzemelerin çoğunda bu değer en çok 0,7 değeri civarındadır [23].

2.2.2 Mekanik Kalite Faktörü (Q_m)

Mekanik kalite faktörü, bir piezoelektrik malzemenin iç sürtünmelerinin tersi olarak tanımlanmaktadır. Denklem 2.8 ve Denklem 2.9'da verilen eşitliklerle ifade edilmektedir [20], [23].

$$Q_m = \frac{1}{\text{İç sürtünme}} \tag{2.8}$$

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2 \cdot \pi \cdot C \cdot Z_m \cdot f_r \cdot (f_a^2 - f_r^2)} \tag{2.9}$$

Q_m: Mekanik kalite faktörü

f_r: Rezonans frekansı (Hz)

f_a: Antirezonans frekansı (Hz)

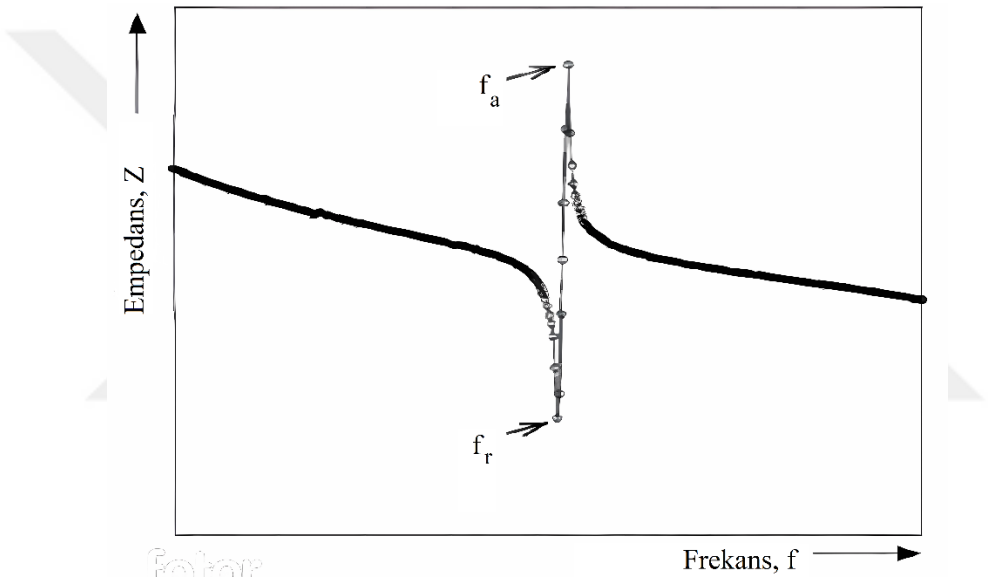
Z_m: Rezonans frekansına karşılık gelen empedans değeri (Ω)

C: Kapasitans (F)

Ferroelektrik kristallerin yapılarında, domain olarak tanımlanan aynı yönlerde yönlenmiş dipollerin oluşturduğu bölgeler mevcuttur. Ferroelektrik özellikte bir seramik, domain duvarları şeklinde bilinen arayüzeyler ile birbirlerinden ayrılmış birçok domainden meydana gelen bir yapıdır. Yapı içerisindeki domain duvarlarının hareket etmesi zorsa, yapı içerisinde görülen iç sürtünmeler fazla olacaktır. Domain duvarlarının hareket etmesi sonucunda, yapı içerisinde

karşılaşılan iç sürtünmeler, titreme davranışı gösteren bir piezoelektrik yapıda enerji kayıplarına neden olmaktadır. Bu bağlamda, domain duvarlarının yapmış olduğu bu hareketlilik, yapıdaki kayıpların düzeyini belirlemektedir. Bu bağlamda, mekanik kalite faktörü değerinin iç sürtünmeler ile doğru orantılı olmadığını söyleyebiliriz. Titreşim hareketleri bulunan uygulamalarda kullanılmakta olan piezoelektrik yapılı seramikler için mekanik kalite faktörü 100'ün üzerinde bir değerde olması istenmektedir [20].

Mekanik kalite faktörü değerini etkileyen başka bir etken ise, rezonans ve anti-rezonans frekanslarıdır. Şekil 2.7'da bir piezoelektrik malzeme için, rezonans frekansına karşılık gelen empedans değerleri gösterilmiştir [23].



Şekil 2.7 Piezoelektrik malzemenin rezonans frekansına karşılık gelen empedans değerleri [23]

Empedans terimini tanımlayacak olursak, alternatif akım altında görülen elektriksel direnç olarak tanımlayabiliriz. Şekilde empedansın geçtiği maksimum ve minimum noktalar belirtilmiştir. Bu belirtilen noktalar aynı zamanda rezonans ve anti-rezonansı tanımlamakla beraber, piklerin keskinliği mekanik kalite faktörünün değerini de etkilemektedir. Piklerin keskinleşmesi sonucunda mekanik kalite faktörü değerinde bir artış görülmektedir [23].

2.2.3 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d)

Elektrik alan altındaki malzemenin ürettiği gerilmeyi veya mekanik bir kuvvete karşı oluşan polarizasyonu belirten önemli bir parametre olan piezoelektrik yük

katsayısının eşitliği, Denklem 2.10'da verilmiştir. Piezoelektrik yük katsayısının yüksek oluşu, sürekli olarak hareket ve titreşim gerektiren cihazlarda oldukça önemli bir etkendir [20], [23].

$$d_{ij} = k_{ij} \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot K_i^T \cdot s_{ij}^E} \quad (2.10)$$

d_{ij}: Piezoelektrik yük katsayısı (C/N)

ε_0: Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

k_{ij}: Elektromekanik bağlaşma katsayısı

s_{ij}^E: Malzemedeki elastik uygunluk (m^2/N)

K_i^T: Bağıl dielektrik sabiti

2.3 Ferroelektrik Özellikler

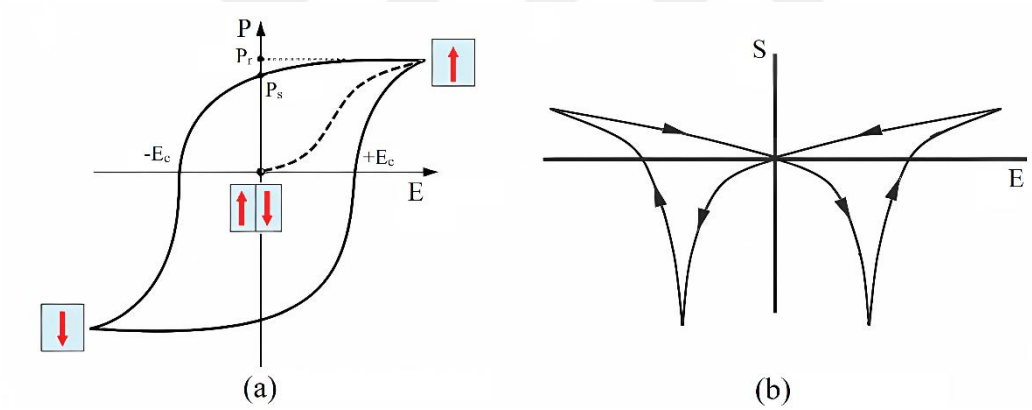
Ferroelektrik malzemeler, dielektrik geçirgenlik özelliğine sahip olan malzemelerin bir sınıfı olarak bilinmektedir. Bunun yanında, kristal yapıları içerisinde polar fazda kendiliğinden polarizasyon görülen kristalografik bir eksene yani polar eksene sahip olan bir malzeme grubu olarak da bilinmektedir [36]. Bu bilgiler ışığında, ferroelektrik malzemeler, elektrik alan uygulanması gereksinimi duymadan kendiliğinden polarizasyon vektörünün en az iki denge yönüne sahip olan polar malzemeler olarak tanımlanmaktadır [37], [38].

Ferroelektriklik olarak bilinen olgu, ilk Peter Debye tarafından, elektrik alan yokken dahi molekül sınıfları içerisinde kalıcı elektrik dipol momentlerin bulunması düşüncesiyle birlikte ortaya atılan bir hipoteze dayanmaktadır. O zamanlarda bilinen böyle bir malzemenin olmayışının sonucu olarak bu hipotez çok önemsenmemiştir. Ferroelektriklik hakkındaki ilk deneysel gözlem gerçekleştirilmiştir. 1921 yılında Joseph Valasek, ortorombik yapıdaki kristal yapılı beyaz bir kristal olan Rochelle tuzu ile çalışmalar gerçekleştirilirken karşılaşılmıştır ve aynı sene içerisinde Rochelle tuzunun ferroelektrik eğrisinin yayınlanmasıyla sonuçlanmış bir çalışmadır. Daha sonra bu malzemelere olan ilgide bir artış görülmüştür. Çalışmalar, denizaltılarının lokasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak kullanılan sonar sistemlerdeki mikanın yerine kullanılmak üzere yüksek

dielektrik sabitine sahip bir malzeme ararken ferroelektrik malzemelere karşı görülen ilginin artmasına neden olmuştur [39].

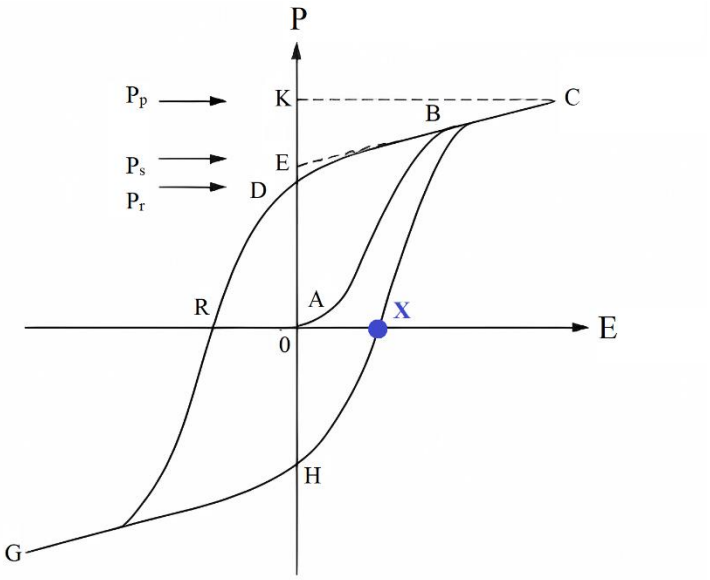
Kristallerin, kristalografik simetrilerine dayanarak 32 nokta grubunda sınıflandırıldığından bahsedilmişti. Simetri merkezi bulunmayan 21 nokta grubunun içerisinde, 10 tane grup kendiliğinden polarizasyon özelliğine sahip olan gruptur. Bu sınıf içerisinde kendiliğinden polarizasyon ve tersinir polarizasyona sahip alt grup mevcuttur. Bu alt grup ferroelektrik özellik göstermesiyle bilinmektedir [11], [28].

Ferroelektrik malzemelerin, elektrik alana maruz bırakıldıklarında gösterdikleri davranışları histerezis çevrimleri ile ifade edilmektedir. Polarizasyonun elektrik alana bağlı olarak değişimini kapsayan histerezis çevrimine P-E çevrimi adı verilirken gerinimin elektrik alana bağlı olarak değişimini gösteren çevrime ise S-E çevrimi adı verilmektedir [40], [41]. Şekil 2.8'de P-E çevrimi ve S-E çevrimi verilmiştir.



Şekil 2.8 (a) P-E çevrimi ve (b) S-E çevrimi [42]

Elektrik alanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olmayan polarizasyon değişimi davranışı olarak tanımlanan histerezis döngüsü, Şekil 2.9'da detaylı olarak incelenmiştir.

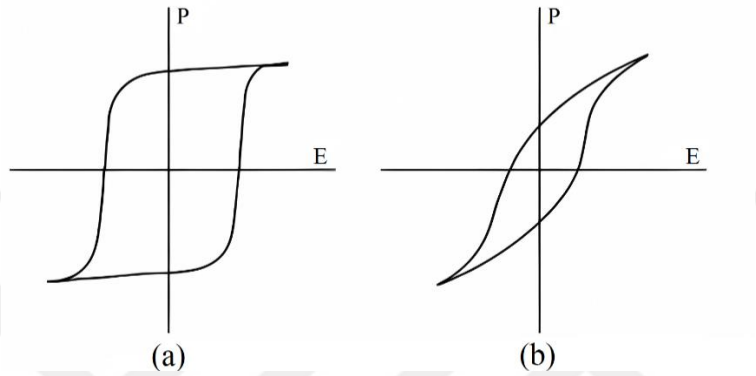


Şekil 2.9 Ferroelektrik malzemelerde histerezis eğrisi oluşumu [43]

Kutuplanmamış bir numune üzerine elektrik alan uygulanmasıyla birlikte, yapı içerisindeki kristallerdeki dipollerin yönlendirilmesine yetecek miktarda bir etki meydana gelir. Polarizasyon, uygulanan elektrik alan ile beraber lineer bir artış gösterir. Bu artış Şekil 2.9'da 0-A noktaları arasında görülmektedir. Artışta görülen lineerliğin yapı üzerine uygulanan elektrik alanın domainleri belirli bir şekilde oryante etmeye yetmemesinden dolayı olduğu bilinmektedir. Yapı üzerine uygulanan elektrik alanın belirli bir seviyeye ulaşmasının ardından dipollerin yönelimi de sabitlenmeye başlayacağından polarizasyonda azalan bir artış görülmeye başlanır. Şekil üzerinde A-B noktaları arasında görülen artıştır. Elektriksel alanın daha yüksek uygulanmasıyla birlikte polarizasyon doyum noktasına ulaşarak yapı içerisindeki tüm domainlerin aynı yönde oryante oluşu gerçekleşecektir. Bu aşama şekil üzerinde B-C noktaları arasında görülmektedir. Polarizasyonun doyum noktası eğri üzerinde C noktasına denk gelmektedir. Polarizasyonun doyum noktasına ulaşmasıyla elektriksel alan sıfıra doğru azaltılmaya başlanacaktır. Böylece polarizasyon da azalarak şekil üzerinde gösterilen C-B-D yolunu takip edecektir. C-B hizasından polarizasyon eksenine izdüşüm alınmasıyla E noktasının bulunduğu bölgede kendinden polarizasyon (P_s) değeri elde edilmektedir. Şekil üzerinde 0-D noktaları arasında kalan bölge, kalıntı polarizasyon bölgesi olarak adlandırılmaktadır ve P_r olarak ifade edilmiştir. Yapı üzerine uygulanan elektrik alan 0 seviyesine çekildiğinde, malzeme kalıcı polarizasyona sahip olur. Bu şekil üzerinde D noktasına karşılık gelmektedir.

Ardından elektrik alanın ters yönde doyum noktasına ulaşması durumunda histerezis döngüsü tamamlanır. Polarizasyonun sıfır olduğu elektrik alan değeri ise, zorlayıcı elektrik alan olarak adlandırılmaktadır ve şekil üzerinde X ile gösterilmiştir [21], [30], [43], [44].

Çok kristalli malzemelerde gelişigüzel domain yönlenmesinden dolayı ferroelektrik özelliklerin incelenmesi daha zordur. Şekil 2.10'da tek kristalli malzeme ve çok kristalli malzeme için histerezis eğrilerindeki değişim gösterilmiştir [28].



Şekil 2.10 (a) Tek kristal, (b) polikristal ferroelektrik malzemelerde histerezis eğrilerinde meydana gelen değişim [28]

Bazı tek kristal ferroelektrik malzemelerde geri dönüş oldukça düzgün bir şekilde meydana geldiğinden kare şeklinde bir histerezis eğrisi gözlemlenmektedir. Ancak çoğu yapıda ise Şekil 2.10.b'de görüldüğü gibi bir eğri görülmektedir. Bu yapı üzerindeki elektrik alanın kalkmasının ardından domain geri dönüşümlerinin daha yüksek oluşundan kaynaklanan bir durumdur [28].

Yapı içerisindeki yönlenme tamamen aynı doğrultuda elde edilene dek piezoelektriklikten bahsedilemez. Malzemenin paralel yüzeylerinin elektrotlama işleminin gerçekleştirilmesinin ardından kutuplama işleminin yapının yüksek bir elektrik alana maruz bırakılması sonucunda gerçekleştirilmesiyle seçilen kutup yönünde piezoelektrik hale getirilebilmektedir. Bu işlem Curie sıcaklığının altında gerçekleştirilmektedir ve histerezis döngüsünün yaklaşık dörtte birine denk gelen bir elektrik alanın yapı üzerine uygulanmasını içermektedir. Malzeme kalıcı polarizasyona ulaştığında kutuplama işlemi tamamlanmış olur [30].

Ferroelektriklik, dielektrik malzemeler için oldukça önemlidir. Dielektrik malzemeler, elektrik alana maruz bırakılarak kutuplandıklarında yaklaşık olarak 100 dielektrik sabiti değerine sahip olduğu bilinirken ferroelektrik özelliklere sahip

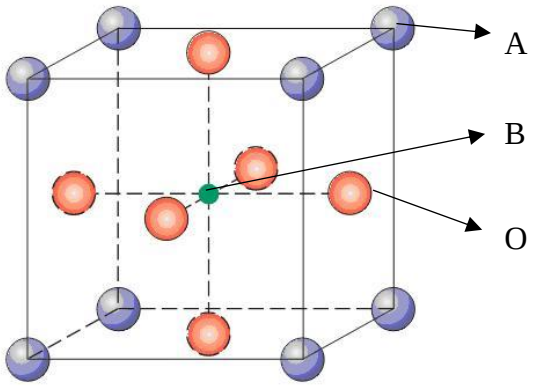
dielektrik malzemelerde dielektrik sabitinin değerinin yaklaşık 10^4 civarında olduğu bilinmektedir. Malzemeler Curie sıcaklıklarının üzerinde bir sıcaklığa getirildiklerinde ferroelektrik özelliğini kaybederek dielektrik özellik gösterirler. Bu sebeple Curie sıcaklığının altında ve bu sıcaklığa yakın sıcaklıklarda en yüksek dielektrik sabiti değeri elde edilmektedir [28].

Ferroelektrik malzemeler, temel olarak dört farklı seramik grubunda incelenmektedir. Bu yapılar kristal birim hücreleri baz alınarak ayrılmaktadır. Tungsten bronz, perovskit (ABO_3), piroklor ve bizmut tabakalı yapılar olarak sıralanabilir. Bu yapılar arasında oksijen oktahedrasına sahip perovskit yapı en yaygın olarak kullanılan yapı olarak bilinmektedir [26].

2.4 Perovskit Yapı

Perovskit yapı, ABO_3 birim formülüne sahip bir yapıdır. Şekil 2.11'de ABO_3 ideal kübik perovskit yapısı gösterilmiştir [21], [45].

Yapı içerisinde katyon tipleri mevcuttur. Yapı içerisinde daha büyük boyuta sahip olan ve A ile temsil edilen katyonlar köşelerde konumlanırken daha küçük yapıda olan B katyonu kübik yapının hacim merkezinde konumlanmıştır. Kırmızı renk ile gösterilen oksijen, mavi renk ile gösterilen A katyonu ile 12 koordinasyon sayısına sahipken yeşil renk ile gösterilen B katyonu 6 koordinasyon sayısına sahiptir [45].



Şekil 2.11 Kübik perovskit birim hücresi [21]

Yapı içerisinde yük dengesinin korunması amacıyla, birim formülde 3 adet O^{-2} anyonunun negatif yüklerinin toplamının dengelenmesi amacıyla A ve B katyonlarının valans yüklerinin +6'ya eşit olduğu katyon kombinasyonu oluşturulmalıdır. Bu şekilde veya daha çok iyonun kristalografik olarak eşdeğer bir

şekilde yerleştiği konumlarda karmaşık perovskit yapıların oluşmasını elverişli hale getirmektedir [11].

Kusursuz bir perovskit yapı için tolerans faktörü Denklem 2.11'de verilmiştir. Verilen eşitlik, A, B ve O yapılarının kusursuz küresellikte olduğunun kabul edilmesi durumunda geçerli olmaktadır. Perovskit yapı içerisinde A, B ve O ile temsil edilen katyonlar ve iyonların yarıçapları, Denklem 2.11'de R_A, R_B ve R_O olarak kullanılmaktadır [5], [45].

$$t = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2(R_B + R_0)}} = 1 \tag{2.11}$$

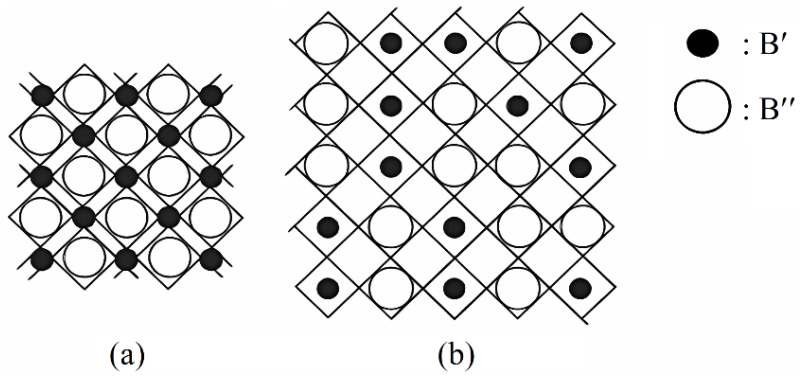
Eşitlikte elde edilen, tolerans faktörü 0,9 ile 1,1 aralığında bulunursa kararlı olarak kabul edilebilir. Ferroelektrik malzemelerde bu değer 1'in üzerindeyse genellikle yapı tetragonal olarak bozunma meydana gelirken 1'in altında bir değerdeyse rombohedral bozunma meydana gelmektedir [17], [37].

2.5 Relaksör Ferroelektrikler

Relaksör ferroelektrikler, çok yüksek dielektrik sabiti değerine sahip olmalarından ve normal ferroelektrik perovskit yapıdaki katı çözeltilere göre belirgin bir karakteristik sıcaklığa sahip olmamaları nedeniyle oldukça ilgi görmektedir [18]. İlk olarak 1958 yılında kurşun magnezyum niyobat [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-O_3; PMN] malzemesinde relaksör ferroelektrik özellikle karşılaşılmıştır. Relaksör ferroelektrik malzemelere $BaTiO_3$ ve $PbTiO_3$ örnek olarak verilebilir [46]. Relaksör ferroelektrik malzemeler seramik, ince film ve tek kristal yapılarında olmak üzere elektronik ve optik uygulamalarda, piroelektrik dedektör yapılarında, yüzey akustik dalga sistemlerinde, hafıza sistemlerinde ve aktüatör yapılarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Dielektrik relaksiyon terimi, relaksör malzemelerin adlandırılması esnasında da kullanılır. Frekansın geçirgenliğe bağımlılığı olarak ifade edilebilir ve relaksör malzemelerin önemli karakteristik özelliklerinden birisidir. Sisteme uygulanan frekansta bir artış meydana getirilirse, dielektrik sabitte bir düşüş meydana gelirken sıcaklıkta ise bir artış meydana gelecektir. Bunun yanı sıra belirli bir frekansta ölçülen dielektrik sabiti değeri ve dielektrik kayıp değerleri aynı sıcaklığa denk gelmeyecektir [46]. Relaksör ferroelektrik malzemelerde faz geçiş sıcaklıkları tam olarak görülmemektedir. Bu nedenle

mevcut özellikleri sıcaklıktan bağımsız olarak değerlendirilmektedir. Relaksör ferroelektrik malzemeler, kurşun bazlı karmaşık yapılı perovskit faz yapısına sahip olan malzemeler olarak bilinmekte ve $[(Pb)B'B'')O_3]$ formülü ile ifade edilmektedir. Formül içerisinde B′ olarak ifade edilen kısım, düşük valans değerlerine sahip katyonları (Mg^{2+}, Sn^{3+}, Zn^{2+}) ifade ederken, B′′ olarak ifade edilen kısım ise yüksek valans sayısına sahip olan katyonları (Nb^{5+}, Ta^{5+}) ifade etmektedir [5], [47].

Relaksör ferroelektrik yapıların yüksek dielektrik sabitine sahip olmalarının sebebi, Şekil 2.12'de gösterilen hareketli iyon modeline göre açıklanmaktadır. Dielektrik geçirgenliklerinin yüksek olmasının temel sebebi olarak, B konumunda farklı valans değerlerine ve boyutlarına sahip iki farklı iyonun yer alması söylenebilir. Şekil 2.12.a'da ise daha düzenli bir yapı mevcuttur ve bu nedenle iyonların hareketleri için daha küçük alanlar bulunmaktadır. Şekil 2.12.b'de iyonların düzensiz yerleştiği varsayılmaktadır ve küçük yapılı iyonların hareket edebilmeleri için oldukça geniş bir alan bulunmaktadır. Sonuç olarak Şekil 2.12'de $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapısına ait düzenli yapılar ve düzensiz yapılar gösterilmiştir.



Şekil 2.12 $A(B'_{1/2}, B''_{1/2})O_3$ perovskit kristal yapılarının (a) düzenli oryantasyon, (b) düzensiz oryantasyon modeli şematik gösterimi [48]

Bir perovskit yapı bir elektrik alana maruz bırakıldığında, yapı Şekil 2.12.a'daki gibi düzenliyse iyonun hareketi için az alan olduğundan, yer değiştirme hareketi için çevrelerinde bulunan oksijen çerçevesini bozmak zorunda kalmaktadırlar. Bu nedenle daha düşük geçirgenlik ve Curie-Weiss sabiti göstereceklerdir. Bunun yanı sıra, yapı Şekil 2.12.b'de görüldüğü gibi daha boşluklu ve düzensiz bir haldeyse yer değiştirme hareketi için daha fazla alana sahip olduklarından bir elektrik alan

uygulandığında, yapı içerisinde daha iyi yönlenme meydana gelmektedir. Yani yüksek geçirgenlik değerlerine ve Curie-Weiss sabitine sahip olacaklardır. Düzensiz yapı içerisinde mevcut iyonlar, genellikle daha yüksek valans değerlerine sahip iyonlar olarak bilinmektedir [49].

Birçok maddenin geniş bir sıcaklık aralığı seçilerek, alınganlıklarının ölçümlerini sistematik bir şekilde ilk ölçümleri Fransız fizikçi Pierre Curie tarafından gerçekleştirilerek rapor edilmiştir. Curie, kütlesel alınganlık χ_m değerinin diyamanyetik özellikteki malzemeler için sıcaklıktan bağımsız olduğunu ancak paramanyetik malzemeler için mutlak sıcaklık ile aralarında bir ters orantı bulunduğu çıkarımını yapmıştır. Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik bölgedeki bir ferromanyetik malzemenin manyetik duyarlılığı χ_m ile ifade edilmektedir. Denklem 2.12'de Curie yasası gösterilmiştir [50], [51], [52].

$$\chi_m = \frac{c}{T} \tag{2.12}$$

Daha sonra, Curie yasası olarak bilinen yasası olarak bilinen yasanın Curie-Weiss adında genel bir yasanın sadece özel hali olduğu gösterilmiştir. Denklem 2.13'te Curie Weiss yasası gösterilmiştir.

$$\chi_m = c/(T - \theta) \tag{2.13}$$

χ_m: Kütlesel alınganlık

c: Curie sabiti (K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

θ: Curie Weiss sıcaklığı (K)

Curie-Weiss sabiti ve çok çeşitli ferromanyetik maddelerin doygunluk mıknatıslanması için deneysel veriler, manyetik taşıyıcıların sayılarını bulmak amacıyla kullanılan bir sabit olarak bilinmektedir [53].

Sahip oldukları elektriksel özellikleri sayesinde, relaksör ferroelektrikler yüzey akustik dalga cihazları, kapasitörler, piezoelektrik aktüatörler gibi birçok alanda kullanılan oldukça önemli bir malzeme grubu olarak bilinmektedir. Tablo 2.1'de bazı ferroelektrik malzemelerin kimyasal formülleri, kısaltmaları ve yapıları verilmiştir [5].

Tablo 2.1 Bazı relaksör ferroelektrikler ve yapıları [5]

Kimyasal Formül	**Kısaltma**	**Yapı**	**Kristal Sistemi**
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$	PMN	Perovskit	Kübik
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PZN	Perovskit	Kübik
$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	PST	Perovskit	Kübik
$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	PSN	Perovskit	Kübik
$Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$	PFW	Perovskit	Kübik
$Pb_{1-x/4}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$	PLZT	Perovskit	Kübik
$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	SBN	Tungsten Bronz	Tetragonal
$Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	PBN	Tungsten Bronz	Tetragonal
$CdCr_2S_4$	CCS	Spinel	Kübik

Tablo 2.1'de de görüldüğü gibi, bilinen çoğu relaksör ferroelektrik malzeme, perovskit ABO_3 yapısının A alt örgüsünde ve B alt örgüsünde iki ya da daha fazla iyonun tamamen ya da kısmen düzensiz olduğu karmaşık perovskit yapısında bulunmaktadır. Perovskit yapının kübik geometri gösterdiği bilinmektedir [5].

Tablo 2.1'de yer alan kadmiyum krom sülfat bileşiği kübik spinel yapıdadır ve ferromanyetik ve relaksör ferroelektriklerin sahip oldukları özellikleri bir arada bulundurduğu bilinmektedir [5], [54].

Perovskit ve spinel yapı dışında tabloda bulunan bir diğer yapı grubu ise, tungsten bronz yapısıdır. Tungsten bronz yapılarını, perovskit tungsten bronz, tetragonal tungsten bronz, hekzagonal tungsten bronz olarak sıralayabiliriz. Ferroelektrik sistemlerde karşımıza çıkan tetragonal tungsten bronz yapıları, perovskit yapıdan sonra en çok bilinen yapıdır [55].

Tablo 2.1'de tungsten bronz yapıda olduğu belirtilen stronsiyum baryum titanat (SBN) bileşiği, geleneksel relaksör ferroelektrik malzeme olarak bilinmektedir [56]. Tungsten bronz yapıda olduğu görülen kurşun baryum titanat yapısı, ortorombik ve tetragonal faz arasında x=0,63'te morfotropik faz sınırına sahip bir tungsten bronz yapıda seramik sistemi olarak bilinmektedir [57], [58].

Tablo 2.2'de ikili ve üçlü relaksör malzemelerin Curie sıcaklığı, dielektrik sabiti, dielektrik yük katsayısı ve kayıp faktörü gibi özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir [59].

Tablo 2.2 İkili ve üçlü relaksör malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması [59]

Bileşim * Tek kristal ** Seramik	**Curie Sıcaklığı [T_c (°C)]**	**Dielektrik Sabiti [Ɛr]**	**Piezoelektrik Yük Katsayısı [d_{33} (pC/N)]**	**Dielektrik Kayıp Faktörü [tanδ]**
0,91PZN-0,09PT*	-	4600	2500	0,009
0,92PZN-0,08PT*	-	5000	2500	0,01
0,7PMN-0,3PT*	141	6000	1500-2500	0,005
PSN-PT*	206	960	-	0,05
0,66PIN-0,34PT*	269	3000	2000	0,012
PMN-0,29PT**	-	4500	650	-
Sr katkılı PMN-PT**	210	4000	630	-
PIN-PMN-PT*	160	-	1380	-
0,35PIN-0,40PZN-0,25PT**	245	3300	589	-
0,29PSN-0,33PMN-0,38PT**	207	3800	680	-
Sm katkılı 0,15PSN-0,50PMN-0,35PT	167	4928	682	0,125

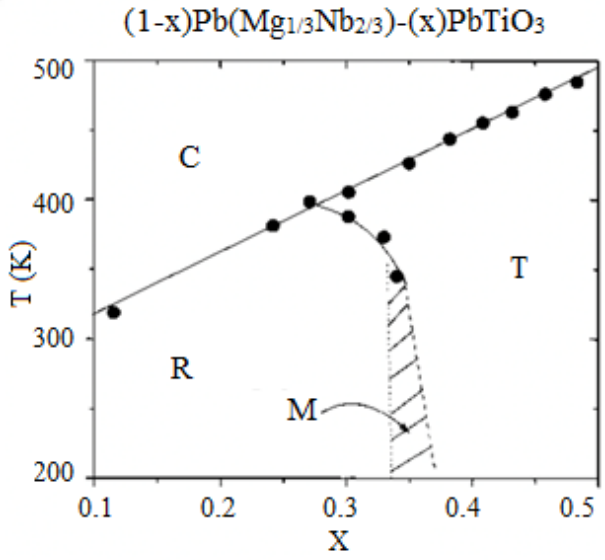
Kristal yapıdaki malzemelerin seramiklere göre üstün dielektrik ve piezoelektrik özellikler gösterdiği görülmüştür. Ancak seramikler, tek kristallere kıyasla daha düşük maliyetli oluşu ve üretiminin daha kolay gerçekleştirilebilmesi nedeniyle ticari olarak daha sık kullanılmaktadır [59].

2.6 (1-x)PMN-(x)PT Katı Çözelti Sistemi

1950'lerin sonlarında kurşun bazlı relaksör ferroelektrik malzemelerin sahip oldukları üstün piezoelektrik ve dielektrik özellikleri keşfedilmiştir. Bu yıllardan sonra çalışmalarda bir artış meydana gelmiştir ve PMN-PT sistemi ikili bir sistem olarak karşımıza çıkmıştır. Perovskit yapıdaki PMN, geniş yapıda ve dağınıktır. Bunun yanı sıra, relaksör ferroelektrik özellikler sergilemektedir. Bu özellikler, frekansın dielektrik davranışlara bağımlılığı olarak da tanımlanabilmektedir. PT yapısı ise, keskin ve normal ferroelektrik davranış gösteren bir yapıdır. Yani dielektrik davranışlarından bağımsız olarak frekans özellikleri sergilemektedir [60]. PMN relaksör yapısına PT ferroelektrik yapının eklenmesi sonucunda yapının dielektrik özelliklerinde bir artış meydana getirilebilir. Bunun yanında PMN yapısının Curie sıcaklığı -10°C iken PT kristal yapısının ise Curie sıcaklığı 490°C'dir. Yapı içerisindeki PT konsantrasyonunun arttırılmasıyla birlikte, yapının Curie sıcaklığında bir artışa neden olunabileceği açıktır [18].

Kurşun magnezyum niyobat seramikleri [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] (PMN) ve PMN-$PbTiO_3$ (PMN–PT) katı çözeltileri, üstün dielektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip yapılardır. Bunun yanı sıra PMN-PT yapısının sahip olduğu elektromekanik özellikleri, aktüatör ve biyosensör gibi uygulamalarda kullanım alanı sağlamıştır [6].

Şekil 2.13'te PMN-PT katı çözelti sisteminin faz diyagramı mevcuttur. Diyagramda monoklinik faz M ile, rombohedral faz R ile, kübik faz C ile ve tetragonal faz T ile ifade edilmektedir. Şekil 2.13'te görüldüğü gibi, (1-x)PMN-xPT ikili katı çözeltisi oda sıcaklığında yaklaşık olarak x'in %30 ile %35 arasındaki değerlerinde rombohedral ve tetragonal fazları birbirinden ayıran morfotropik faz sınırını (MFS) meydana getirmektedir. Morfotropik faz sınırına en yakın bölgelerde bulunan yapılar, optimum dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler sergilemektedir. Başka bir deyişle, relaksör ferroelektrik malzemelerde morfotropik faz sınırına yakın bölgelerde domainlerin yeniden polarizasyonuna izin verilir ve böylece yapı daha üstün dielektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip olur [47], [61], [62].



Şekil 2.13 PMN-PT katı çözeltisi sisteminin faz diyagramı [61]

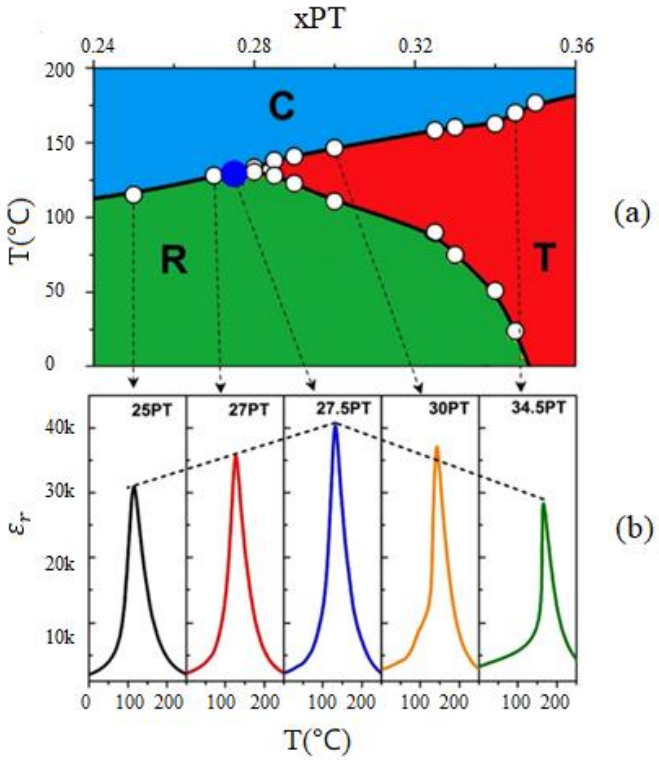
Tablo 2.3'te morfotropik faz sınırı bölgesinin yakınında bulunan yapıların optimum özellikler sergilediği gösterilmiştir [47].

Tablo 2.3 (1-x)PMN-xPT ikili katı çözelti sistemlerinin yapısal ve elektromekanik özellikleri [47]

Bileşim	**Yapı (%)**		**Dielektrik Sabiti [K]**	**Piezoelektrik Yük Katsayısı [d_{33} (pC/N)]**
	Rombohedral	**Tetragonal**		
0,80PMN-0,20PT	100	0	2464	230
0,76PMN-0,24PT	100	0	2562	240
0,74PMN-0,26PT	100	0	2459	240
0,72PMN-0,28PT	69	31	2339	320
0,70PMN-0,30PT	63	37	2950	450
0,69PMN-0,31PT	60	40	3661	570
0,68PMN-0,32PT	57	43	3738	590
0,67PMN-0,33PT	55	45	3717	640
0,66PMN-0,34PT	49	51	4360	670
0,665PMN-0,345PT	49	51	5419	720
0,65PMN-0,35PT	48	52	5229	700
0,645PMN-0,355PT	46	54	5128	650
0,64PMN-0,36PT	40	60	4684	585
0,62PMN-0,38PT	35	65	3525	465
0,60PMN-0,40PT	28	72	2692	370
0,55PMN-0,45PT	6	94	1556	240
0,50PMN-0,50PT	7	93	1085	160
0,45PMN-0,55PT	5	95	846	80
0,40PMN-0,60PT	2	98	681	50
0,35PMN-0,65PT	0	100	584	<50
0,30PMN-0,70PT	0	100	529	<50

Tablo 2.3'te görüldüğü üzere, iki fazın da yapı içerisinde birlikte bulunduğu koşullarda, daha yüksek dielektrik sabiti değeri ve daha yüksek piezoelektrik yük katsayısı sergilemektedir [36]. Bu çıkarım ile optimum değerlerin; 0,655PMN-0,345PT bileşimine ait değerler olduğu görülmüştür.

Şekil 2.14'te (1-x)PMN-xPT sisteminin faz diyagramı ve 1 kHz'de kutuplanmış seramikler için dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı verilmiştir [63].



Şekil 2.14 (1-x)PMN-xPT sisteminin (a) faz diyagramı, (b) 1 kHz'de kutuplanmamış seramikler için dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı [63]

Şekil 2.14.a'da dielektrik geçirgenlik ve sıcaklık eğrilerinin kullanılmasıyla birlikte, yapı içerisinde mevcut fazların gösterdikleri özelliklere bağlı olarak kutuplanan ya da kutuplanmayan numunelerin gösterdikleri dielektrik özelliklere uygun olarak oluşturulan bir faz diyagramı mevcuttur. 1 kHz değerinde maksimum dielektrik geçirgenliğine denk gelen sıcaklık değeri, faz geçiş sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Faz diyagramı üzerinde gösterilen, kübik, rombohedral ve tetragonal bölgelerin kesişim bölgesi, kritik bir nokta olarak diyagram üzerinde gösterilmiştir. Faz diyagramı üzerinde bu nokta, PMN-27,5PT bileşimine denk gelmektedir. Şekil 2.14.b'de 1 kHz değerinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda kutuplama işlemi gerçekleştirilmemiş (1-x)PMN-xPT bileşiminin, oda sıcaklığında bu üçlü faz bölgelerinin kesiştiği kritik noktada dielektrik geçirgenlik değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Böylece dielektrik geçirgenlik ile sıcaklık ilişkisi irdelenmiştir. Curie sıcaklığındaki geçirgenlikte, bu kritik noktadan itibaren iki yöne doğru gidildikçe kademeli olarak bir düşüş görülmektedir [63].

2.7 Kalın Film Teknolojileri

Kaplamaların tekrarlanabilirliği açısından sıklıkla kullanılan kalın film biriktirme teknikleri, bir macunun bir altlık malzeme üzerine, istenen boyut ve kalınlıkta kaplanması esasına dayanan bir üretim yöntemi olarak tanımlanabilir [64].

Farklı uygulamalarda kullanılmak üzere farklı kalınlıklara sahip piezoelektrik üretimleri gerçekleştirilmektedir [1]. Örnek verilmesi gerekirse, kalınlıkları 10 µm ile 100 µm arasındaki piezoelektrik kalın filmler, mikro pompalar, mikro aktüatörler, sensörler ve MEMS (mikro elektro-mekanik sistemler) uygulamalarında kullanılmaktadır [65].

Piezoelektrik kalın filmler; bir alt tabaka, bir alt elektrot, bir seramik film ve bir üst elektrottan oluşmakta olan düzlemsel yapılar olarak tanımlanan yapılardır [66]. Piezoelektrik kalın filmler, hacimsel (bulk) malzemelerin sahip oldukları avantajların yanında ince filmlerin sahip oldukları avantajları bünyesinde barındırır. Piezoelektrik kalın filmleri kullanarak oluşturulan cihazlar, düşük voltaj ve yüksek frekansta çalışmalarının yanında üstün elektriksel özelliklere de sahip olduklarından sıklıkla kullanılmaktadır [67].

Kalın film yapılarının işlenmesi, öncelikle uygun bir altlık malzeme ve macun seçimiyle başlamaktadır [64]. Kalın film yapılarının işlenmesi, yapı içerisinde kullanılacak tozların sentezi, bu tozlara ilave olarak bağlayıcıların kullanılmasıyla macun bileşimlerinin hazırlanması, kaplama işlemi ve sinterleme aşamalarından oluşan bir seri proses sonucunda gerçekleştirilmektedir [66]. Piezoelektrik kalın filmlerin üretilmesi için lazer biriktirme, daldırma ile kaplama, sol-jel ve serigrafi (ipek baskı) teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [68].

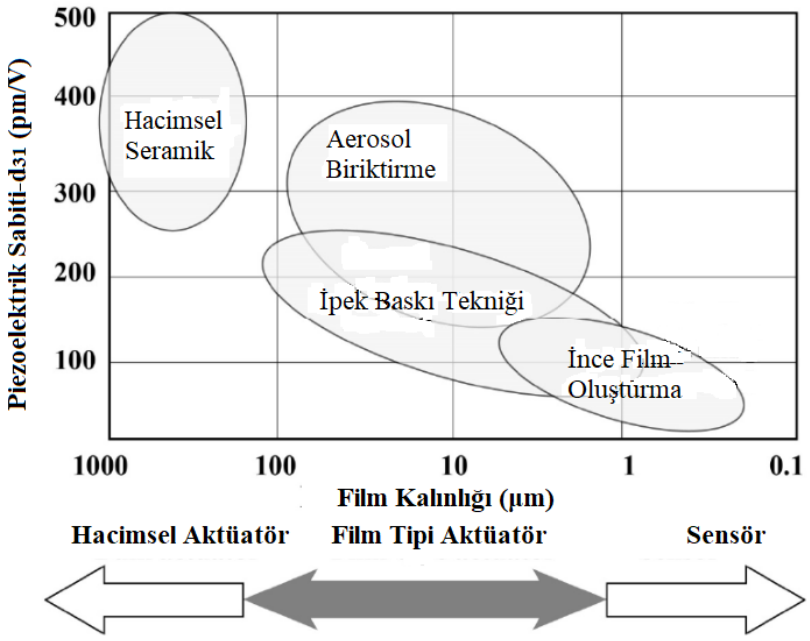
Lazer biriktirme yöntemi, bir vakum odası içerisindeki katı bir hedefin yüzeyini buharlaştırmak amacıyla yüksek enerjili lazer darbeleri kullanan ve buharı bir altlık malzeme üzerinde yoğunlaştırarak bir film elde edilmesini sağlayan, genellikle ince film biriktirmek amacıyla kullanılsa da kalın film yapılarının oluşturulması için de kullanılan bir kaplama tekniği olarak bilinmektedir [69], [70], [71].

Daldırma ile kaplama, temelde bir altlık malzemenin, sıvı bir kaplama ortamı içerisine daldırılıp çıkartılması sonucunda yüzeyde sıvı bir filmin biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Daldırma ile kaplama yöntemi, altlık malzemenin kaplama sıvısı içerisine daldırılması ve malzemenin kaplama sıvısı içerisinden çıkartılması

sonucunda altlık malzeme üzerinde bir sıvı filmin oluşturulması, filmin kurutulması ve sinterleme olmak üzere dört temel basamakta gerçekleştirilmektedir [72].

Sol-jel tekniği genel olarak ince film tekniği olarak bilinse de kalın film yapılarının oluşturulmasında da sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi, temel olarak kristal olmayan bir sıvı çözelti olan solün, katı bir faz olan jele geçişini içeren bir yöntem olarak bilinmektedir. Solün hazırlanması inorganik metal tuzlarının veya metal organik bileşenlerin kullanımını içermektedir. Hazırlanan sol, daha sonra çeşitli şekillerde seramik malzemeler üretmek amacıyla daha fazla işlenebilir. Bu işlem tipik olarak bir substrat üzerinde döndürerek veya daldırmayla kaplama, kurutma ve ısıl işlem yoluyla kararlı film yapılarının oluşumunu içermektedir [3].

Şekil 2.15'te ince ve kalın film yapıları için mevcut film biriktirme teknikleriyle oluşturulan yapıların özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir [73].



Şekil 2.15 Piezoelektrik film oluşturma teknolojileri ve piezoelektrik özelliklerin karşılaştırılması [73]

Kalın film yapılarının oluşturulmasında kullanılabilecek en uygun yöntemler, aerosol biriktirme ve ipek baskı yöntemleri olarak kabul edilebilir. Aerosol biriktirme yöntemi, seramik partiküllerin aerosol hale getirilmesiyle birlikte, oda sıcaklığında yoğun ve kalın yapıdaki filmlerin oluşturulmasında kullanılan bir yöntemdir [73]. Bunun yanı sıra, bu tez çalışması kapsamında kullanılan ipek baskı

yöntemi, kısaca serigrafi macununun bir altlık malzeme üzerine daha düşük maliyetlerle biriktirilmesi olarak tanımlanabilecek bir yöntemdir [74], [75], [76].

Kalın filmler, hacimsel malzemelerin sahip olduğu avantajlarla birlikte ince film yapılarının sahip oldukları avantajları da barındırdığından oldukça öneme sahip yapılardır [67]

Kalın film biriktirmek için kullanılan lazer biriktirme tekniği ve sol-jel tekniği genellikle ince filmler için kullanılmakta ve nispeten pahalı teknikler olarak bilinmektedir. Bu nedenle daldırma ile kaplama ve ipek baskı teknikleri öne çıkan teknikler olarak sıralanabilir. Kalın film biriktirme teknikleri arasında, ipek baskı (serigrafi) tekniği, diğer kalın film biriktirme tekniklerine oranla daha düşük maliyetlerde kalın film yapılarının üretimlerinin gerçekleştirilebilmesi ve uygulamanın nispeten kolay oluşu ve kompleks olmayışı nedeniyle sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir [2], [74], [76]. Ayrıca ipek baskı yöntemi kullanılarak oluşturulan kalın film yapılarının yüzey kaliteleri ve kaplama işleminin tekrarlanabilirliği iyi olduğundan elde edilen kalın film yapıları oldukça tutarlılık göstermektedir. Bunun yanı sıra, seri üretime uygun oluşuyla da diğer kalın film biriktirme teknikleriyle karşılaştırıldığında oldukça avantajlı bir yöntem olarak kabul edilebilir [3].

2.7.1 İpek Baskı Tekniği

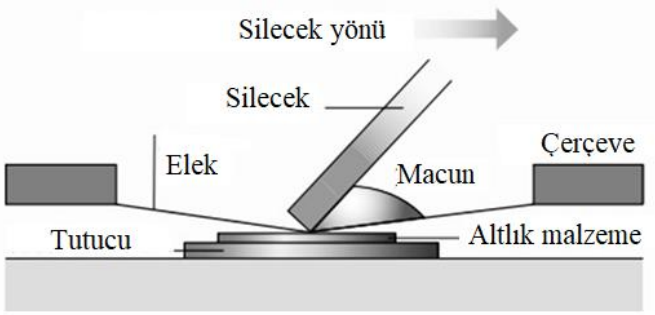
Serigrafi (ipek baskı) yöntemi hem maliyet açısından hem de uygulamanın kolaylığı açısından kalın filmlerin üretilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir [74], [76].

İpek baskı kullanılarak 15 μm ile 100 μm arasındaki kalınlık değerlerine sahip yapılar düşük maliyetlerle oluşturulabilir [77], [78], [79]. Bunun yanı sıra, üretim yöntemi seri üretime uygun olduğundan oldukça avantajlı bir yöntem olarak tanımlanabilir [3].

İpek baskı, serigrafi macununun altlık malzeme üzerinde bir katman oluşturacak şekilde gerçekleştirildiği bir kaplama yöntemidir. Homojen bir macun oluşturulması baskının tekrarlanabilirliği ve yüzey düzgünlüğü açısından önem taşır. Bunun yanında macunun ipekten geçebilmesi için uygun akışkanlık değerine sahip olması büyük önem taşımaktadır [75].

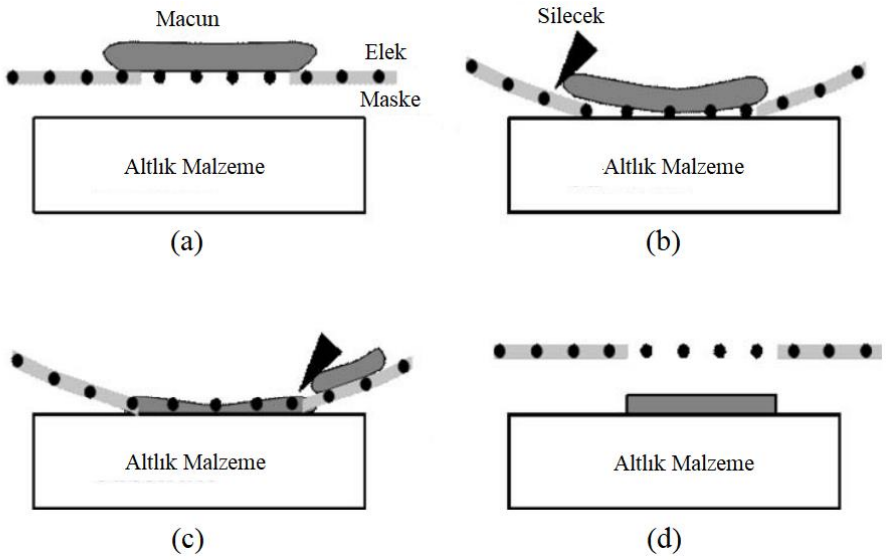
İpek baskı sırasında kullanılan macun; aktif madde, cam friti ve organik araç olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Burada aktif malzeme olarak tanımlanan kısım, birkaç mikron boyutunda ince öğütülmüş bir tozdur. Örnek verilecek olursa, iletken bir macun yapısında aktif malzeme kısmı, değerli bir metal ya da bir metal alaşımı olacaktır. Yapı içerisinde bulunan cam friti ise, aktif parçacıkları bir arada tutması ve altlık malzeme üzerinde oluşturulan kalın film yapısının altlık malzemeye yapışmasını sağlayan bir bileşen olarak bilinmektedir. İpek baskı yöntemi oluşturulan macunun elekten geçerek alt kısımda bulunan altlık malzeme üzerine geçirilmesi temeline dayandığından macunun doğru viskozite değerine sahip olması gereklidir. Uygun viskozitenin ayarlanması açısından yapı içerisinde organik ajan kullanılmalıdır [3].

İpek baskı yöntemiyle kalın film yapılarının oluşturulmasında üç önemli aşama mevcuttur; serigrafi ile baskıların gerçekleştirilmesi, kurutma ve sinterleme [3]. Şekil 2.16'da ipek baskı tekniğinin şematik gösterimi verilmiştir [2].



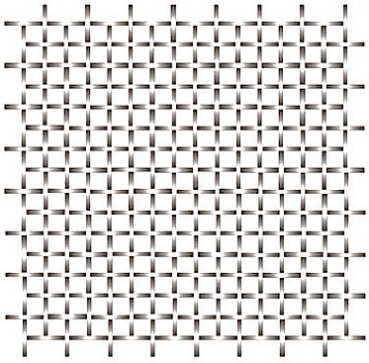
Şekil 2.16 İpek baskı tekniği [2]

Serigrafi sırasında kullanılmakta olan elek, serigrafi baskı cihazının içerisinde sıkıca tutturulmuş halde olan bir serigrafi çerçevesi içerisinde bulunmaktadır. Yapının oluşturulmasında kullanılan altlık malzeme, cihaz içerisinde konumlandırılır. Ardından macun, yapının üst yüzeyine uygulanır. Cihazda mevcut olan esnek yapıdaki silecek yardımı ile, macunun altlık malzeme üzerine sürülmesi sonucunda kaplama tamamlanmış olur [2].



Şekil 2.17 İpek baskı tekniğinin adımları [3]

Şekil 2.17'de ipek baskı yönteminin dört aşaması daha detaylı bir şekilde gösterilmiştir. İlk olarak hazırlanan macun, elek üzerine yerleştirilir (a). Daha sonra elek bir basınca maruz bırakılarak malzemenin bulunduğu alt tabakaya doğru indirilir ve silecek yardımı ile elek üzerine yerleştirilen macuna bir sıvama hareketi gerçekleştirilerek yapı üzerine bir kaplama oluşturulur (b). Ardından yapı üzerinde fazla kalan macunun giderilmesi amacıyla silecek ters yönde bir silme işlemi yapar ve kaplama kalınlığının ayarlanmasına yardımcı olur (c). Son olarak ise, basıncın kaldırılmasıyla birlikte elek yukarıya doğru kaldırılır ve kaplama işlemi tamamlanmış olur (d) [3].



Şekil 2.18 İpek baskı yönteminde kullanılan tipik düz örgü desenli şematik elek görüntüsü [2]

Şekil 2.18'de ipek baskı yönteminde kullanılan tipik bir elek görseli sunulmuştur. Elek, ipek, naylon, polyester ya da paslanmaz çelikten üretilebilir [76]. Macunun

elekten alt tabakaya transferi karmaşık bir olgudur. Bu transfer, macunun reolojik ve akış özellikleri ile doğrudan ilgilidir [64].

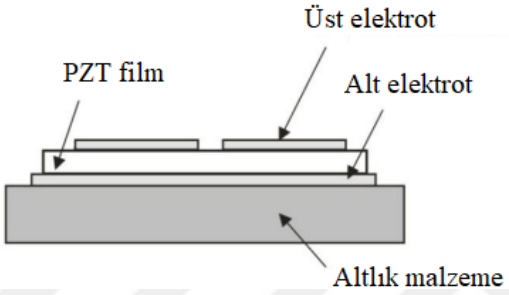
Altlık malzeme üzerine kalın film yapılarının serigrafi yöntemiyle biriktirilmesinin ardından bir kurutma aşaması mevcuttur. Kurutma işleminin temel amacı, oluşturulan kalın film yapısının ve altlık malzemenin daha sonra gerçekleştirilecek olan adımlar sırasında işlenebilmesi için yapı içerisinde mevcut organik çözücülerin uzaklaştırılmasıdır. Oluşturulan kalın film yapısının doğası bu duruma elverişliyse yapı üzerine istenilen kalınlıklar elde edilene dek tekrar kaplamalar gerçekleştirilerek kurutma işlemleri tekrarlanabilir [3].

Kurutma aşamasının ardından yüksek sıcaklıklarda pişirme işlemi olarak da tanımlanabilen sinterleme aşaması mevcuttur. Bu aşamanın gerçekleştirilmesiyle yapı içerisinde kalan organik ajan uzaklaştırılmaktadır. Bunun yanında filmin alt tabakaya yapışması da sağlanmış olur. Temel olarak sinterleme prosesi, macunun özelliklerine göre fırının optimum sinterleme sıcaklığına çıkartılması ve bu sıcaklık değerine gelindiğinde belirli bir bekleme süresi boyunca yapının bu sıcaklığa maruz bırakılması ve sonrasında soğutma işlemleri olarak bilinmektedir. Sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi, genellikle ön ısıtma bölgesi, sinterleme bölgesi ve soğutma bölgesi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk olarak ön ısıtma sırasında, yapı içerisindeki organik ajanlar ve solventler uzaklaştırılmaktadır. Sinterleme sırasında ise yapı içerisindeki partiküllerin kaynaşması görülmektedir. Daha sonrasında soğutulma aşaması mevcuttur. Belirli bir sürede yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığı aşamada yani sinterleme sırasında, yapının elektriksel özellikleri oluşmuş olur [3].

2.8 Piezoelektrik Kalın Film Yapıları

Bir piezoelektrik kalın filmin oluşturulması, elekten kolayca geçebilecek ve kaplama sonrasında yapısını koruyabilecek tiksotropik, akışkanlık özelliği hıza bağlı olarak artan, bir macun hazırlanması temeline dayanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi macun, aktif madde, cam friti ve organik ajan olmak üzere üç temel bileşenden meydana gelmektedir. Yapı içerisinde bu bileşenlerin oranları, uygulamaya ve işleme göre farklılık göstermektedir [3].

Kalın film yapılarının oluşturulması sırasında, oluşturulan kalın film yapısının ve alt tabakanın termal genleşmesinin uyumsuz olması nedeniyle, piezoelektrik kalın film yapılarının özellikleri bulk (hacimsel) malzemelere oranla daha düşüktür. Günümüzde kalın film teknolojisinin yeni, modern teknolojiler ve fonksiyonel malzemelerle bir araya getirilmesiyle, basit fonksiyonel yapılardan entegre mikro-akışkan sistemler, voltaj dönüştürücüler, transdüserler gibi daha karmaşık sistemlere kadar çeşitli uygulamalar için gerekli üretimlerin yapılabilmesini olanaklı kılmıştır. Şekil 2.19'da piezoelektrik kalın film yapısı şematik olarak gösterilmiştir [4].



Şekil 2.19 Piezoelektrik kalın film yapısının şematik gösterimi [4]

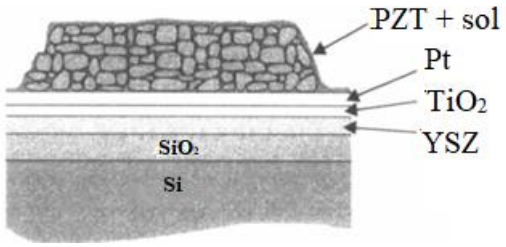
Şu ana kadar gerçekleştirilen çalışmalarda en sık kullanılan yapılar; $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ (PLZT), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) ve $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN–PT) olarak bilinmektedir. En çok kullanılan altlık malzemeler ise alümina ve silisyumdur. Piezoelektrik kalın film yapılarının oluşturulmasında, elektrot malzemesi ve bu malzemenin işlenmesi de önemli rol oynamaktadır. Uygun, yoğun yapılı bir elektrot, altlık malzeme ile kalın film yapılarının etkileşimini önleyebilir. Kalın film yapılarının uygun bir şekilde oluşturulabilmesi, uyumlu malzeme seçimine bağlıdır [4].

Bu bilgiler ışığında, farklı bileşimlere sahip piezoelektrik kalın film oluşturma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.8.1 Literatürdeki Çalışmalar

Morten ve ark. (1989 ve 1991), PZT bazlı piezoelektrik kalın film yapılarının oluşturulması ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Macun bileşimi içerisindeki cam friti oranını ağırlıkça %3 ile %30 arasında değiştirerek, frit oranının d_{33} değeri ile ilişkisi irdelenmiş olup, frit oranının düşmesiyle d_{33} değerinde bir artış meydana geldiği tespit edilmiştir [3].

Kim ve ark. (2000), ipek baskı yönteminin temel problemlerini, zayıf yoğunlaşma eldesi ve elde edilen PZT kalın filmler ile Si altlık malzeme arasında oluşan reaksiyon olarak tanımlamışlardır. Bu problemden yola çıkarak çalışmaları kapsamında hibrit üretimi kullanmışlardır. İpek baskı yöntemi ve sol-jel uygulamasını bir arada gerçekleştirerek kalın film yapıları oluşturmuşlardır. İlk olarak Pt/TiO_2/YSZ/SiO_2/Si altlık malzemesi üzerinde 20-40 μm kalınlığa sahip PZT(52/48) kalın filmi ipek baskı yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Yapının sinterleme işleminin tamamlanmasının ardından, PZT(52/48) yapısı üzerinde sol-jel yöntemi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir ve yeniden bir sinterleme işlemi uygulanmıştır. Daha yoğun film yapısı elde edilmesi amacıyla, sol-jel kaplama ve ısıl işlem basamakları beş kez tekrar edilmiştir. Elde edilen yapının şematik görüntüsü Şekil 2.20'de verilmiştir. Elde edilen kalın film yapısının özelliklerinin ve altlık malzeme üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerine göre, sol-jel işlemi sonucunda yapılar hala poröz özellik gösterse de yapıların yoğunluğunda bir artış elde edildiği gözlenmiştir. Bunun yanında optimum sinterleme sıcaklığı 800°C olarak belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda, sol-jel uygulaması gerçekleştirilen yapının elektriksel özelliklerinin, sadece ipek baskı yöntemiyle kalın film yapısı elde edilen yapıya oranla daha fazla olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra, sinterleme sıcaklığının yaklaşık olarak 800-850°C sıcaklıklara düşürülmesi ile kalın film yapısının altlık malzemeye yapışma özelliklerinin arttırılması da sağlanmıştır [10].



Şekil 2.20 İpek baskı yöntemiyle PZT kalın film uygulamasının ardından sol-jel uygulanan numunenin şematik görüntüsü [10]

Thiele ve ark (2001), PZT kalın filmlerin, silisyum altlık malzemeler üzerine işlenmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışma kapsamındaki temel zorluk, altlık malzemenin mekanik ya da kimyasal olarak bozunmasını önlemeye çalışarak, PZT yapıyı düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluk elde edene dek sinterlemek olmuştur.

Çalışma kapsamında kalın film yapısı ile altlık malzeme arasındaki reaksiyonların en aza indirilmesi ve sinterleme yardımcılarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. İyi dielektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip filmler elde etmek için alt elektrodun termal bozunması, elektrot ve filmin alt tabaka ile reaksiyonu ve filmin alt elektrot ile reaksiyonunun dikkatlice kontrol edilerek en aza indirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Oluşturulan yapı 900°C'de 1 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Yapıda altın/platin olmak üzere çift katmanlı alt elektrot uygulamasının gerçekleştirilmesi sonucunda elektrot ile kalın film yapısının daha üstün termal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında en iyi sinterleme yardımcısı olarak B_2O_3-Bi_2O_3-CdO sistemi belirlenmiştir [80].

Torah ve ark. (2004), PZT kalın film yapılarında, parçacık boyutu, parçacık şekli ve dağılımının d_{33} değerine etkisini incelemiştir. Çalışma kapsamında, PZT tozlara bilyalı, Attritor ve Jet öğütme yöntemleri uygulanmıştır. Bilyalı öğütme ile birlikte oldukça sıkı bir parçacık boyut dağılımı ve küresel taneler elde edilmiştir. Attritor öğütme, aşındırıcı öğütme olarak da bilinmektedir ve parçacık boyut dağılımının daha sıkılaşması istendiğinde kullanılmaktadır. Jet öğütmeyle ise bu yöntemlere oranla daha geniş parça boyutu dağılımına ve düzensiz şekillere sahip parçacıklar elde edilmektedir. Farklı öğütme koşullarıyla hazırlanan tozlar %5, %10, %15 ve %20 oranlarında kurşun borosilikat cam ile karıştırılarak farklı bileşim değerlerine sahip macunlar elde edilmiştir. Hazırlanan macunlarla oluşturulan kalın film yapıları incelendiğinde, bileşim içerisindeki cam friti oranının d_{33} değerine etkisinin her toz türü için farklı olduğu tespit edilmiştir. Bilyalı öğütmeye tabi tutulan tozlar ile hazırlanan macunlar daha yüksek d_{33} değerine sahip olsalar da değerler içerisinde görülen sapma oranı çok yüksek olmuştur. Jet öğütme, daha gözenekli ve daha düzensiz bir macun yapısı oluşturulmasına neden olmuştur. Bu nedenle en düşük d_{33} değeri bu bileşimlerde elde edilmiştir. Çalışma sonucunda bilyalı öğütmeye maruz bırakılan toz ile hazırlanan ve ağırlıkça %10 kurşun borosilikat cam içeriğine sahip olan macunun en yüksek d_{33} katsayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, PZT tozunun öğütülme işleminin macunun homojenliğini belirlediği ve baskının tutarlılığını sağladığı belirtilmiştir [7].

Luo ve ark. (2005), [x(0.65PMN-0.35PT)-(1-x)PZT] ve [x(PMN-PT)-(1-x)PZT)] yapılarını, yaklaşık olarak 9 μm kalınlığa sahip olacak şekilde, sol-jel yöntemi kullanılarak x=0,1/0,3/0,5/0,7/0,9 değerlerinde, platinlenmiş silikon altlık malzeme

üzerine biriktirmiştir. Çalışmanın sonucunda, iyi kristalize edilmiş perovskit fazıyla yoğun yapının elde edildiği tespit edilmiştir. Bileşim içeriğinin değiştirilmesiyle, dielektrik sabiti kontrollü bir şekilde ayarlanabilmiştir [81].

Gentil ve ark. (2005), ipek baskı yöntemini kullanarak, alümina ve silisyum altlık malzemeler üzerine $0.65(Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3)$-$0.35(PbTiO_3)$ yapılarını biriktirerek yapıların dielektrik özelliklerini incelemiştir. Yapı oluşturulurken lityum karbonat (Li_2CO_3) katkısının da kullanılmasıyla, alümina ve silisyum altlık malzemeler üzerine kalın film yapıları biriktirilmiştir. Bu yapılar 890°C'de sinterlenmiş olup sahip oldukları maksimum bağıl geçirgenlik değerleri sırasıyla 8200 ve 6000 olarak belirlenmiştir. Yapının oluşturulması sırasında, hekzametildisilazan (HMDS) katmanının kullanılmasıyla, yapışma özelliklerinde bir iyileşme sağlanmıştır. Bunun sonucunda ise maksimum bağıl geçirgenlik 6000 değerinden 13000 değerine çıkmıştır. Bunun yanı sıra, dielektrik kayıp değerleri düşük kalmıştır [82].

Chen ve ark. (2009), platin metalik folyolar üzerine, 16 μm kalınlığındaki PMN-PT kalın film yapılarını elektroforetik biriktirme yöntemi (EPD) kullanarak biriktirmişlerdir. Oluşturulan bu yapı, 1100°C'de 1 saat sinterleme işleminin ardından elde edilmiştir. Kalın film yapısı, pH değeri 6 olan bir süspansiyon içerisinde 2 dakika süre boyunca 100 V voltaja maruz bırakılmıştır. Homojen ve nispeten yoğun yapıda kabul edebileceğimiz saf perovskit kalın film yapısı, oda sıcaklığında 4800 dielektrik geçirgenlik değerine sahipken, 0,13 dielektrik kayıp değerlerine sahiptir [83].

Kosec ve ark. (2010), alümina altlık malzeme üzerine, 0,65PMN-0,35PT [$0,65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ $0,35PbTiO_3$] yapılarını kalın film olarak biriktirilmesi üzerinde çalışmıştır. Kalın film yapıları, ipek baskı yöntemiyle hazırlanmıştır. PMN-PT macunun, alümina altlık malzeme üzerine tutunma özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla elektrot ile altlık malzeme arasına $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ tabakası eklenmiştir. Yapılar, kalın film biriktirme aşamalarının gerçekleştirilmesinin ardından 950°C'de 2 saat sinterleme aşamasına maruz bırakılmıştır. PMN-PT yapılarının yoğunlaştırılması amacıyla bu sinterleme koşulları seçilmiştir. Daha sonra aktüatör yapılar, bu PMN-PT kalın film yapılarıyla üretilmiştir. Üretilen aktüatör yapıları, 3,6 kV/cm elektrik alana maruz bırakılması sonucunda 55 μm/cm'lik bir yer değiştirme göstermiştir [9].

Zhu ve ark. (2010), $65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ (PMN-35PT) yapısını yaklaşık olarak 12 μm kalınlığa sahip olacak şekilde sol-jel yöntemiyle Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100) altlık malzemesi üzerine biriktirmişlerdir. Elde edilen kalın film yapısı 750℃'de 1 saat sinterleme aşamasına tabi tutulmuştur. Ardından elde edilen yapı, ıslak kimyasal yöntem kullanılarak, %20 kütle konsantrasyonu ve 80℃ sıcaklığa sahip alkali çözeltinin içerisine yerleştirilerek kalın film yapısının altlık malzemenin üzerinden ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan kalın film yapısı iyi dielektrik ve ferroelektrik özellikler sergilemiştir [4].

Hindrichsen ve ark. (2010), MEMS uygulamalarına yönelik piezoelektrik malzemelerin karşılaştırılması üzerine çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma kapsamında, ince filme kıyasla, kalın film kullanmanın avantajları vurgulanmıştır. Plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ince filmler oluşturulmuş olup, serigrafi tekniği ile biriktirilen kalın film yapılarına kıyasla voltaj hassasiyetleri daha düşük olmuştur. Bunun yanı sıra, kalın film yapılarının piezoelektrik katsayıları, PZT bulk yapılara oranla daha düşük olduğundan kalın film yapısının geliştirilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir [79].

Wang ve ark. (2015), çok katmanlı kalın filmlerin sinterleme sıcaklıklarının mikroyapıya etkisini incelemişlerdir. Bu kapsamda, 800℃, 850℃, 900℃ ve 950℃ sıcaklıklarda sinterleme işlemini gerçekleştirmişlerdir. SEM görüntüleri en yoğun mikro yapının 900℃'de elde edildiğini göstermiştir. Ancak 950℃'de sinterleme işlemi sonucunda ise gümüşün ergime noktasına yakınlığından dolayı viskoz akış nedeniyle yüzeydeki elektrodun kaybolduğu ve böylece iletkenliğin de kaybolduğu belirtilmiştir [8].

Gebhardt ve ark. (2017), yoğun PZT kalın filmleri PZT-PMN tozunun düşük erime noktalı bir cam ve ötektik oluşturucu oksitler (Bi_2O_3 ve ZnO) ile birleştirilmesiyle elde etmiştir. Burada meydana gelen yoğunlaşma, sinterleme esnasında büyüyen PZT taneciklerine katyonların ilavesiyle geçici sıvı fazın oluşumundan kaynaklanmaktadır. PZT-PMN tozu ile hazırlanan kalın filmlerin sıvı faz sinterleme yöntemine tabi tutulması ile sinterleme sıcaklığının düşürülmesi sağlanmıştır [84].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İpek baskı yöntemi, birkaç mikrometreden birkaç on mikrometre kalınlık değerlerine sahip yapıların üretilmesinde sıklıkla kullanılmakta olan bir kalın film biriktirme tekniği olarak bilinmektedir. İpek baskı yöntemi kullanılarak farklı bileşimlere sahip piezoelektrik kalın filmler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Günümüzde PZT esaslı piezoelektrik malzemeler yaygın olarak kullanılsa da relaksör seramiklerin de kullanımında artışlar dikkat çekmektedir. $(1\text{-}x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\text{-}(x)PbTiO_3$ (PMN-PT), relaksör ferroelektrik malzeme ailesinden en çok çalışılan sistem olmasına rağmen, kalın film yapıları ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Mevcut tez çalışması kapsamında; ipek baskı tekniği ile Fe_2O_3 katkılı 65PMN-PT toz formülasyonundan kalın film yapısı oluşturularak, macun bileşiminin, kalın film kalınlığının ve sinterleme sıcaklığının yapının özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan hammaddelerin saflık oranları ve kullanım amaçları Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

Malzeme Adı	**Marka**	**Saflık (%)**	**Kullanım Amacı**
Pb_3O_4	Sigma Aldrich	99,90	65PMN-PT tozunun hazırlanması
MgO	Sigma Aldrich	98,00	65PMN-PT tozunun hazırlanması
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99,50	65PMN-PT tozunun hazırlanması
TiO_2	Sigma Aldrich	99,00	65PMN-PT tozunun hazırlanması
Fe_2O_3	Fisher Scientific Company	99,50	65PMN-PT tozunun hazırlanması
Frit	TÜBİTAK MAM'da geliştirilmiştir.	-	Macun hazırlanması

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler (devamı)

Organik Araç	Ferro	-	Macun hazırlanması
Terpineol	Sigma Aldrich	-	Viskozite ayarlanması
Gümüş Pasta	Advanced Electronic Materials SV-190-3	-	Elektrot kaplamalarının gerçekleştirilmesi

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Tablo 3.2'de listelenmiştir.

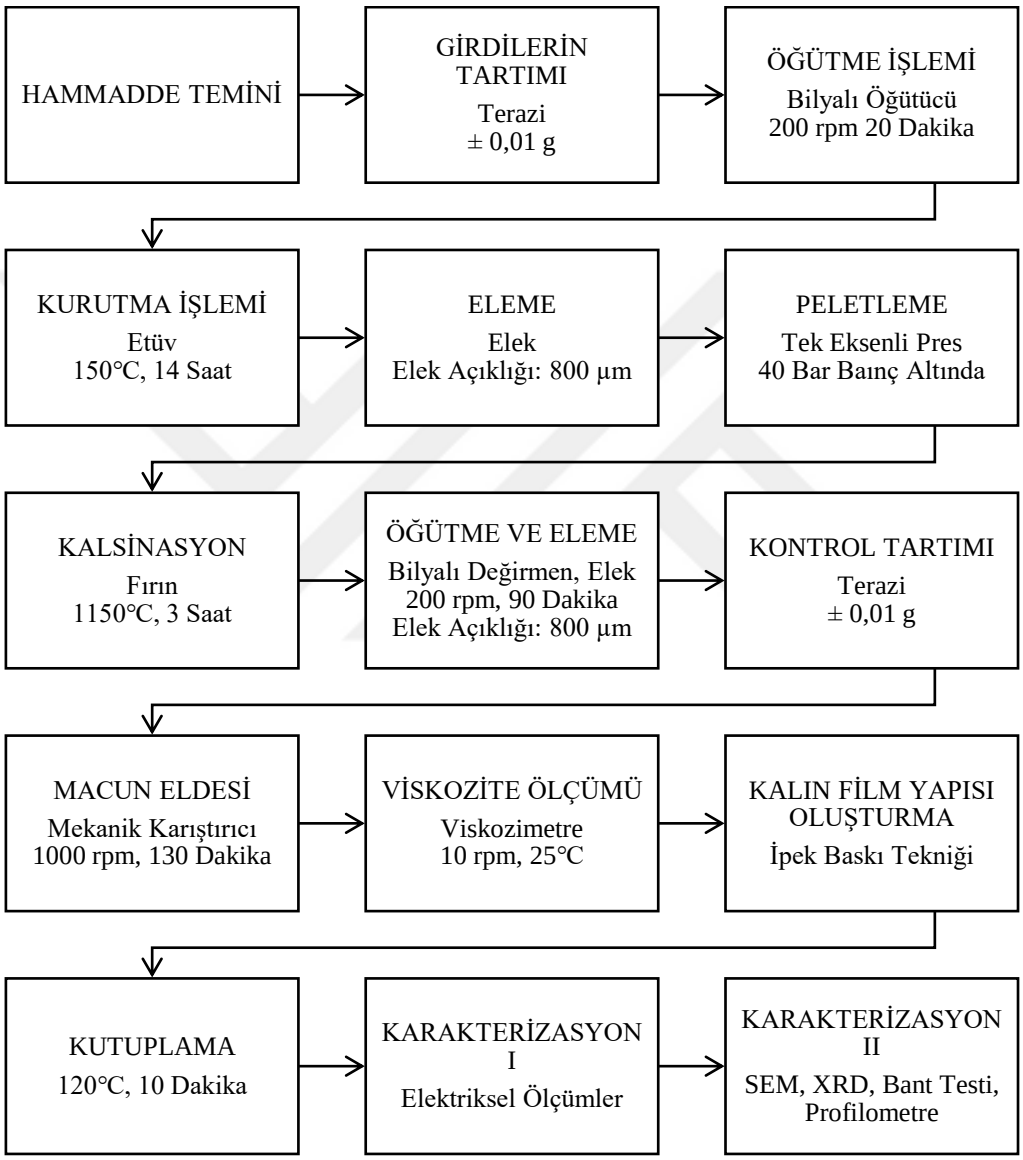
Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz	**Marka/Model**	**Kullanım Amacı**
Terazi	Mettler PM2000	Tozların Tartılması
Bilyalı Öğütücü	Retsch PM100	Tozların öğütme ve karıştırma işlemlerinin gerçekleştirilmesi
Çelik Tel Elek	Retsch	Granülasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi
Etüv	Nükleon-NST Serisi	Kurutma
Fırın	Refsan RD50	Kalsinasyon, sinterleme ve kürleme işlemlerinin gerçekleştirilmesi
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph RZR2102	Macun hazırlanması
Yüksek Sıcaklık Cam Viskozimetre Fırını	MSE Furnace	Viskozite ölçümlerinin gerçekleştirilmesi
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Quanta FEG 250	Mikroyapısal karakterizasyonların gerçekleştirilmesi
X-Işını diftaktometresi (XRD)	Panalytical X'Pert PRO MPD	Kristalografik özelliklerin ve fazların belirlenmesi
Empedans Analizörü	Agilent 4294A	Empedans değerlerinin ölçülmesi
d_{33} Metre	APC International Ltd. YE2730A	Piezoelektrik yük katsayısı ölçümlerinin gerçekleştirilmesi
Profilometre	Veeco Dektak 6M	Yüzey pürüzlülük değerlerinin ölçülmesi

3.2 Materyal ve Metot

Tez çalışmasında $[(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-(x)(PbTiO_3)-(y)Fe_2O_3]$, x=0,35 ve y=0,2 bileşimi kullanılmıştır. Çalışmada, TÜBİTAK MAM'da gerçekleştirilen "Fe Katkılı PMN-PT Esaslı Çok Kristalli Piezoseramiklerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu" adlı yüksek lisans tez çalışmasında PMN-PT formülasyonu üzerinde stokiyometrinin, üretim tekniğinin ve Fe_2O_3 katkısının nihai özelliklere

etkisi detaylı olarak incelenmiş ve ağırlıkça %0,2 Fe_2O_3 katkılı 65PMN-PT toz formülasyonunun, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), dielektrik sabiti, elektromekanik bağlaşma katsayısı ve mikrosertlik özelliklerinde artış sağladığı belirlenmiştir [85]. Bu nedenle, optimum olarak belirlenen formülasyon (ağ.%0,2 Fe_2O_3 katkılı 65PMN-PT) üretilerek başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

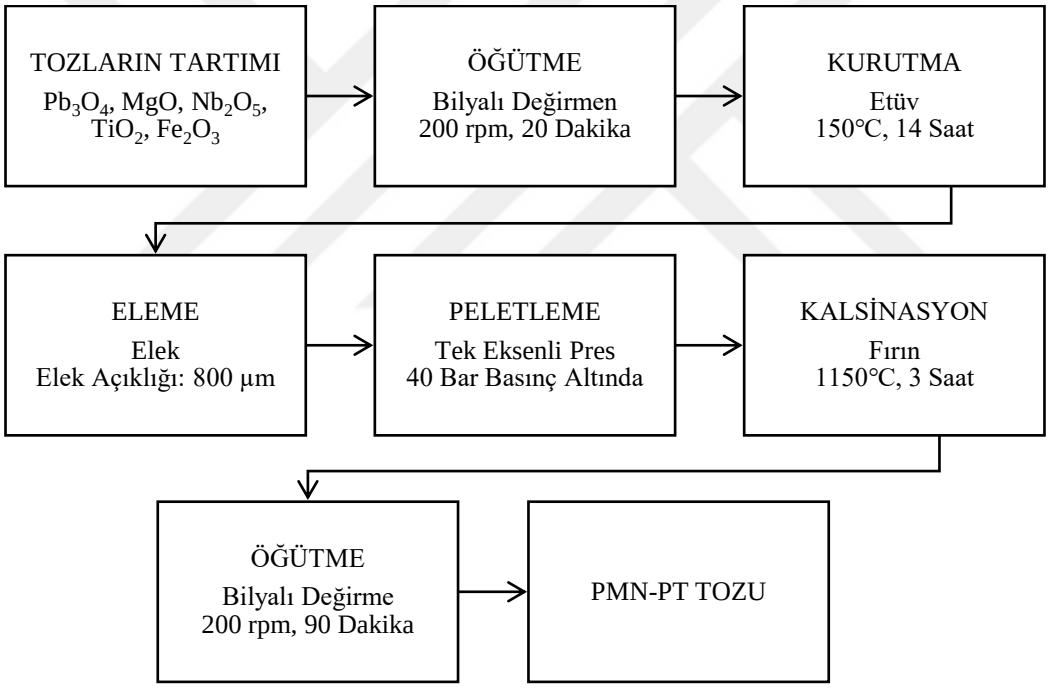


Şekil 3.1 Deneysel çalışmalara ait işlemlerin akış şeması

3.2.1 PMN-PT Tozunun Hazırlanması

$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-(x)(PbTiO_3)-(y)Fe_2O_3$, x=0,35 ve y=0,2 bileşiminin hazırlanması amacıyla, Pb_3O_4, MgO, Nb_2O_5, TiO_2, Fe_2O_3 tozları belirli miktarlarda Mettler PM2000 terazi kullanılarak tartılmıştır. Hazırlanan tozlar, distile su

ortamında Retsch PM100 model pulvarizatörde çelik bilyalar yardımıyla 200 rpm'de (devir/dakika) 20 dakika boyunca öğütülmüştür. Ardından Nükleon etüvde 150℃'de 14 saat kurutularak saf su uzaklaştırılmıştır. Kurutma işlemi gerçekleştirilen tozlar, 800 µm Retsch çelik tel elek yardımıyla granüle edilmiş ve kuru pres kullanılarak pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan peletlere 3,5 ℃/dakika ısıtma hızı ile 1150℃'de 3 saat süresince Refsan RD50 model fırında kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon aşaması tamamlanan peletler Retsch PM100 model pulvarizatörde çelik bilyaların kullanılmasıyla 200 rpm'de (devir/dakika) 90 dakika boyunca öğütülerek toz haline getirilmiştir. Öğütme işleminin ardından Retsch 800µm tel elek kullanılarak granüle edilmiş ve macun oluşturulması için hazır hale getirilmiştir [85]. Şekil 3.2'de çalışma kapsamında hazırlanan PMN-PT tozunun üretim akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.2 PMN-PT tozunun üretim akış şeması [85]

3.2.2 PMN-PT Macunun Hazırlanması

Hazırlanan PMN-PT tozu, frit ve organik araç kullanılarak farklı bileşim değerlerine sahip dört adet macun formülasyonu geliştirilmiştir. Macun yapısı içerisinde bulunan fritin, hazırlanan macunun altlık malzeme üzerine yapışma özelliklerini iyileştireceği değerlendirilmiştir. Hazırlanan macunun ipek baskı yöntemi kullanılarak altlık malzeme üzerine uygulanması sırasında macunun elekten geçebiliyor olması önemli bir etkendir. Bu nedenle yapı içerisinde

kullanılan organik ajan, macunun viskozite değerinin daha düşük değerlerde olmasını sağlayarak macunun elekten geçebilmesi, altlık malzeme üzerinde iyi bir kalın film yapısı elde edilebilmesi açısından önem taşımaktadır.

Hazırlanan PMN-PT tozu, frit ve organik bağlayıcının tartım işlemleri Mettler PM2000 teraziyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ilk olarak organik ajan belirli oranlarda tartılmıştır. Daha sonra PMN-PT tozu ve frit, 1'er gram olacak şekilde tartılmıştır. Tartım işlemi gerçekleştirilen organik ajan, Heidolph RZR2102 mekanik karıştırıcıda 1000 devir/dakikada karıştırılmaya başlanmıştır. Daha sonra 1'er gram olacak şekilde tartımları gerçekleştirilen tozlar 90 saniyede 1 gram olacak şekilde organik ajan içerisine ilave edilmiştir. Toz ilave işleminin tamamlanmasının ardından, macun 10 dakika daha aynı hızda mekanik karıştırıcı içerisinde karıştırılmaya devam edilmiştir. Tablo 3.3'te çalışma kapsamında hazırlanan macunlar için organik ajanın, PMN-PT tozunun ve fritin ağrılıkça yüzde oranları ve toz hammaddelerin öğütme süreleri verilmiştir. Macun kodlamalarında PMNPT(x) olarak belirtilen kısım yapı içerisindeki PMN-PT tozunun ağırlıkça yüzdesini ve F(y) olarak belirtilen kısım ise frit tozunun ağırlıkça yüzdesini belirtmektedir. Hazırlanan macun formülasyonlarında yapı içerisindeki organik araç miktarı ve toz hammaddelerin öğütme süreleri birbirleriyle aynı olduğundan macun kodu oluşturulurken kodlamada yer verilmemiştir. Optimum öğütme süresinin belirlenmesi amacıyla, 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere üç farklı öğütme süresi kullanılarak elde edilen tozlar kullanılarak macunlar oluşturulmuş ve elde edilen kalın film yapılarının özellikleri karşılaştırılmıştır. 30 ve 60 dakika öğütülmüş tozlar ile hazırlanan macunlarda topaklanma eğilimi olduğu görülmüş ve kalın film yapılarının özelliklerini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda daha iyi kalın film özellikleri sergilemesi nedeniyle optimum öğütme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3 PMN-PT macun bileşimleri

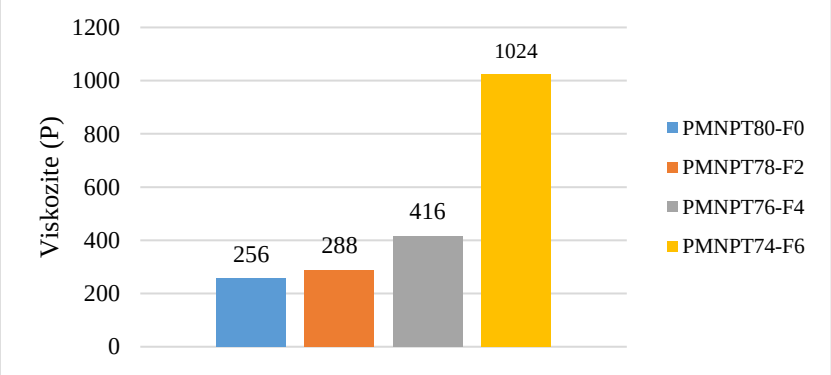
Macun Kodu	**Organik Ajan Oranı (% Ağırlık)**	**Öğütme Süresi (dakika)**	**PMN-PT Tozu Oranı (% Ağırlık)**	**Frit Oranı (% Ağırlık)**
PMNPT80-F0	20	90	80	0
PMNPT78-F2	20	90	78	2
PMNPT76-F4	20	90	76	4
PMNPT74-F6	20	90	74	6

Çalışma kapsamında, macun bileşiminin malzeme özelliklerine etkisinin incelenmesi hedeflendiğinden yapı içerisindeki PMN-PT tozu ve frit miktarının değiştirilmesiyle farklı macun yapıları oluşturulmuştur.

İpek baskı yöntemi sırasında, kullanılan macunun viskozite değeri, macunun elekten geçebilme kabiliyetiyle ve kaplama kalınlığıyla doğrudan ilişkili olduğundan, hazırlanan macunların viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, MSE Furnace Yüksek Sıcaklık Cam Viskozimetre sistemi kullanılmıştır. Viskozite ölçümü, viskozitesi ölçülecek macunun içerisine ölçümü gerçekleştirecek bir silindir ucun belirli bir daldırma mesafesinde daldırılması ve belirli bir dönme hızında dönmesi sonucunda, silindire bağlı tel üzerinde bir tork oluşması esasına dayanmaktadır. Bu cihaz, viskozite değeri bilinen yapılarla kalibre edilerek, elde edilen tork değerinden viskozitenin hesaplanması temeline dayanmaktadır. Ölçümlerin doğru ve tutarlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi amacıyla bazı ölçüm parametreleri mevcuttur. Bunlar;

- Ölçüm süresi: Ölçümler 10 saniye aralıklarla gerçekleştirilmekte ve toplam 10 dakika sürmektedir.
- Sıcaklık: 25°C
- Viskozimetre ölçüm ucu dönüş hızı: 10 devir/dakika
- Uç daldırma mesafesi: 2,8 cm

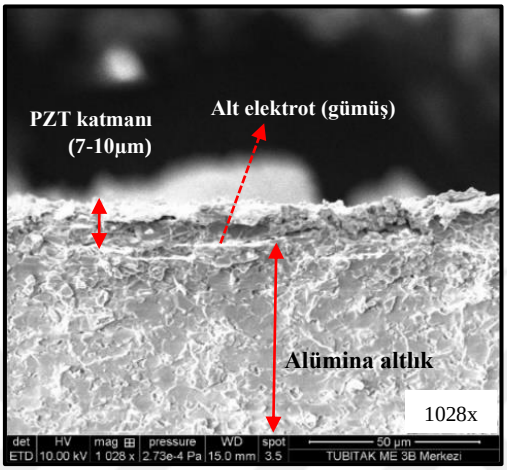
Hazırlanan macunların viskozite ölçüm sonuçları Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 PMN-PT macunların viskozite değerleri

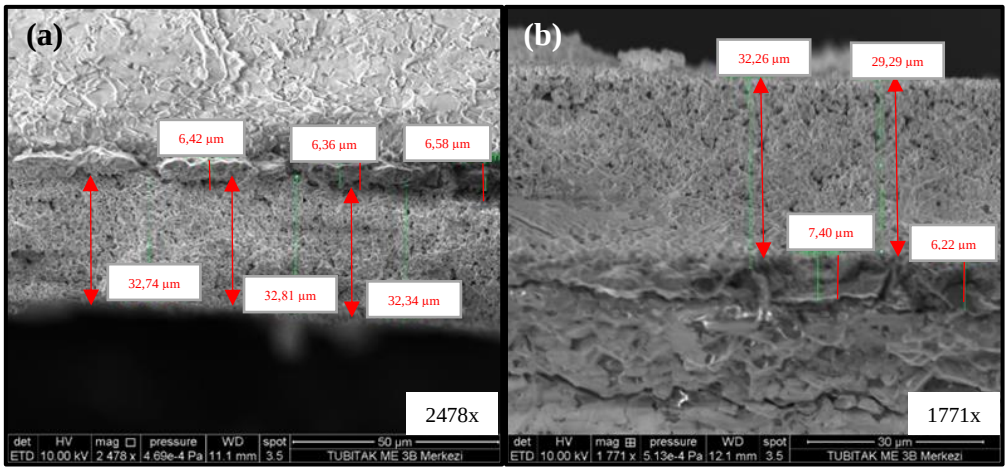
Şekil 3.3'te sunulmuş olan grafik incelendiğinde, artan frit miktarının macun viskozitesini arttırdığı görülmektedir. Macunun viskozitesinin, ipek baskı yöntemiyle kalın film biriktirilmesinde önemli bir rolü olduğu belirtilmişti. Bu rolün daha iyi anlaşılması amacıyla ticari PZT tozu (Navy Type-I) ile hazırlanan

macunlar kullanılarak kalın film yapıları elde edilmiş ve macunun sahip olduğu viskozite değerinin elde edilen yapının mikroyapısına etkisi incelenmiştir. Şekil 3.4'te ticari PZT tozu ve ağırlıkça %6 oranında frit ile hazırlanan kalın film yapısının SEM görüntüsü verilmiştir. Burada kullanılan macunun viskozite değeri 608 Poise (P) olarak kaydedilmiştir. Yapıda altlık malzeme olarak alümina ve alt elektrot olarak ise gümüş kullanılmıştır.



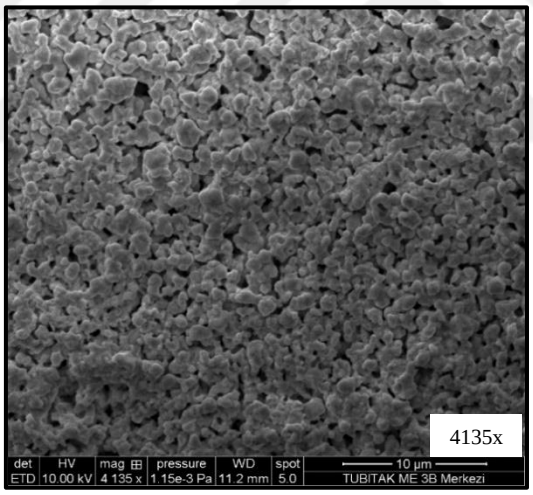
Şekil 3.4 Ticari PZT tozu ile hazırlanan kalın film yapısının kesit SEM görüntüsü

Viskozite değerinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan macuna terpineol ilavesi gerçekleştirilerek macunun viskozite değeri 244 P değerine getirilmiştir. Bu şekilde alümina altlık malzeme ve gümüş alt elektrota sahip bir yapı üzerine ipek baskı yöntemiyle biriktirilen kalın film yapıları Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 3.5'te verilen SEM görüntüleri, kaplama kalınlığının tekrarlanabilirliğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.5 Ticari PZT tozu ile hazırlanan ve viskozite değeri düşürülen kalın film yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 karşılaştırıldığında, viskozite değeri yüksek olan (608 P) formülasyon kullanıldığında 7-10 μm aralığında kaplama kalınlığı elde edilirken, viskozite değerinin düşürülmesiyle (244 P) birlikte kaplama kalınlıklarının 29-33 μm aralığına yükseldiği görülmektedir. Bu durum, düşük akışkanlık nedeniyle ipek elekten birim sürede geçen macun miktarı ile ilgilidir. Kalınlık farklılıkları; yüzey düzgünlüğünü, sinterleme sırasındaki ısı yayılımını ve buna bağlı olarak nihai ürünün mikroyapı ve karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Formülasyonların nihai özelliklere etkisinin anlaşılabilmesi için, deneylerin mümkün olduğunca belirsiz değişkenlerden arındırılması gerektiğinden, viskozite farkından kaynaklı olası etkileri ortadan kaldırmak için, tüm formülasyonların inceltici takviyesi ile benzer viskozite seviyelerine getirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, film yapılarının aynı kalınlıklarda elde edilebilmesi amacıyla viskozite değerlerinin ölçülmesine yönelik yapılmış olan çalışmalar sonucunda 200 P viskozite değerinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Yaklaşık 200 P viskozite değerine sahip macun ile oluşturulan yapının yüzey SEM görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.

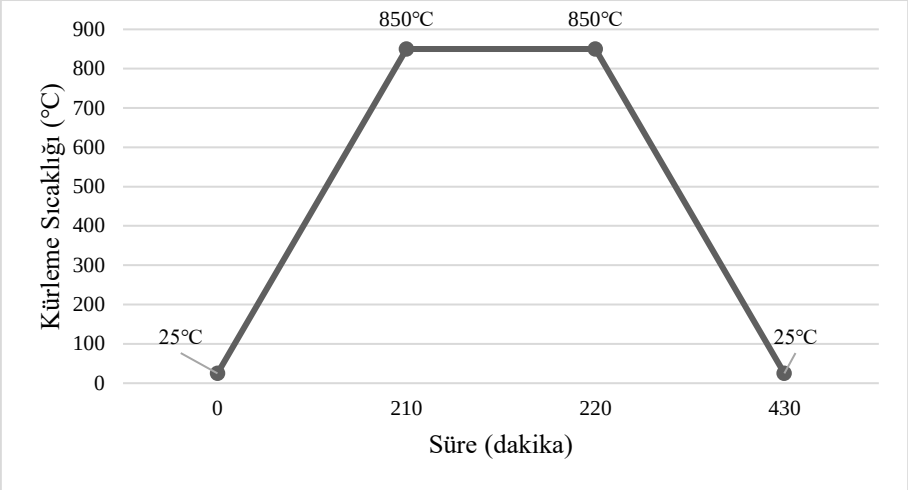


Şekil 3.6 Ticari PZT tozu ile hazırlanan 200 P viskozite değerine sahip kalın film yapısının yüzey SEM görüntüsü

3.2.3 PMN-PT Kalın Film Yapılarının Alümina Altlık Üzerinde Biriktirilmesi

Çalışma kapsamında PMN-PT kalın film yapılarının oluşturulması amacıyla, altlık olarak 0,5 mm kalınlığa sahip alümina, alt ve üst elektrot için ise gümüş pasta kullanılmıştır. Altlık malzeme üzerine Advanced Electronic Materials SV-190-3 kodlu gümüş macun ipek baskı yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında Nükleon-NST Serisi etüvde 300°C'de 10 dakika süresince kurutma

işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminin ardından gümüş macunun teknik dokümanında bulunan uygun kürleme koşulları dikkate alınarak Refsan RD50 fırında 850°C'de 10 dakika kürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kürleme eğrisi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Kürleme-ısıtma/soğutma eğrisi (850°C/10 dakika)

Gümüş macun ile alt elektrot uygulamasının gerçekleştirilmesinin ardından yapı, PMN-PT kalın filmlerin biriktirilmesi için hazır hale getirilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan farklı bileşim değerlerine sahip PMN-PT macunlar, kaplama öncesinde terpineol ilave edilmesiyle uygun viskozite değerlerine (200 P) getirilmiştir. İpek baskı yönteminin kullanılmasıyla macunlar ipek elekten altlık malzeme üzerine geçirilerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ve sonrasında 300°C'de 10 dakika süresince kurutulmuştur. Sinterleme aşaması için, elde edilen yapılar farklı sinterleme koşullarına tabi tutularak uygulanacak sinterleme rejimlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan numuneler ilk olarak 750°C ve 850°C sıcaklıklarda 10 dakika süre ile sinterleme işlemine maruz bırakılmıştır. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, 850°C'de yapının daha yoğun ve daha homojen olduğu görülmüştür. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda (900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C) sinterleme çalışmasının gerçekleştirilerek özelliklere etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

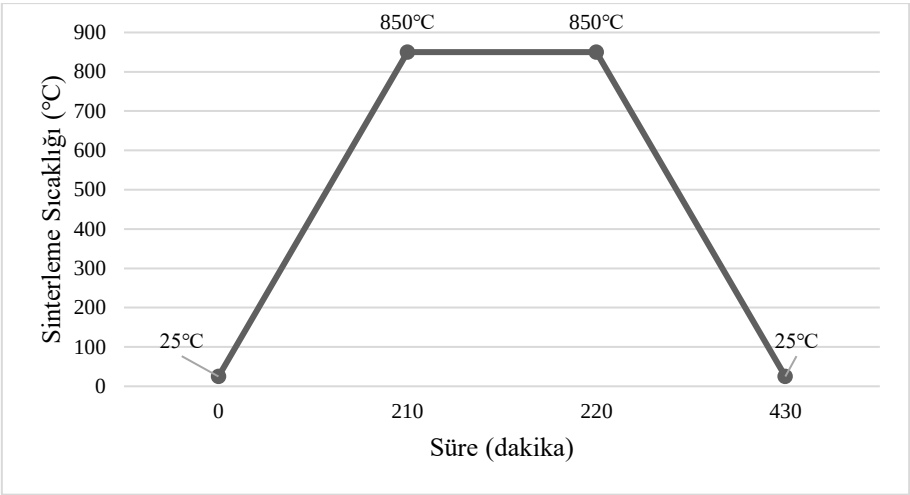
Optimum sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla, gümüş elektrot uygulanmış alümina altlık malzemeler üzerine, aynı koşullarda kalın film biriktirilerek kurutma işlemleri de aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapılar, 850°C, 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda,

10 dakika süre ile sinterlenmiştir. Hazırlanan numunelerin görselleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

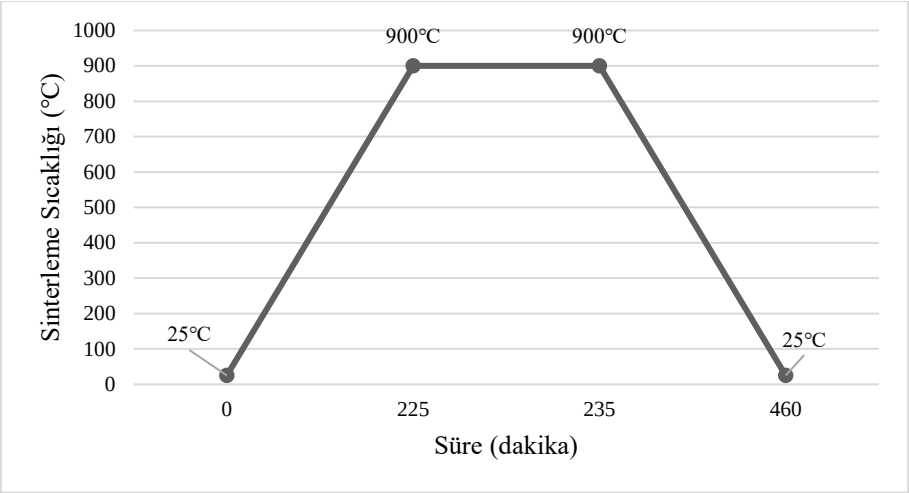
Tablo 3.4 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş kalın film yapılarının makro görüntüleri

Sinter Sıcaklığı	**850°C**	**900°C**	**1000°C**	**1100°C**	**1200°C**
Numune					

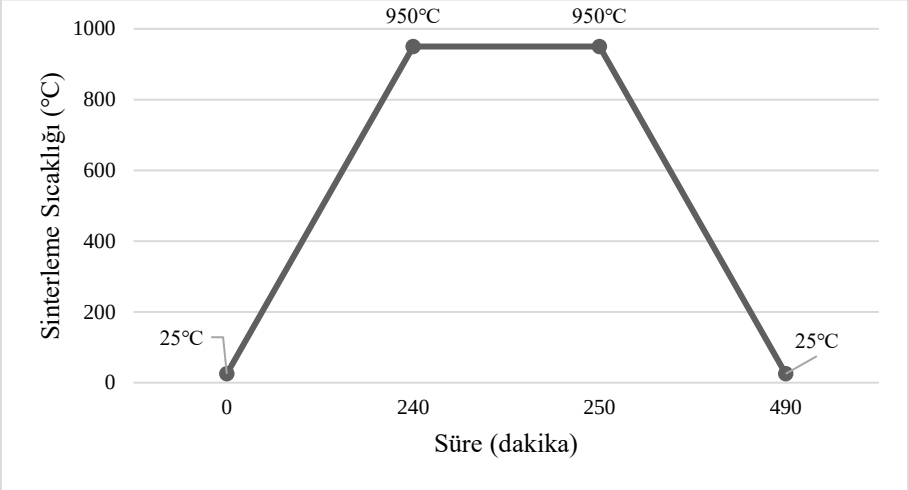
Gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucunda 1000°C ve daha yüksek sıcaklıklarda kalın film yapıları üzerinde hava kabarcıklarının oluştuğu ve macun renginin değiştiği görülmüştür. Bu durumun, alt elektrodun bozunması tarafından tetiklendiği değerlendirilmektedir. 850°C ve 900°C'de sinterlenen numuneler incelendiğinde ise macunun renginde ya da yüzey kalitesinde herhangi bir anormallik görülmemiştir. Bu çalışmaların ardından tez çalışması kapsamında incelenecek sinterleme sıcaklıkları, 850°C, 900°C ve 950°C olarak seçilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılacak sinterleme rejimleri sırasıyla Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (850°C/10 dakika)



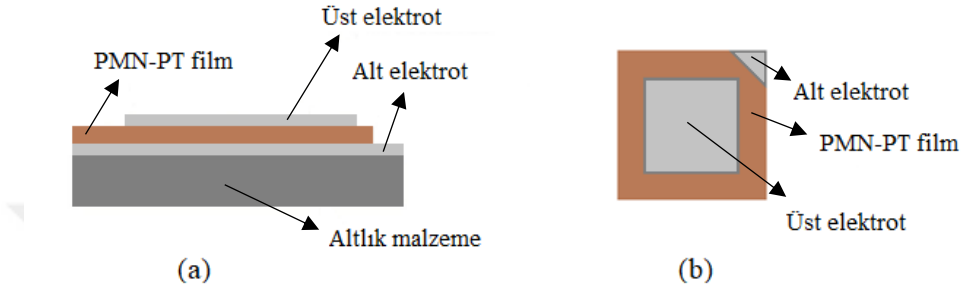
Şekil 3.9 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (900°C/10 dakika)



Şekil 3.10 Sinterleme ısıtma/soğutma eğrisi (950°C/10 dakika)

Sinterleme işlemleri, Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilen sinterleme rejimlerine uygun olarak Refsan RD50 model fırın içinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kalın film kalınlığının malzemenin özelliklerine etkisi de irdeleneceğinden kalın film yapılarına istenilen kalınlıklar elde edilene dek sırasıyla kaplama, kurutma ve sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Bu aşamalarla birlikte, numunelere 3 kat, 5 kat ve 7 kat kaplama uygulanarak üç farklı kalınlık değerlerine sahip numune grubu elde edilmiştir. Çalışma kapsamında, bir kat kaplamanın gerçekleştirilmesi sonucu elde edilen kalınlık değeri ~16 µm olduğu belirlenmiştir. 3 kat PMN-PT macun ile kaplama uygulanmış numunelerin ortalama kalınlık değerleri yaklaşık olarak 50 µm, 5 kat kaplama uygulanan numunelerin ortalama kalınlık değerleri yaklaşık olarak 80 µm ve 7 kat kaplama uygulanan numunelerin ortalama kalınlık değerleri yaklaşık olarak 120 µm olarak elde edilmiştir. PMN-PT

kaplamalar tamamlandıktan sonra üst elektrot kaplaması gerçekleştirilmiştir. Üst elektrot uygulaması; elde edilen yapının orta bölgesinin ipek baskı yöntemi kullanılarak gümüş macun ile kaplanması, 300°C'de 10 dakika süresince kurutulması, gümüş pastanın iletken hale gelmesi ve içeriğinde bulunan organik bileşiklerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla 850°C'de 10 dakika kürlenmesi adımlarından oluşmaktadır. Elde edilen kalın film yapısının şematik gösterimi Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 Hazırlanan PMN-PT kalın film yapısının (a) kesit, (b) üstten şematik görüntüsü

Kutuplama işlemleri; numuneler silikon yağı içerisinde 120°C sıcaklıkta 10 dakika süre ile bekletilerek her macun bileşimi, sinterleme sıcaklığı ve kalınlık değerlerine uygun optimum elektrik alana maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 PMN-PT Kalın Film Yapısının Özelliklerinin Değerlendirilmesi

3.3.1 Elektriksel Karakterizasyon

PMN-PT kalın film yapılarının kutuplama işlemlerinin gerçekleştirilmesinin ardından, piezoelektrik yük katsayısı, rezonans frekansı, rezonans frekansındaki empedans, antirezonans frekansı, seri kapasitans ve paralel kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik yük katsayısı ($d_{33,}$ pC/N) ölçümlerinde APC International Ltd. YE2730A model d_{33} metre cihazı, rezonans/antirezonans frekansı, empedans ve kapasitans ölçümlerinde ise Agilent 4294A model empedans analizörü kullanılmıştır.

Empedans değeri, devre elemanının frekansa bağlı direnç, indüktans ve kapasitans bileşenlerinin etkisini içeren bir değer olarak bilinmekte ve frekansa bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu cihazın kullanılmasıyla, frekansa bağlı olarak

empedans spektrumu elde edilmektedir [85]. Böylece, bir devre elemanının empedans değerinin minimum olduğu noktayı gösteren rezonans frekansı (f_r) ölçümü ve bu noktada ölçülen ve enerji kayıplarının minimum olduğu noktayı ifade eden empedans (Ω) ölçümü, mevcut devre elemanının empedans değerinin maksimum olduğu noktayı ifade eden antirezonans frekansı (f_a) ölçümü, ölçüm işlemi gerçekleştirilen devre elemanının seri durumdaki kapasitif bileşenini ifade eden ve 1 kHz frekansta ölçümü gerçekleştirilen seri kapasitans (C_s) değeri ölçümü ve son olarak ölçüm işlemi gerçekleştirilen devre elemanının paralel durumdaki kapasitif bileşenini ifade eden ve seri kapasitans değerinin ölçümünde olduğu gibi 1 kHz frekansta ölçüm işlemi gerçekleştirilen paralel kapasitans (C_p) değerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bu değerlerin kullanılmasıyla, mekanik kalite faktörü, dielektrik katsayısı, elektromekanik bağlaşma katsayısı ve dielektrik kayıp faktörü değerleri hesaplanabilmektedir. Dielektrik sabiti (K) değeri, Denklem 2.1, elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p), Denklem 2.7, mekanik kalite faktörü (Q_m) ise Denklem 2.9 yardımı ile hesaplanabilir. Hesaplamalar Elektroseramikler (Bölüm 2) adlı bölümde verilmiştir.

3.3.2 XRD Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen kalın film yapılarının kristalografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi için Panalytical X'Pert PRO MPD model X-Işını difraktrometre cihazında faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 SEM

Çalışma kapsamında elde edilen kalın film yapılarının mikroyapı incelemeleri Quanta marka FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4 Profilometre

Elde edilen kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri Veeco Dektak 6M profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Bu ölçüm temelde, farklı çap değerlerine sahip bir elmas ucun, ölçüm işlemi gerçekleştirilecek numune yüzeyinde hareketi sonucunda yüzey pürüzlülüğünün ölçülmesine dayanmaktadır.

3.3.5 Bant Testi

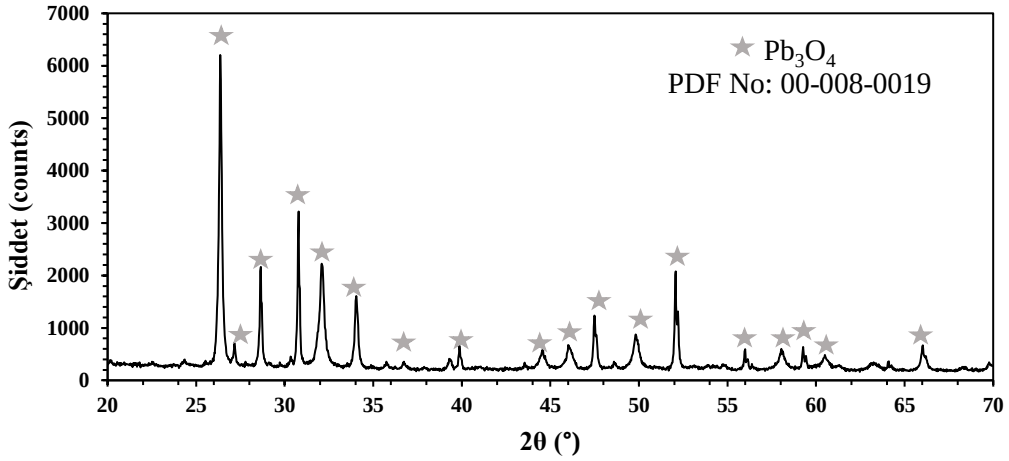
Çalışma kapsamında altlık malzeme üzerine biriktirilen kalın film yapılarının altlık malzeme ile aralarındaki yapışma kuvvetinin belirlenmesi amacıyla bant testi uygulanmıştır. İlk olarak numunelerin yüzeyinde, birbirine dik açı ile çizilen doğrularla 25 ya da 100 adet kare desen oluşturulmuş yapışkan bant uygulaması ile ASTM D3359-17 standardına uygun olacak şekilde oluşturulan desendeki değişimler kaydedilmiş ve veriler değerlendirilerek Cross-Cut bant testi gerçekleştirilmiştir. Bu testin sonucunda farklı sonuçlar alınamadığından, çapraz kesme (X-Cut) testi ile testler yapılmıştır. Bu yöntemde, kalın film yapısı üzerine çapraz kesikler atılmış ve bu kesiklerin ASTM D3359 standardına göre test bantları ile kontrol edilmesi sağlanmıştır. Ancak numunelerin boyutunun test gereksinimi için yeterli olmaması nedeniyle sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir. Son çözüm olarak, oluşturulan kalın film yapıları üzerine test bantları yapıştırılmış ve çekme testi uygulanmıştır. Test sonrasında kalın film yapılarında görülen değişimler kaydedilmiş ve değerlendirme gerçekleştirilmiştir.

4
BULGULAR

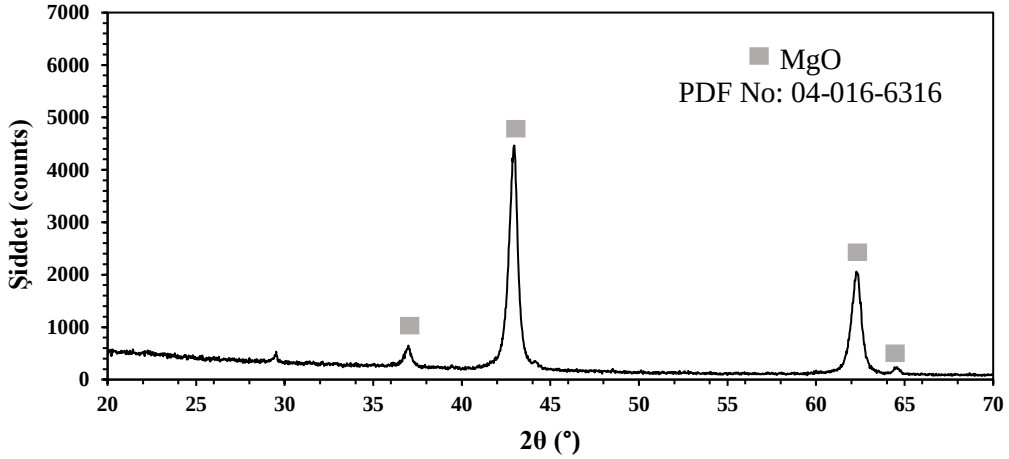
4.1 XRD Analizi

4.1.1 Hammaddelerin XRD Analizleri

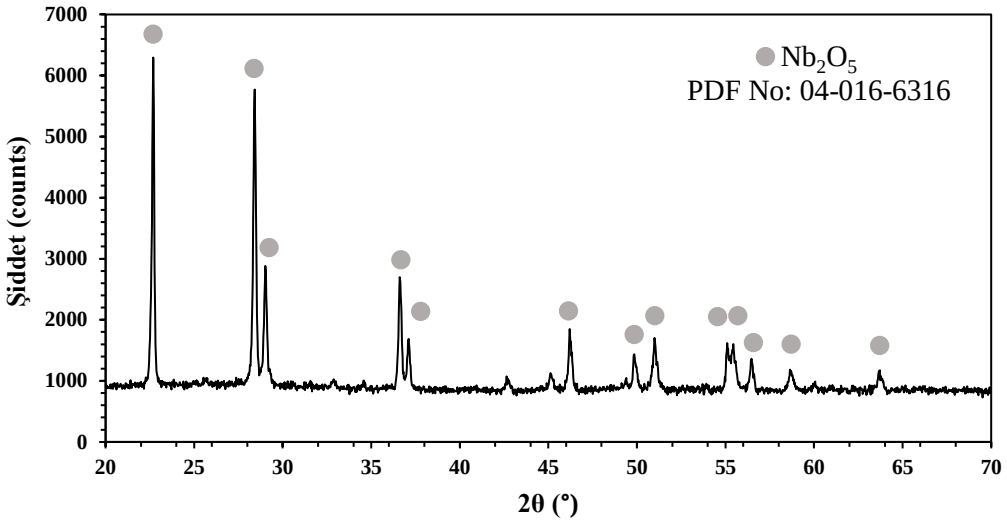
PMN-PT katı çözelti yapıları hazırlanırken hammadde olarak kullanılan Pb_3O_4, MgO, Nb_2O_5, TiO_2 ve Fe_2O_3 tozlarının X-ışınları kırınım paternleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



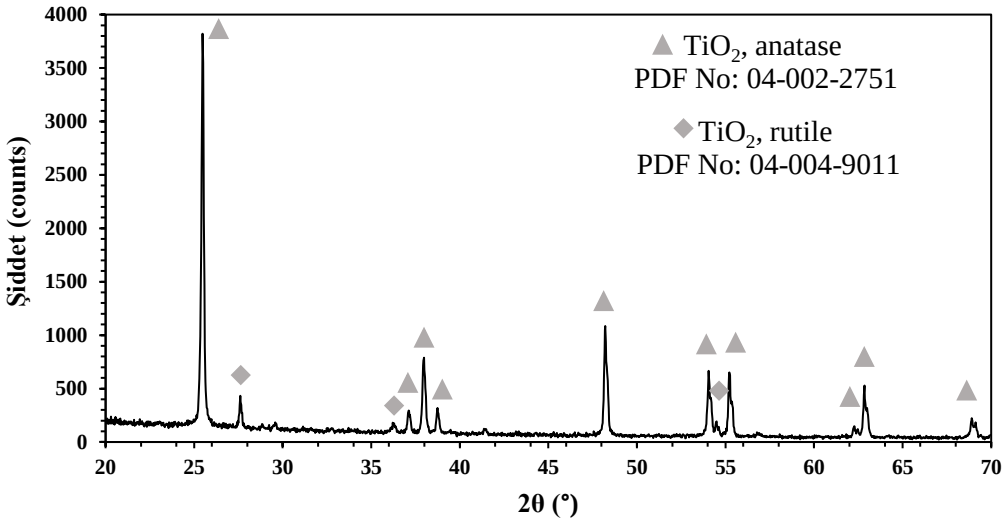
Şekil 4.1 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Pb_3O_4 tozuna ait X-ışını kırınım paterni



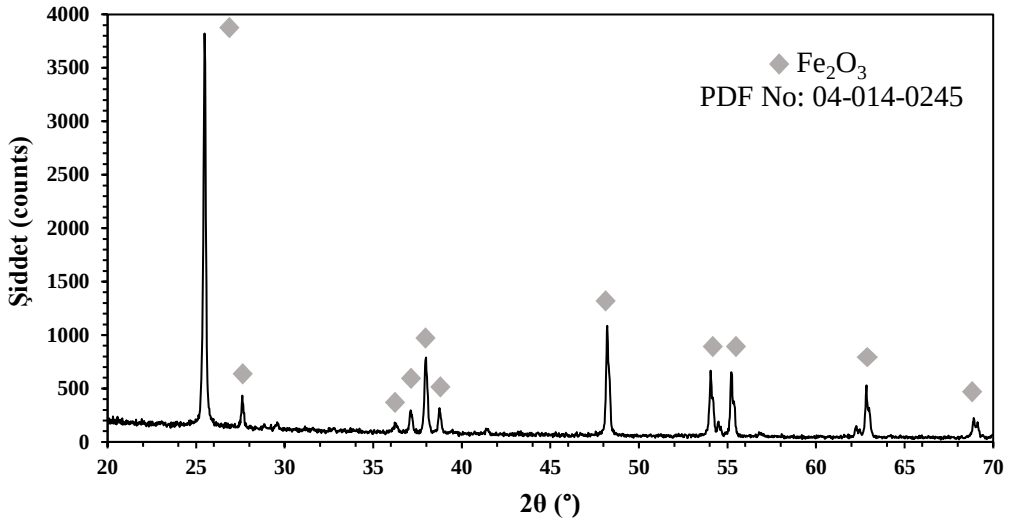
Şekil 4.2 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan MgO tozuna ait X-ışını kırınım paterni



Şekil 4.3 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Nb_2O_5 tozuna ait X-ışını kırınım paterni



Şekil 4.4 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan TiO_2 tozuna ait X-ışını kırınım paterni

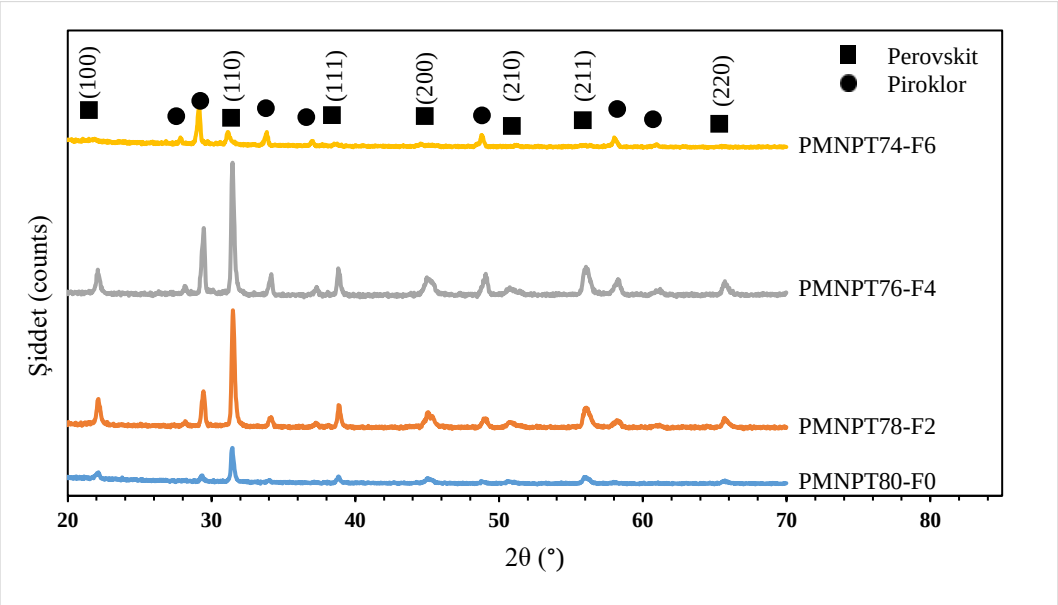


Şekil 4.5 65PMN-PT yapısının oluşturulmasında hammadde olarak kullanılan Fe_2O_3 tozuna ait X-ışını kırınım paterni

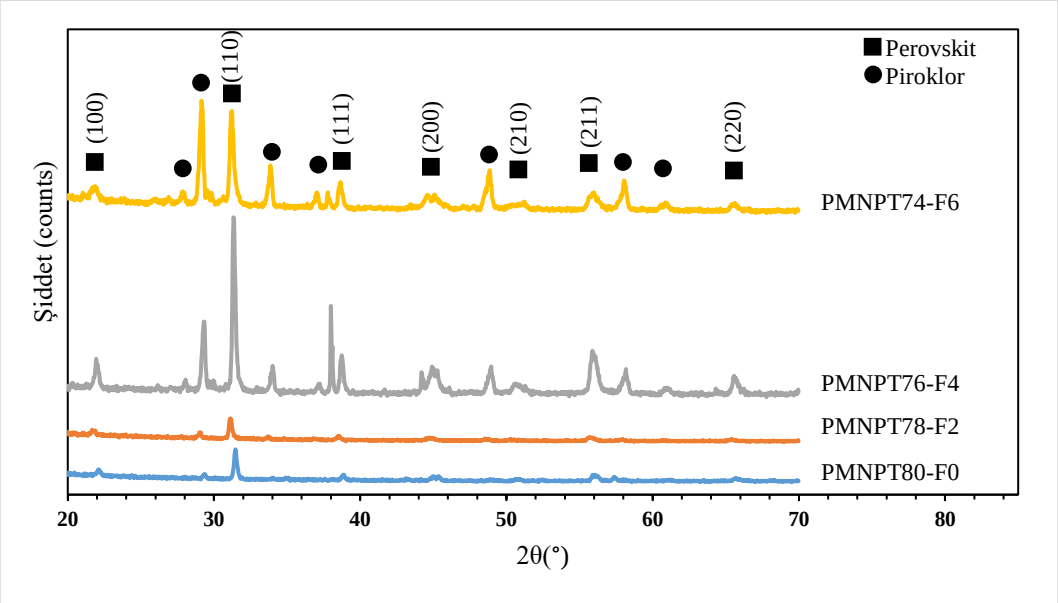
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 sırasıyla incelendiğinde; kurşun kaynağı olarak kullanılmakta olan hammaddenin tetragonal kristal yapısına sahip Pb_3O_4 olduğu, magnezyum kaynağı olarak kullanılan hammaddenin kübik yapılı MgO olduğu, niyobyum kaynağı olarak kullanılmakta olan hammaddenin ortorombik yapıya sahip Nb_2O_5 olduğu, titanyum kaynağı olarak kullanılmakta olan hammaddenin yüksek oranda tetragonal kristal yapısında anatase ve düşük oranda tetragonal kristal yapısında rutil karışımı olduğu ve son olarak yapı içerisinde demir kaynağı olarak kullanılmakta olan hammaddenin ise hegzagonal yapıda Fe_2O_3 olduğu görülmüştür [85]. Tez çalışması kapsamında oluşturulan tüm PMN-PT macun hazırlama proseslerinde ve oluşturulan kalın film yapılarında aynı hammaddeler kullanılmıştır.

4.1.2 Kalın Film Yapılarının XRD Analizleri

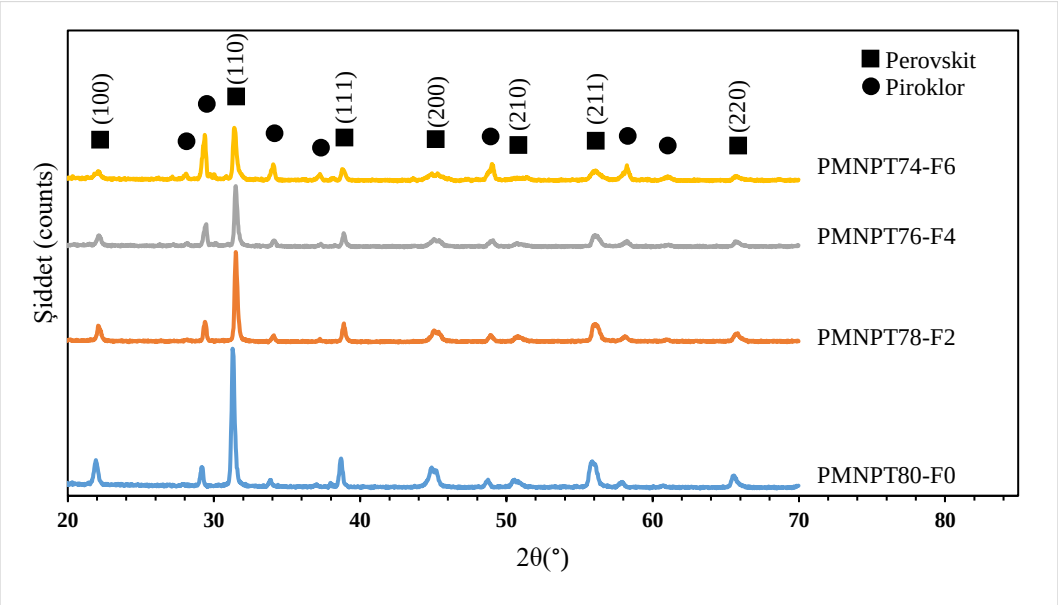
65PMN-PT bileşiminin kullanılmasıyla oluşturulan, yapı içerisindeki farklı frit oranları dolayısıyla farklı bileşim değerlerine sahip, farklı kaplama kalınlıkları ile oluşturulmuş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş PMN-PT kalın film yapılarının X-ışınları kırınım paternleri Şekil 4.6 ile Şekil 4.14 arasında verilmiştir. X-ışını kırınım paternlerinde mevcut piroklor fazının kimyasal formülü $Pb_3Nb_4O_{13}$ ve perovskit fazının kimyasal formülü ise $3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850℃'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

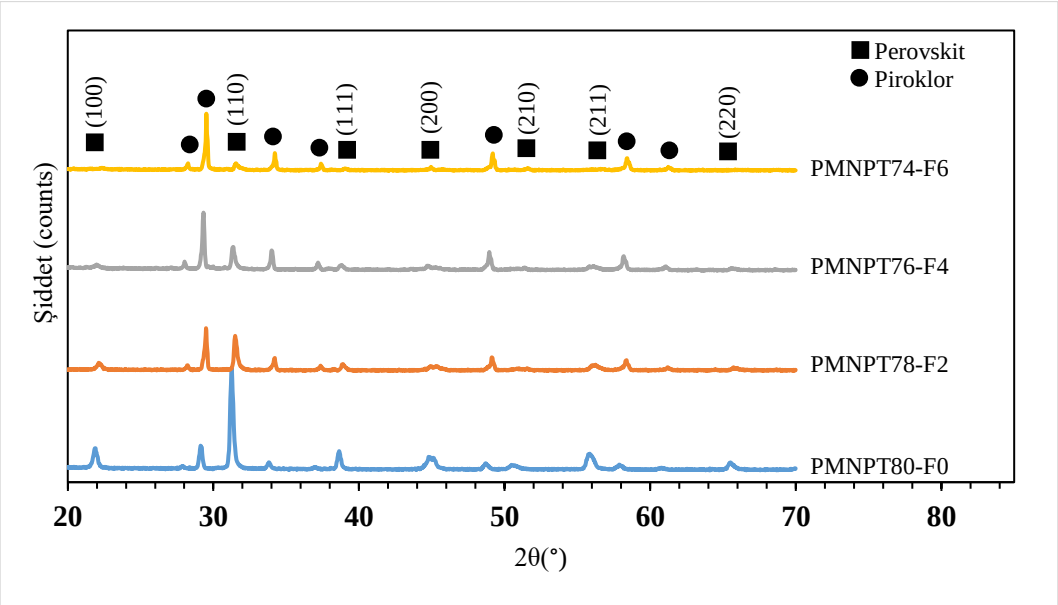


Şekil 4.7 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850℃'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

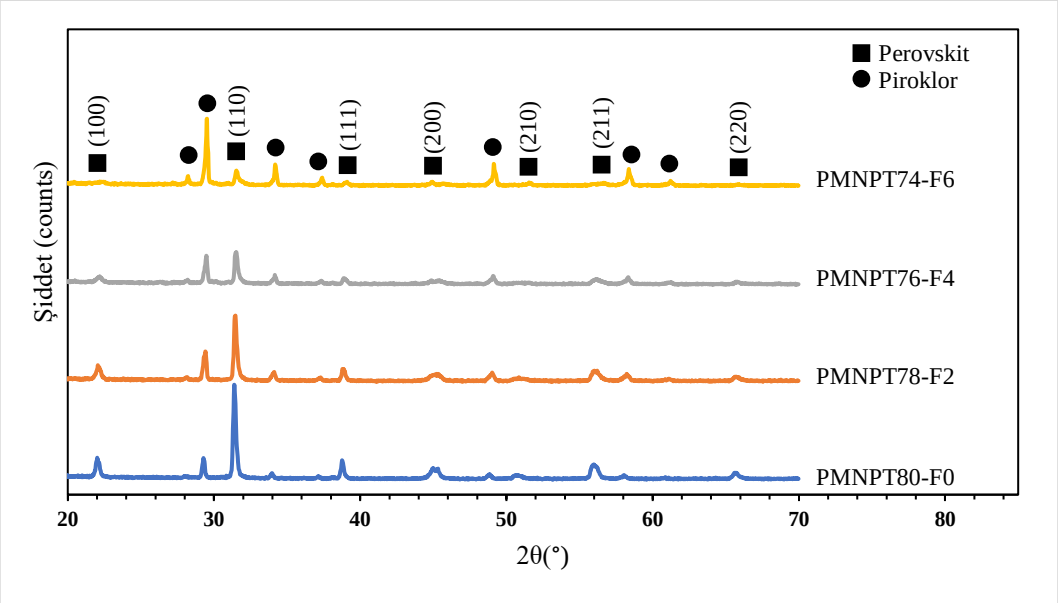


Şekil 4.8 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 850°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 7 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

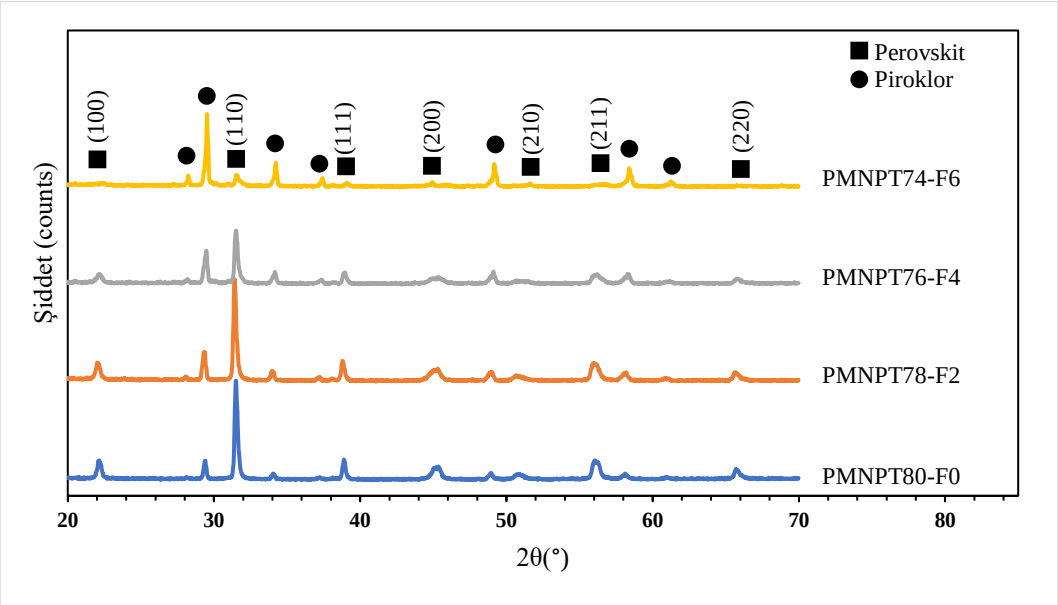
Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 incelendiğinde, 850°C'de sinterlenen kalın film yapılarında, katman sayısından bağımsız olarak frit oranının artmasıyla birlikte piroklor fazına ait pik şiddetinin arttığı görülmektedir. Formülasyon içerisine dahil edilen frit, istenmeyen ikincil faz oranının önemli seviyede artmasına neden olmuştur. Fakat katman sayısının artması sonucunda bu etkinin göreceli olarak azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.6'da 3 katmana sahip ağ. %6 frit içeren kalın film yapısında (PMNPT74-F6) piroklor fazına ait pikin, perovskit yapısına ait pikten daha şiddetli olduğu görülürken, Şekil 4.8'de aynı macun formülasyonuyla gerçekleştirilen 7 katmana sahip kaplamada en şiddetli pikin perovskit fazına ait olduğu görülmektedir. Frit oranının kristalografik dönüşüm üzerine etkisinin katman sayısına bağlı olarak değişkenlik göstermesinin, film kalınlığı arttıkça sinterleme sıcaklığının formülasyon içerisindeki fritin ergimesi için yeterli olmamasıyla açıklanmaktadır. Şekil 4.9 ile Şekil 4.14 arasındaki kırınım paternleri bu yorumu destekler niteliktedir.



Şekil 4.9 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

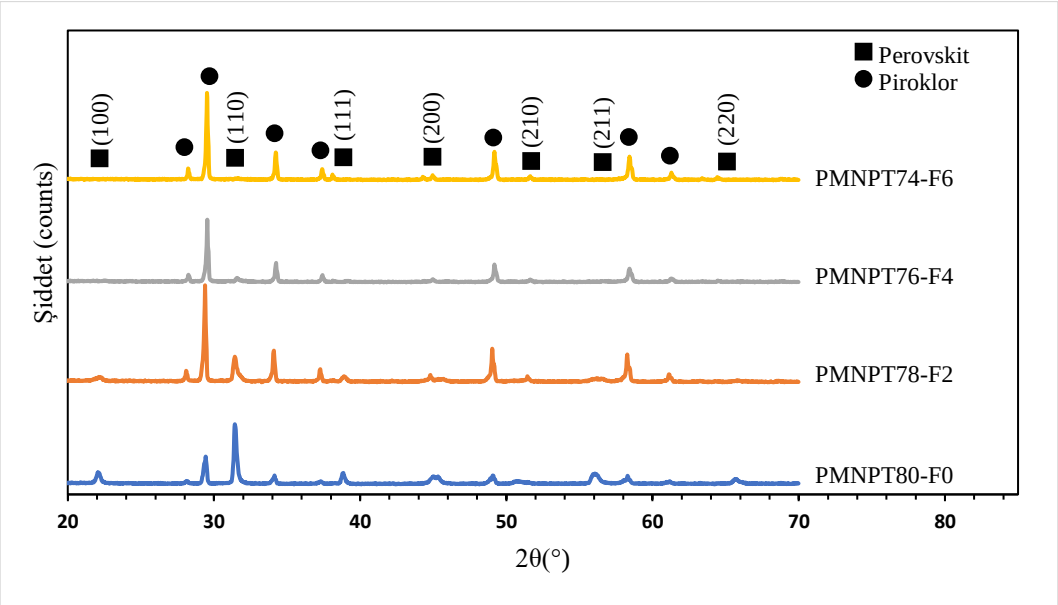


Şekil 4.10 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

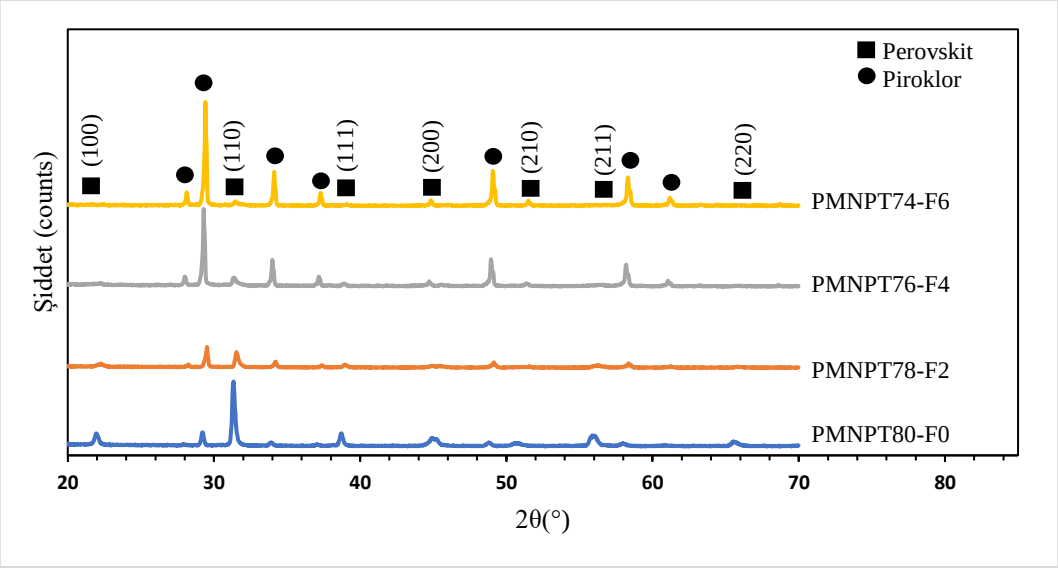


Şekil 4.11 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 900°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 7 kat kapplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

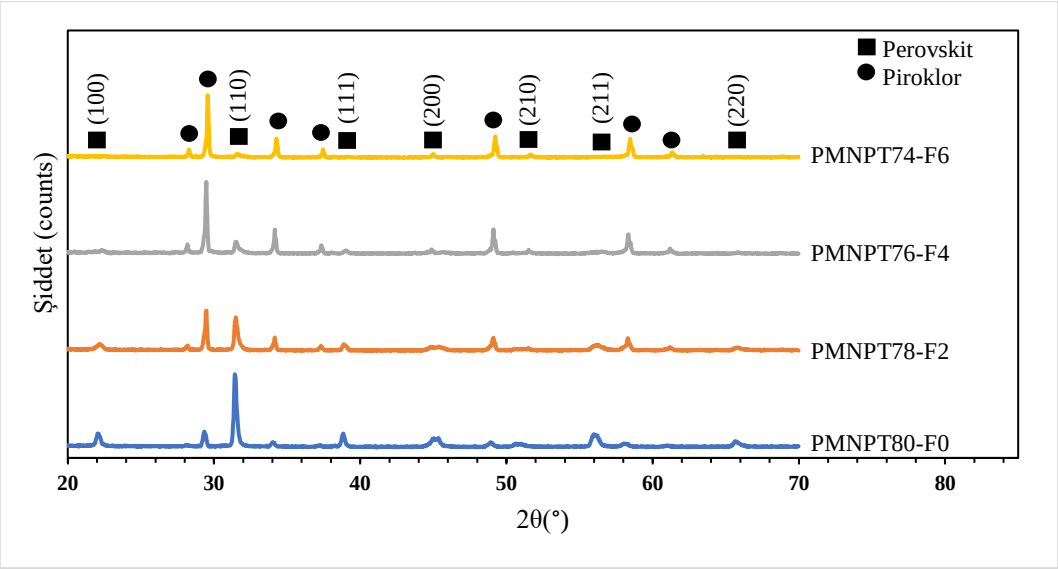
Şekil 4.9 ve Şekil 4.11 arasındaki kırınım paternleri incelendiğinde, 850°C'de sinterlenen kalın film yapılarına benzer olarak katman sayısından bağımsız olarak frit oranının artmasıyla birlikte piroklor fazına ait pik şiddetinin arttığı görülmektedir. Farklı olarak ise, katman sayısına bağlı olarak önemli bir değişikliğin olmamasıdır. Bu durum, 7 kat olarak oluşturulan film yapısında dahi 900°C'lik sinterleme sıcaklığının formülasyon içerisindeki fritin ergimesi için yeterli olduğunu göstermektedir. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte, katman sayısının kristalografik dönüşüm üzerindeki etkisinin ortadan kalkması, 850°C'lik sinterleme sıcaklığı için yapılan fritin ergimesi için yeterli ısı yayılımının olmaması yorumunu desteklemektedir.



Şekil 4.12 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 3 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri



Şekil 4.13 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 5 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri



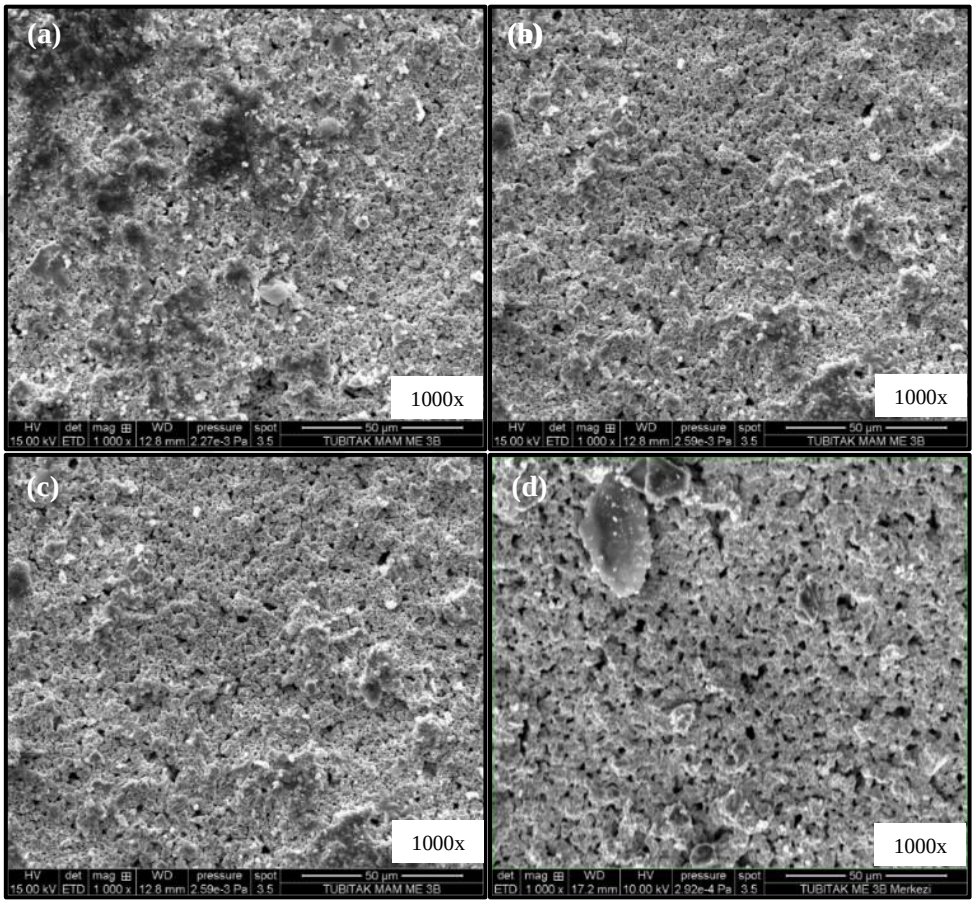
Şekil 4.14 65PMN-PT yapısı ile hazırlanan 950°C'de sinterleme işlemi uygulanmış 7 kat kaplama uygulanmış kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternleri

-70°C Curie sıcaklığına ve düşük dielektrik sabiti değerine sahip olan piroklor fazının, ferroelektrik seramik malzemelerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [86]. X-ışını kırınım grafikleri incelendiğinde, frit içermeyen formülasyonlarla (PMNPT80-F0) üretilen kalın filmlerin yüksek oranda PMN-PT fazı içerirken, artan frit oranıyla birlikte piroklor fazının yapı içerisindeki giderek artan oranda oluştuğu görülmektedir. Bu durumun sebebi, fritin sinterleme prosesinde ergiyik faza geçerken, formülasyon içerisindeki bileşenlerle reaksiyona girmesiyle bu bileşenleri sıvı faz bünyesine katması ve PMN-PT dönüşümü için stokiyometrik uyumsuzluk oluşturması şeklinde değerlendirilmektedir. Bu durum, PMN-PT oluşumu sonrası stokiyometrik uyumsuzluktan dolayı arta kalan bileşenlerin piroklor fazını oluşturmasına neden olmuş olabilir. Kesin nedenin tespiti, SEM analizleriyle ergiyik bölgenin belirlenmesi ve SEM-EDX analizleriyle frit yapısı haricinde elementel içeriğe sahip olup olmadığının belirlenmesiyle mümkündür. Ancak, SEM-EDX sistemindeki problem nedeniyle bu yönde derinlemesine çalışma yapılamamıştır. X-Işını kırınım paternlerinden elde edilen nihai sonuç, formülasyondaki frit oranının mümkün olduğunca az katılmasıdır. Kalın film yapılarının altlık yüzeyine sağlam bir tutunma sağlaması için ise frit oranının arttırılması gerektiği bilindiğinden hem sağlam tutunma hem de piroklor fazını minimumda tutma gereksinimlerini sağlayacak oranın seçilmesinin önemi

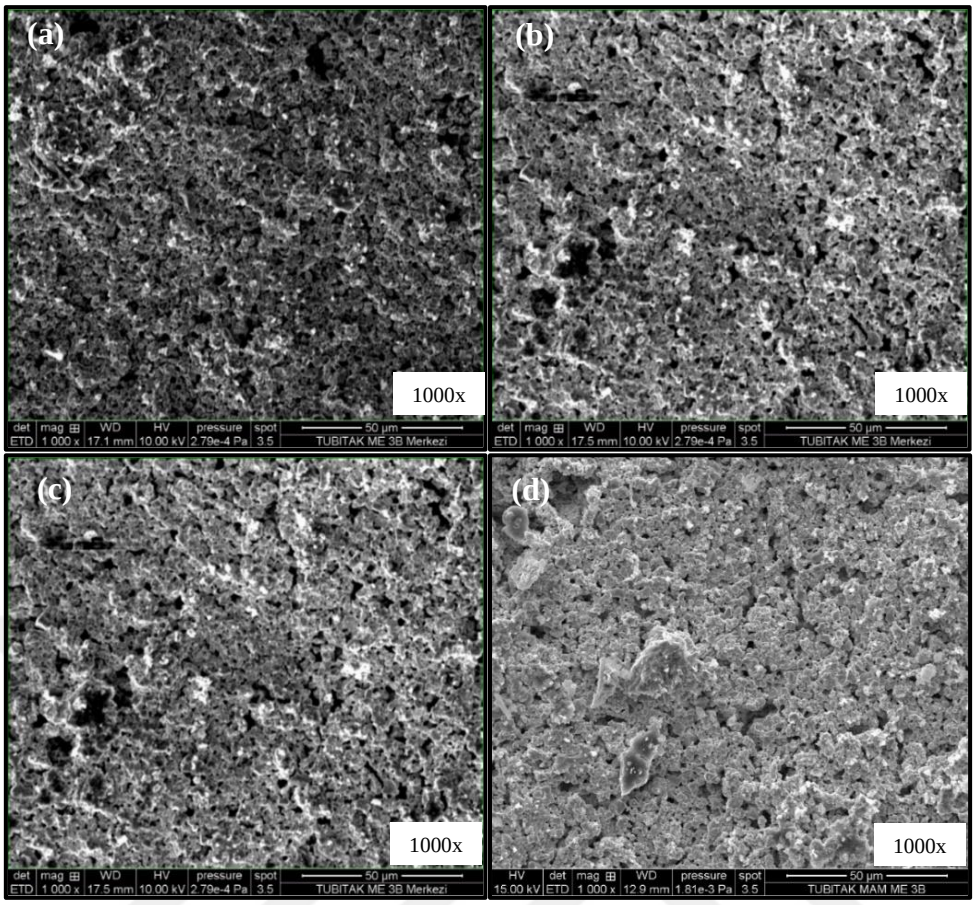
anlaşılmaktadır. Aynı zamanda sinterleme sıcaklığının düşük tutulması da içerikteki perovskit fazını arttırmaktadır.

4.2 Mikroyapı Analizleri

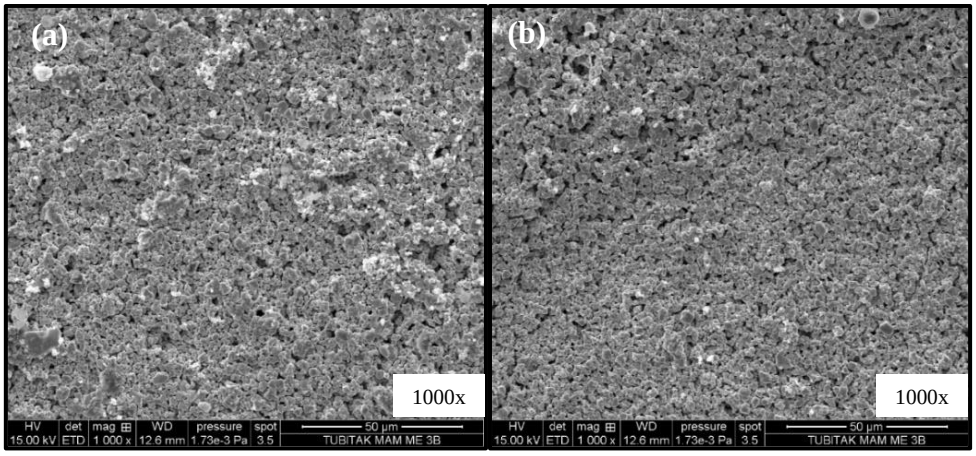
Tez çalışması kapsamında, 850°C'de sinterlenen PMN-PT kalın film yapılarının mikroyapı analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeyden farklı büyütmelerle elde edilen morfolojik görüntüler Şekil 4.15 ile Şekil 4.17 arasında verilmiştir.



Şekil 4.15 850°C'de sinterlenen 3 kat kaplama uygulanmış (a) PMNPT80-F0, (b) PMNPT78-F2, (c) PMNPT76-F4, (d) PMNPT74-F6 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri



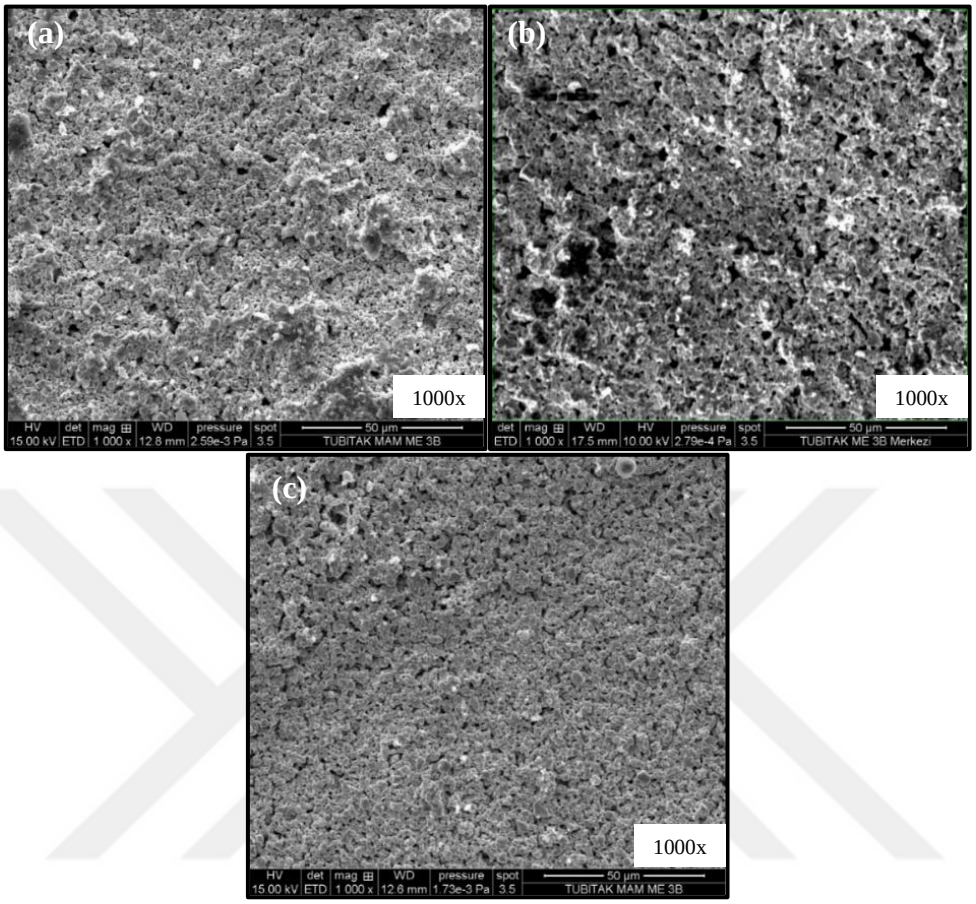
Şekil 4.16 850°C'de sinterlenen 5 kat kaplama uygulanmış (a)PMNPT80-F0, (b)PMNPT78-F2, (c)PMNPT76-F4, (d)PMNPT74-F6 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.17 850°C'de sinterlenen 7 kat kaplama uygulanmış (a) PMNPT80-F0, (b) PMNPT78-F2 macunu ile hazırlanmış kalın film numunelerin yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki SEM görüntülerinin karşılaştırılmasıyla, 850°C'de sinterlenmiş 7 kat kaplama işlemi uygulanmış ve PMNPT78-F2 macunu kullanılarak elde edilmiş kalın film yapısının diğer yapılara göre daha homojen bir görüntüye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.18’de, aynı bileşime sahip ancak farklı kaplama kalınlıklarındaki film yapılarının yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



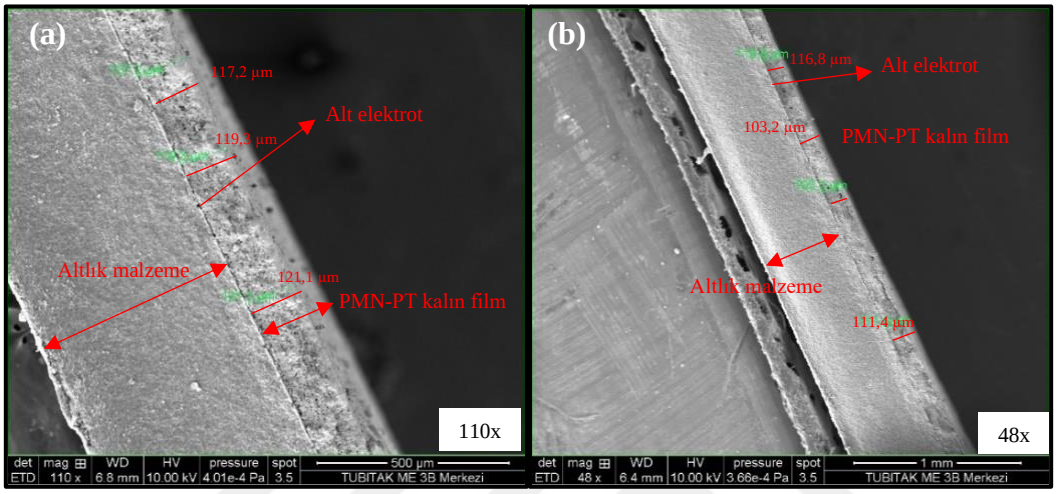
Şekil 4.18 850°C’de sinterlenen PMNPT78-F2 macunu ile (a) 3 kat, (b) 5 kat ve (c) 7 kat kaplama uygulanmış kalın film numunelerinin yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.18’de sunulmuş olan SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama kalınlığında oluşan artışla birlikte, yapının porozite miktarında bir azalma görüldüğü ve yapının tane boyutlarında küçülme meydana geldiği, böylece daha homojen yapıda bir kalın film elde edildiği değerlendirilmiştir.

Kaplama kalınlığının arttırılması kaplama/kurutma çevriminin tekrarlanması ile elde edilmektedir. Çoklu kaplamalarda, ilk kaplamada altlık malzemesi alümina üzerine gerçekleştirilen alt elektrot (gümüş) yapısı iken, tekrarlanan kaplamalarda PMN-PT tabakası üzerine kaplama yapıldığından altlık malzemesi üzerinde mevcut gümüş elektrot ile tekrarlanan kaplama arasında doğrudan bir etkileşim olmamaktadır. Tane büyüme davranışının, etkileşime giren yüzeylerden etkilendiği bilinmektedir. Her iki durumda etkileşime giren yüzeylerin farklı olması, tane büyüme davranışındaki farklılığı açıklamaktadır. Gümüş ile alt elektrot uygulaması gerçekleştirilerek hazırlanan alümina altlık yapılara uygulanan kaplamalarda

uyumsuz büyüme davranışı gözlenirken, PMN-PT yapısı üzerine yapılan tekrar kaplamalarda daha homojen ve ortalama tane boyutu daha küçük yapılar meydana gelmiştir.

Şekil 4.19'da sunulan SEM görüntülerinde, ipek baskı yöntemi kullanılarak kalın film yapılarının altlık malzeme üzerine 7 kat olacak şekilde biriktirilmesi sonucunda elde edilen kaplamaların kalınlık değerleri gösterilmiştir.

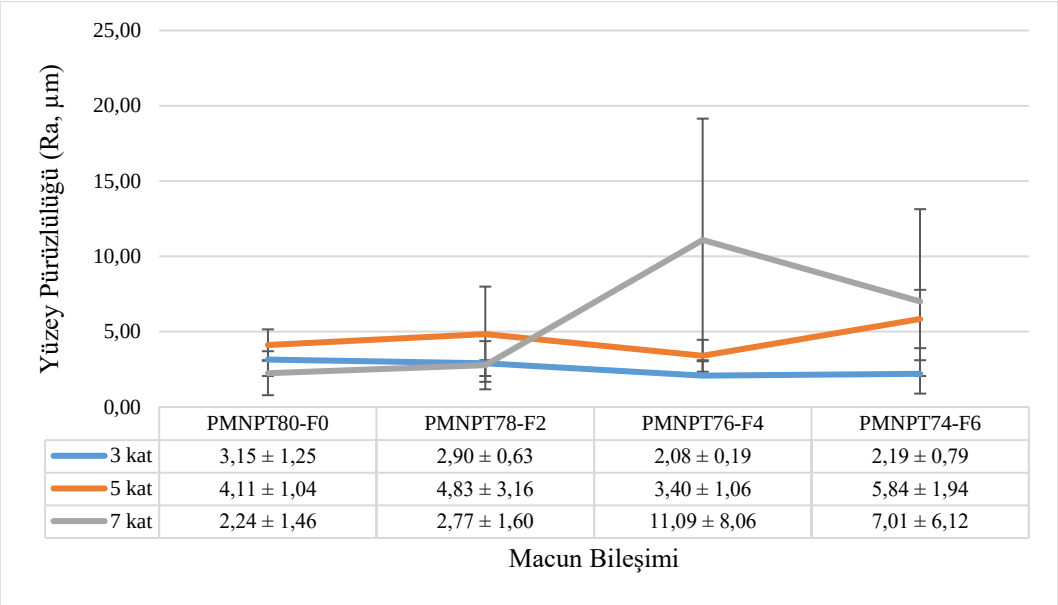


Şekil 4.19 850°C'de sinterlenen (a)PMNPT80-F0, (b)PMNPT78-F2 macunları ile hazırlanmış kalın film yapılarının kalınlık değerlerinin incelendiği kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.19'daki SEM görüntülerinin incelenmesiyle, 7 kat kaplama işlemleri gerçekleştirilerek elde edilen PMN-PT kalın film yapılarının kalınlık değerlerinin 100-120 µm aralığında olduğu ve frit oranıyla birlikte değişmediği görülmektedir. Bu durum, her iki formülasyonda da inceltici takviyesiyle kaplama öncesi viskozitenin sabit bir değere (200 P) ayarlanmış olmasından kaynaklanmaktadır.

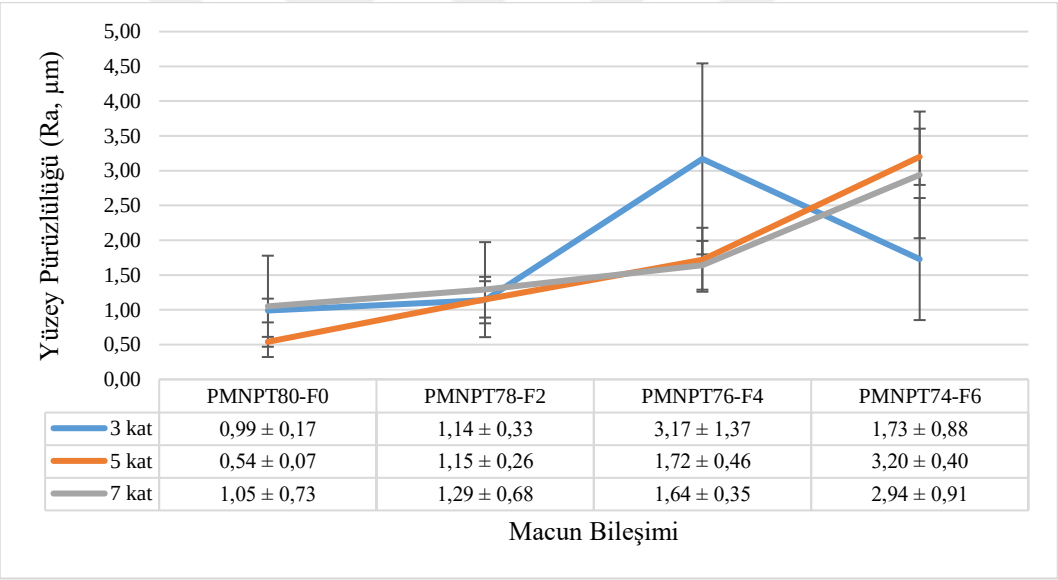
4.3 Profilometre Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen kalın film yapılarının Ra yüzey pürüzlülük değerleri profilometre ile belirlenmiştir. Ra değerleri, kalın film yapısının yüzeyinde mevcut yükseklik farklarının ortalaması olarak hesaplanmaktadır. Analiz sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerine ait grafikler Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



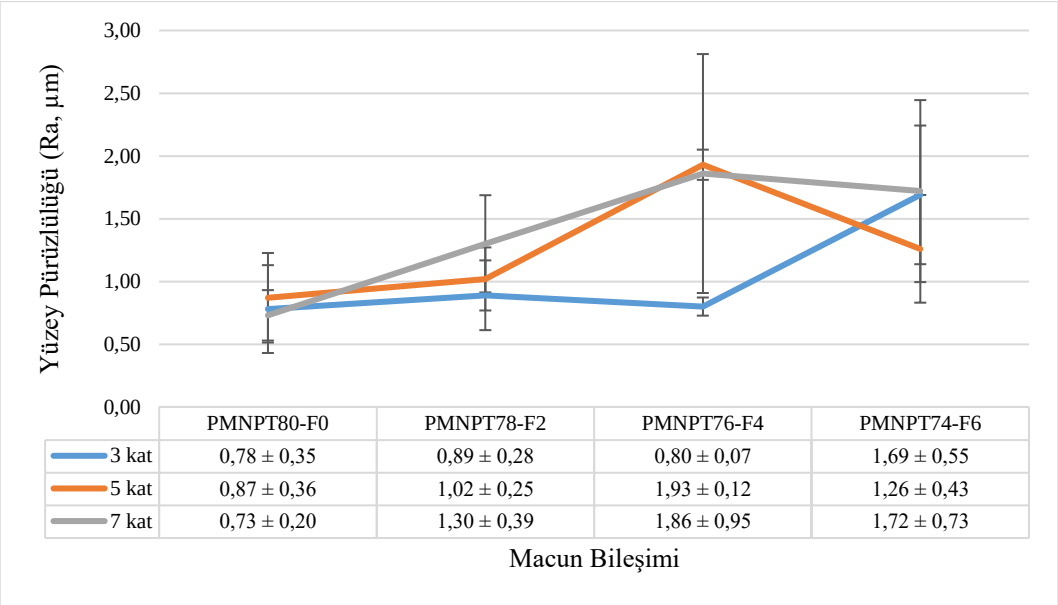
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	3,15 ± 1,25	2,90 ± 0,63	2,08 ± 0,19	2,19 ± 0,79
5 kat	4,11 ± 1,04	4,83 ± 3,16	3,40 ± 1,06	5,84 ± 1,94
7 kat	2,24 ± 1,46	2,77 ± 1,60	11,09 ± 8,06	7,01 ± 6,12

Şekil 4.20 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri



	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	0,99 ± 0,17	1,14 ± 0,33	3,17 ± 1,37	1,73 ± 0,88
5 kat	0,54 ± 0,07	1,15 ± 0,26	1,72 ± 0,46	3,20 ± 0,40
7 kat	1,05 ± 0,73	1,29 ± 0,68	1,64 ± 0,35	2,94 ± 0,91

Şekil 4.21 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri



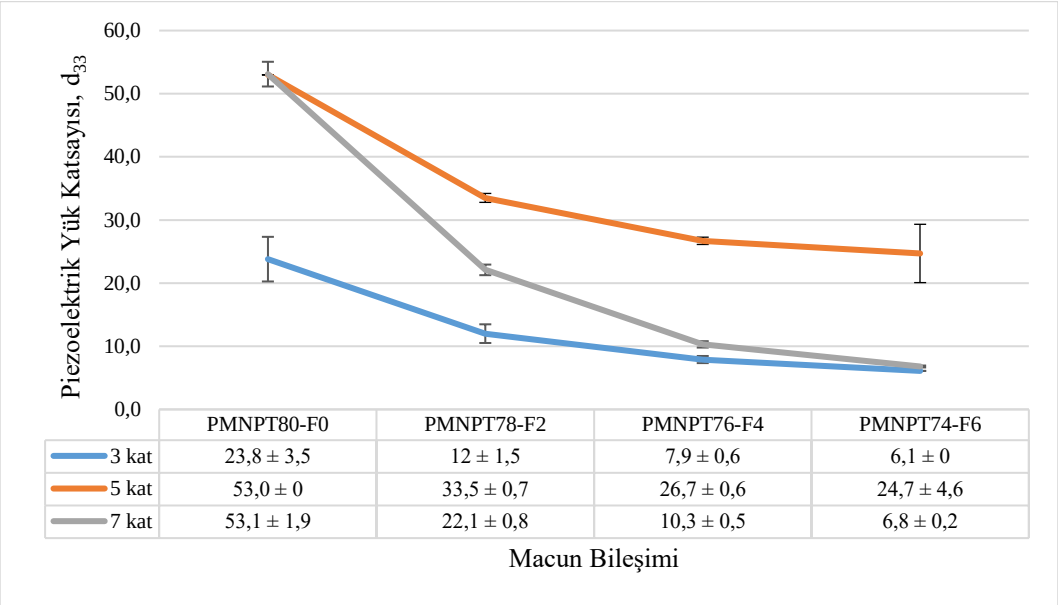
Şekil 4.22 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri

PMN-PT yapısının ideal sinterleme sıcaklığı katkılandırma ve üretim tekniğiyle değişmekle birlikte 1100°C-1300°C aralığındadır. Elektrot yapısının bu sıcaklıklarda bozunması nedeniyle kalın film uygulamasında düşük sinterleme sıcaklıkları tercih edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının ideale göre düşük olması, yoğunlaşmanın tam anlamıyla gerçekleşememesine neden olmaktadır. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de sunulan grafikler incelendiğinde; sinterleme sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte, yapıların yüzey pürüzlülük değerlerinde bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak; uygulanan sinterleme sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte daha yoğun bir kalın film yapısının oluştuğu değerlendirmesi yapılmıştır. Frit oranındaki artış veya katman sayısındaki artışın yüzey pürüzlülüğü üzerinde öngörülebilir belirgin bir fark oluşturmadığı belirlenmiştir.

4.4 Elektriksel Karakterizasyon

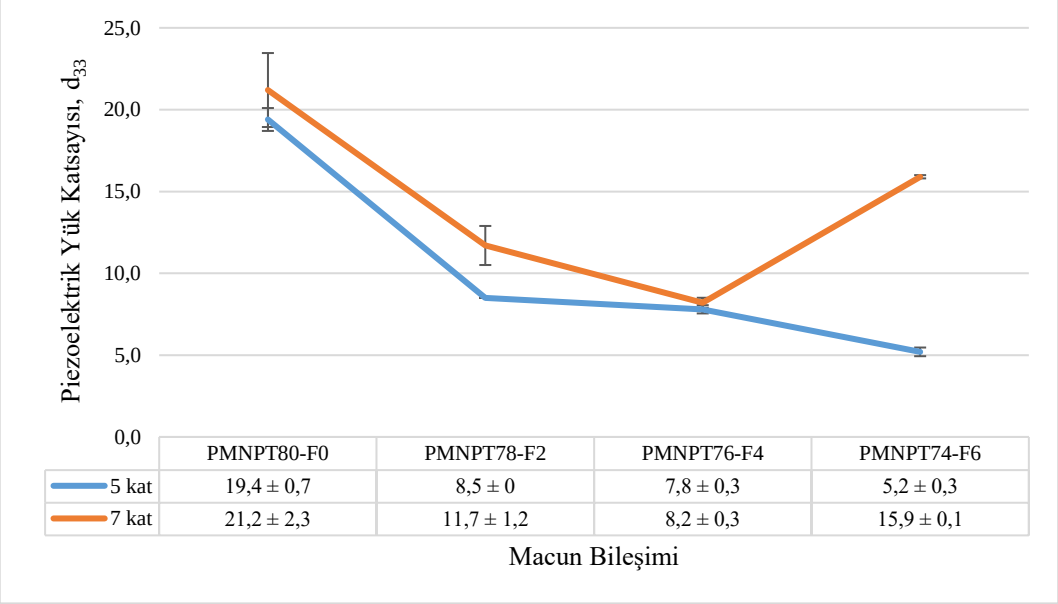
Çalışma kapsamında, hazırlanan PMN-PT kalın film yapılarının kutuplama işlemlerinin tamamlanmasının ardından, piezoelektrik yük katsayısı, rezonans frekansı, empedans, antirezonans frekansı, seri kapasitans ve paralel kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu değerlerin kullanılmasıyla, mekanik kalite faktörü, dielektrik katsayısı, elektromekanik bağlaşma katsayısı ve dielektrik kayıp faktörü değerleri hesaplanmıştır. Verilen grafiklerde, bazı bileşimler için tek

numune üzerinden değerlendirme yapılabildiğinden tablolarda standart sapma değerleri ±0 olarak belirtilmiştir. Sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen kalın film yapılarının kaplama kalınlıkları ve bileşimindeki frit oranlarına göre piezoelektrik yük katsayılarının değişim grafikleri verilmiştir.



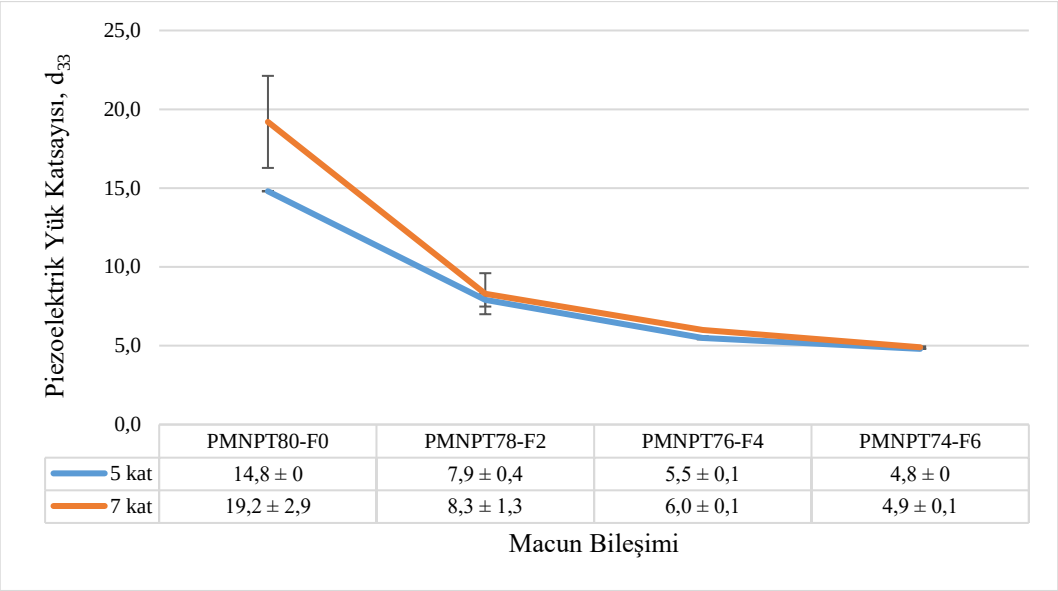
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	23,8 ± 3,5	12 ± 1,5	7,9 ± 0,6	6,1 ± 0
5 kat	53,0 ± 0	33,5 ± 0,7	26,7 ± 0,6	24,7 ± 4,6
7 kat	53,1 ± 1,9	22,1 ± 0,8	10,3 ± 0,5	6,8 ± 0,2

Şekil 4.23 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri



	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
5 kat	19,4 ± 0,7	8,5 ± 0	7,8 ± 0,3	5,2 ± 0,3
7 kat	21,2 ± 2,3	11,7 ± 1,2	8,2 ± 0,3	15,9 ± 0,1

Şekil 4.24 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri



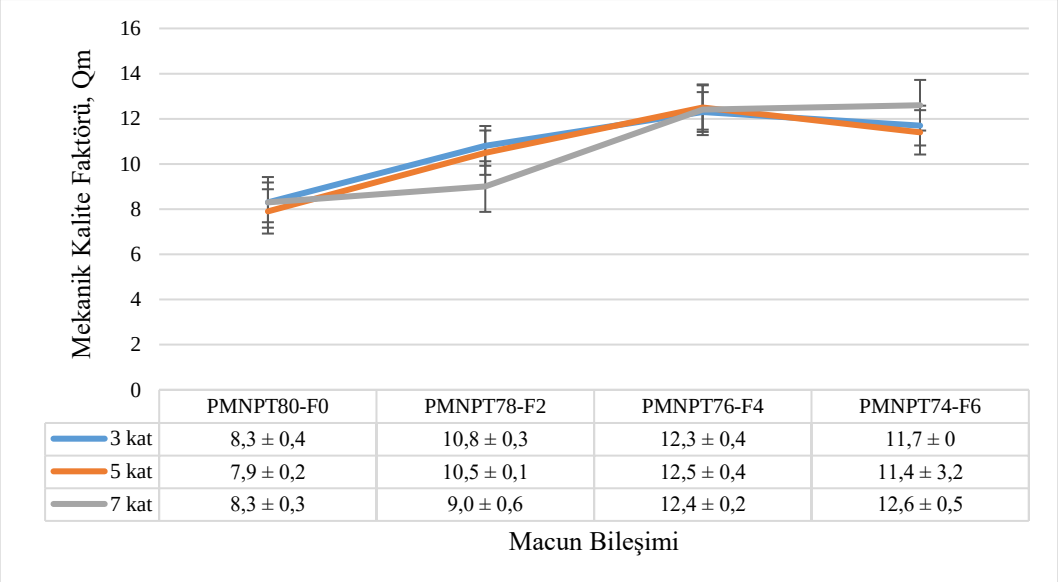
Şekil 4.25 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerleri

900°C ve 950°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilen ve 3 kat kaplama işlemi uygulanarak elde edilen ~50 µm kalınlığa sahip PMN-PT kalın film yapılarında iletkenlik problemi olduğundan kutuplama işlemi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle piezoelektrik yük katsayısı grafiklerinde bu gruplara yer verilmemiştir.

Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değişim grafikler incelendiğinde; 900°C ve 950°C'de sinterlenen film yapılarının kalınlığının arttırılması sonucunda piezoelektrik yük katsayısı değerlerinde de bir artış oluştuğu görülmüştür. Ancak 850°C'de sinterlenen yapılarda, 5 katlı kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerlerinde 3 katlı kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerlerine oranla bir artış meydana gelirken, PMNPT80-F0 grubu dışındaki numunelerde 7 katlı kalın film yapılarının piezoelektrik yük katsayısı değerlerinde 5 katlı kalın film yapılarına oranla bir azalma söz konusudur. Bunun yanında yapı içerisindeki frit oranının artması ile piezoelektrik yük katsayısı değerlerinde bir azalmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, artan frit oranına bağlı olarak perovskit fazının yapı içerisindeki oranının azaldığını gösteren (piroklor fazının arttığını gösteren) X-ışını kırınım paterni sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Piroklor fazının oluşması ve muhteviyatının artması, öngörüldüğü üzere piezoelektrik yük katsayısını düşürmektedir. Ayrıca; artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte

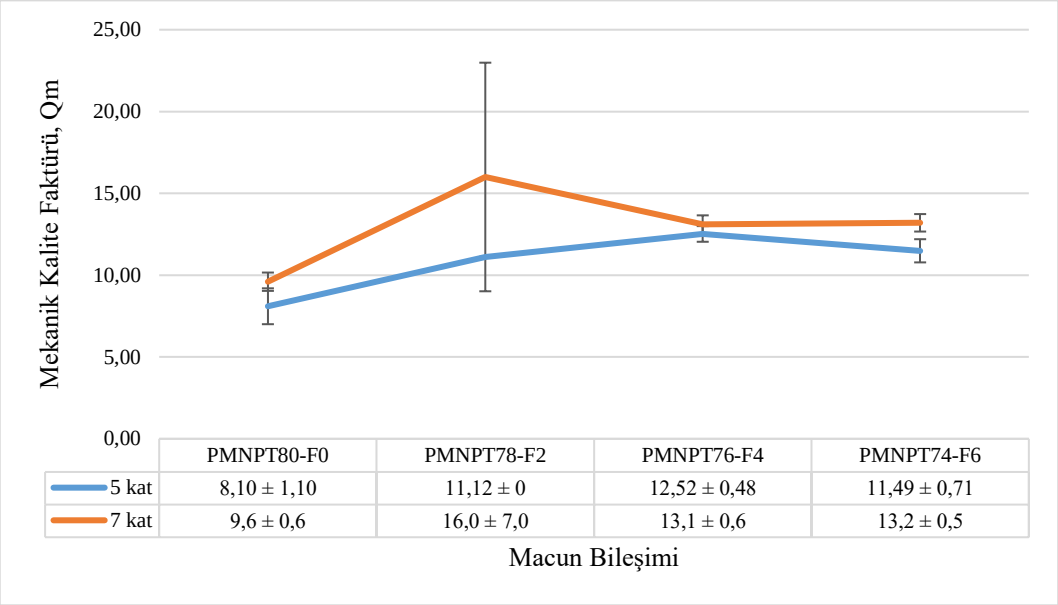
piezoelektrik yük katsayısının azaldığı görülmüştür. PMN-PT tozunun sinterleme sıcaklığı, içerdiği katkılarla birlikte 1100-1300°C aralığında değişebilmektedir. Burada uygulanan sıcaklıklar ise göreceli olarak düşüktür. Bu durumda artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte gözenekliliğin azalması ve bunun sonucunda piezoelektrik katsayıların artması beklenebilir. Ancak, kalın film uygulamalarında altlık yüzeye öncelikle alt elektrot uygulanmakta, sonrasında kaplama yapılmakta ve son olarak üst elektrot uygulaması yapılmaktadır. Bu çalışmada alümina altlık yüzeyine uygulanan alt elektrot gümüştür. Gümüş yüzeyine PMN-PT kaplaması gerçekleştirilmekte ve PMN-PT kaplaması için kurutma ve sinterleme prosesleri, gümüş elektrot için ise kurutma ve kürleme prosesleri uygulanmaktadır. Uygulanan gümüş elektrot için önerilen kürleme sıcaklığı 800-850°C seviyesinde olduğundan, daha yüksek sinterleme sıcaklığında alt elektrot zarar görmektedir. Artan sinterleme sıcaklığında piezoelektrik yük katsayısının düşmesindeki temel nedenin, gümüş elektrottaki bu bozunma olduğu değerlendirilmektedir. Sonuç olarak; çalışılan kalın film tasarımı için piezoelektrik yük katsayısı özelinde optimum sinterleme sıcaklığının 850°C olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek piezoelektrik yük katsayısı ise 7 kat PMN-PT kaplama uygulanarak ~120 µm kalınlıkta üretilen PMNPT80-F0 formülasyonundan elde edilmiştir.

Geliştirilen kalın film yapılarına ait mekanik kalite faktörü sonuçları Şekil 4.26-4.28'de verilmiştir.

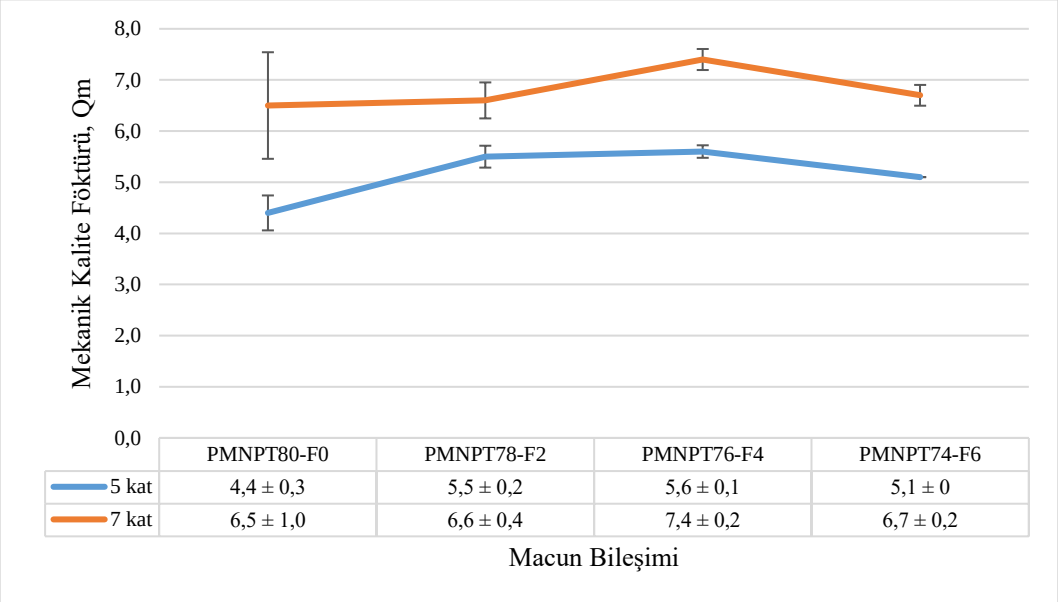


	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	8,3 ± 0,4	10,8 ± 0,3	12,3 ± 0,4	11,7 ± 0
5 kat	7,9 ± 0,2	10,5 ± 0,1	12,5 ± 0,4	11,4 ± 3,2
7 kat	8,3 ± 0,3	9,0 ± 0,6	12,4 ± 0,2	12,6 ± 0,5

Şekil 4.26 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri



Şekil 4.27 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri

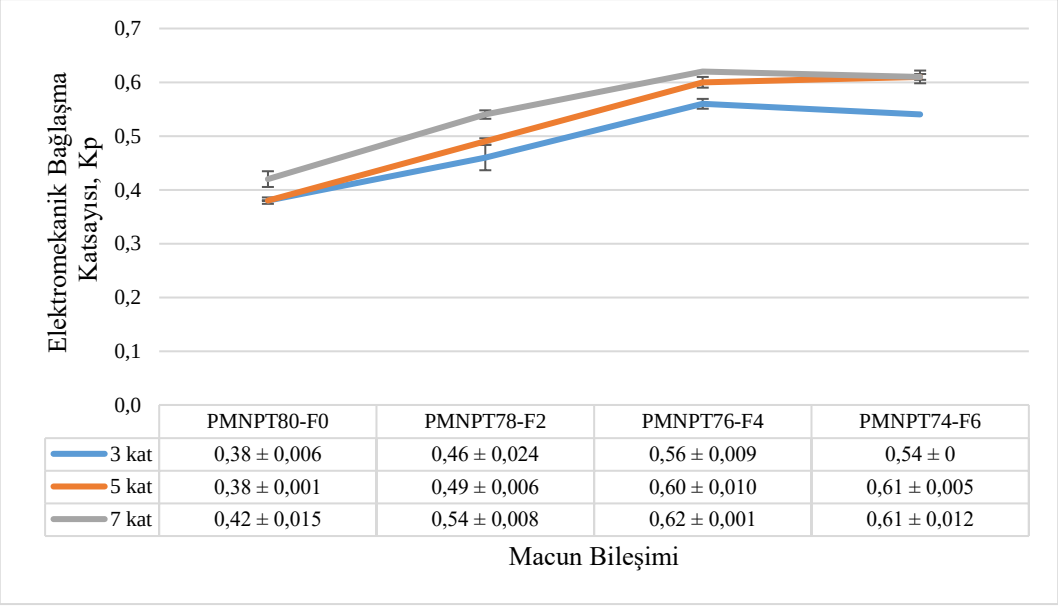


Şekil 4.28 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşimlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değerleri

900°C ve 950°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilen ve 3 kat kaplama işlemi uygulanarak elde edilen ~50 µm kalınlığa sahip PMN-PT kalın film yapılarında iletkenlik problemi olduğundan kutuplama işlemi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle mekanik kalite faktörü, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü grafiklerinde bu gruplara yer verilmemiştir.

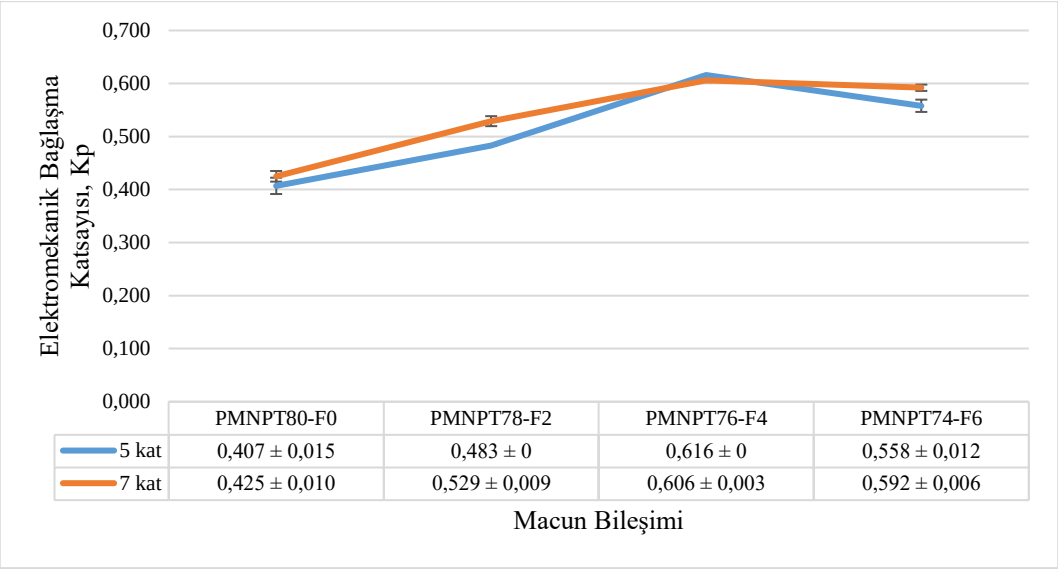
Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının mekanik kalite faktörü değişim grafikleri incelendiğinde; frit eklenen formülasyonlarda mekanik kalite faktörünün kısmen arttığı görülmektedir. Kaplama kalınlığındaki değişimin ise belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir. Sinterleme sıcaklığının etkisi irdelendiğinde, 850°C ve 900°C'de mekanik kalite faktörleri benzer davranış sergilerken, 950°C'de mekanik kalite faktöründe belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. 950°C'deki sinterleme sıcaklığında piezoelektrik yük katsayısındaki düşüş (Şekil 4.25) ile birlikte değerlendirildiğinde, bu düşüşlerin paralellik gösterdiği ve benzer şekilde alt elektrot tabakasının bozunmasıyla ilgili olduğu görülmektedir.

Geliştirilen kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerine ait sonuçlar Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.



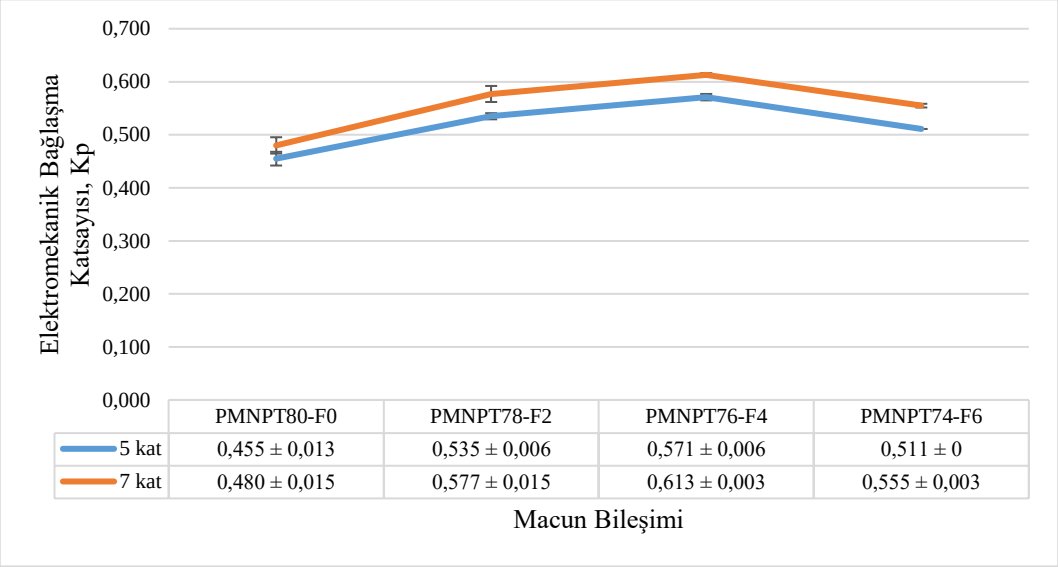
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	0,38 ± 0,006	0,46 ± 0,024	0,56 ± 0,009	0,54 ± 0
5 kat	0,38 ± 0,001	0,49 ± 0,006	0,60 ± 0,010	0,61 ± 0,005
7 kat	0,42 ± 0,015	0,54 ± 0,008	0,62 ± 0,001	0,61 ± 0,012

Şekil 4.29 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri



	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
5 kat	0,407 ± 0,015	0,483 ± 0	0,616 ± 0	0,558 ± 0,012
7 kat	0,425 ± 0,010	0,529 ± 0,009	0,606 ± 0,003	0,592 ± 0,006

Şekil 4.30 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri



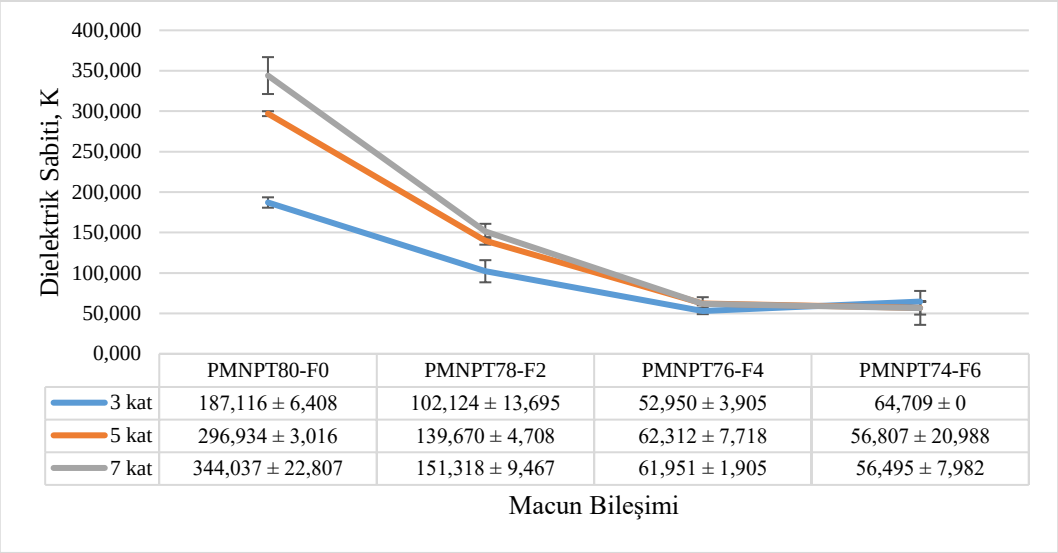
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
5 kat	0,455 ± 0,013	0,535 ± 0,006	0,571 ± 0,006	0,511 ± 0
7 kat	0,480 ± 0,015	0,577 ± 0,015	0,613 ± 0,003	0,555 ± 0,003

Şekil 4.31 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri

Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerine ait grafikler; PMN-PT macun bileşimlerine eklenen frit oranındaki artışa bağlı olarak elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerinde bir artış meydana geldiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra, PMNPT74-F6 macunu kullanılarak oluşturulan kalın film yapısında ise elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerinde bir düşüş meydana geldiği belirlenmiştir.

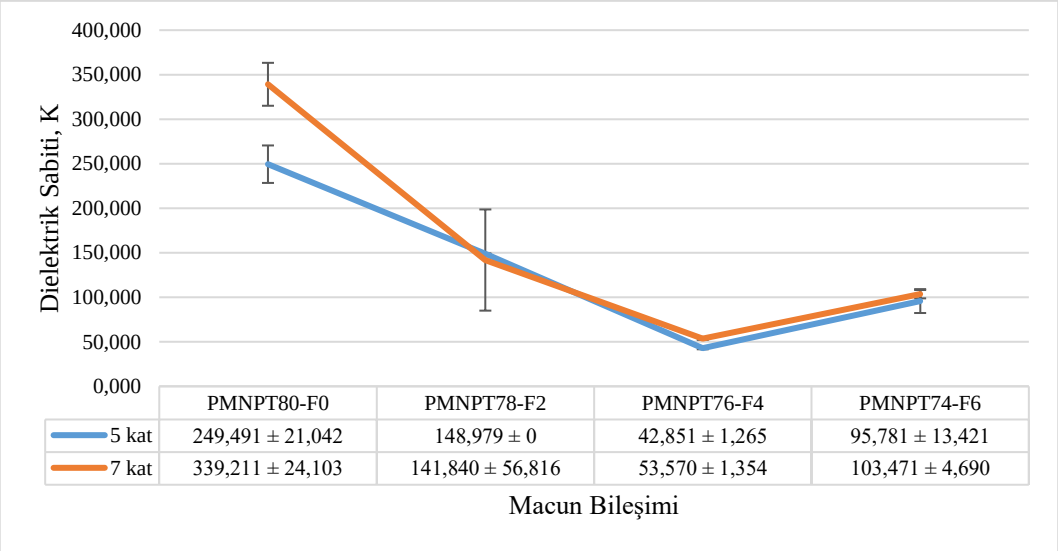
Piezoelektrik malzemenin elektrik enerjisini mekanik enerjiye veya mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme etkinliğinin bir göstergesi olan elektromekanik bağlaşma katsayısı, frekansın artması sonucunda artış göstermektedir [87]. Bu tez çalışması kapsamında da yapı içerisindeki frit oranının arttırılması sonucunda (PMNPT74-F6 macun bileşimine kadar) frekansın arttığı ve böylece elektromekanik bağlaşma katsayısının da artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Geliştirilen kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te verilmiştir.



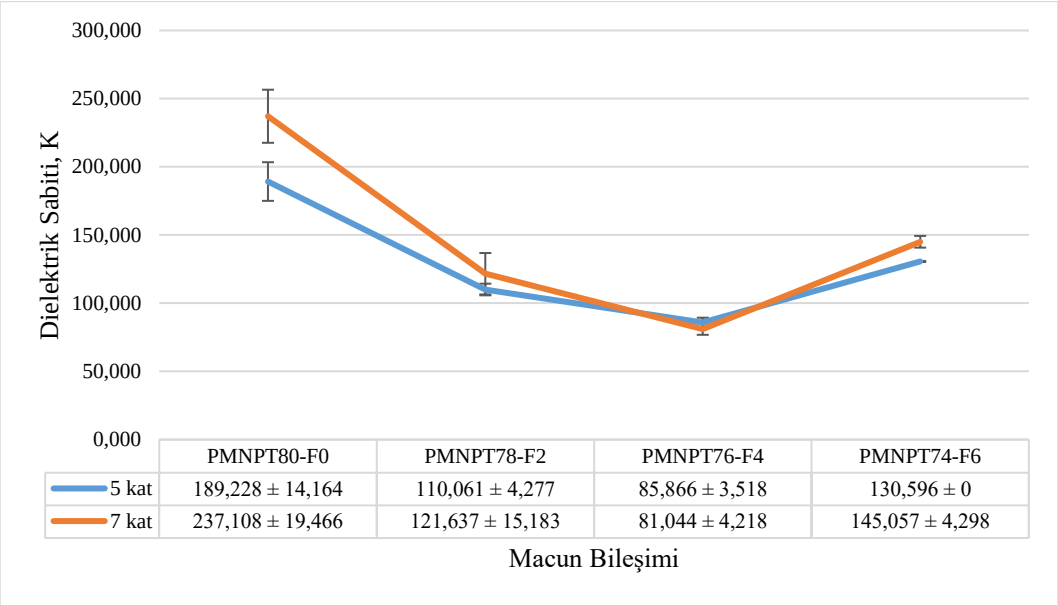
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	187,116 ± 6,408	102,124 ± 13,695	52,950 ± 3,905	64,709 ± 0
5 kat	296,934 ± 3,016	139,670 ± 4,708	62,312 ± 7,718	56,807 ± 20,988
7 kat	344,037 ± 22,807	151,318 ± 9,467	61,951 ± 1,905	56,495 ± 7,982

Şekil 4.32 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri



	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
5 kat	249,491 ± 21,042	148,979 ± 0	42,851 ± 1,265	95,781 ± 13,421
7 kat	339,211 ± 24,103	141,840 ± 56,816	53,570 ± 1,354	103,471 ± 4,690

Şekil 4.33 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri

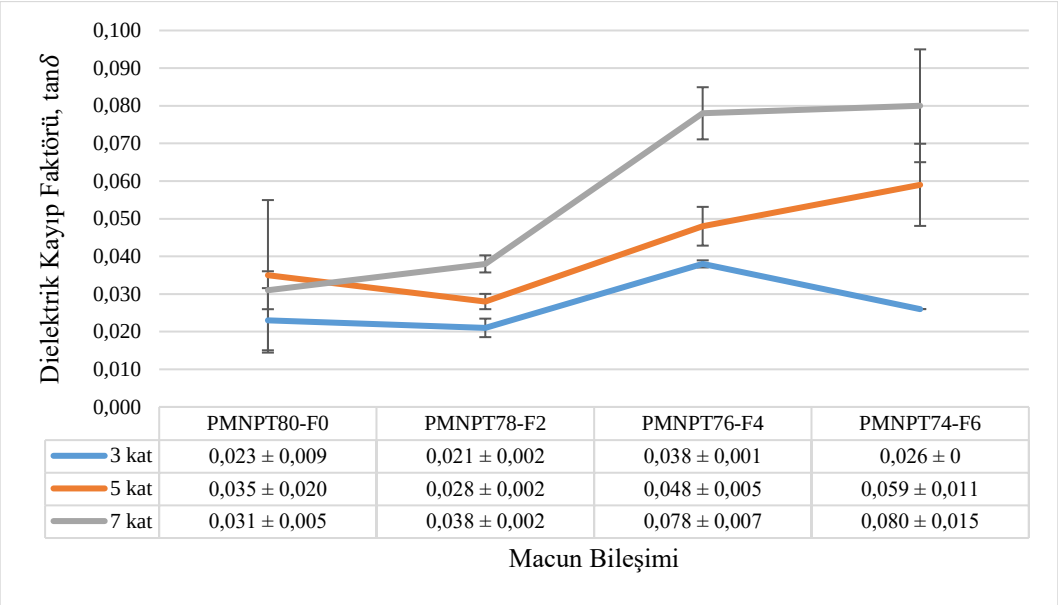


Şekil 4.34 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerleri

Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik sabiti değerlerine ait grafikler incelendiğinde, ağ. %6'ya kadar formülasyondaki frit oranındaki artışın dielektrik katsayısının düşmesine neden olduğu görülmektedir. Ağ. %6 frit içeren kalın film yapısı ise sinterleme sıcaklığı ve katman sayısına bağlı olarak kısmi farklılıklar göstermesine rağmen genel eğilim olarak farklı bir davranış sergilemiş ve dielektrik sabiti değerinde artışa neden olmuştur.

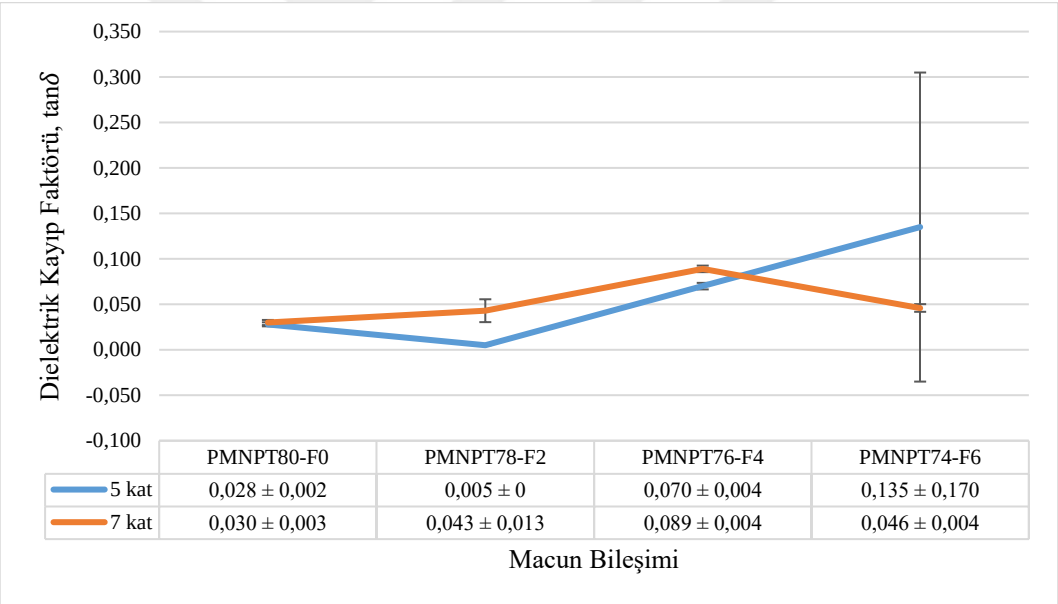
Relaksör ferroelektrik malzemelerde, frekansın artmasıyla dielektrik sabitinin maksimum değeri daha yüksek bir sıcaklığa kayacağından dielektrik sabiti değerinde bir azalma görüleceği belirtilmiştir [88]. Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında da verilen bu bilgiyle paralel olarak, PMN-PT macun bileşimindeki frit oranının artması sonucunda, PMNPT74-F6 bileşimine kadar, ölçülen frekans değerinde bir artış ve dolayısıyla dielektrik sabiti değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir.

Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri sunulmuştur.



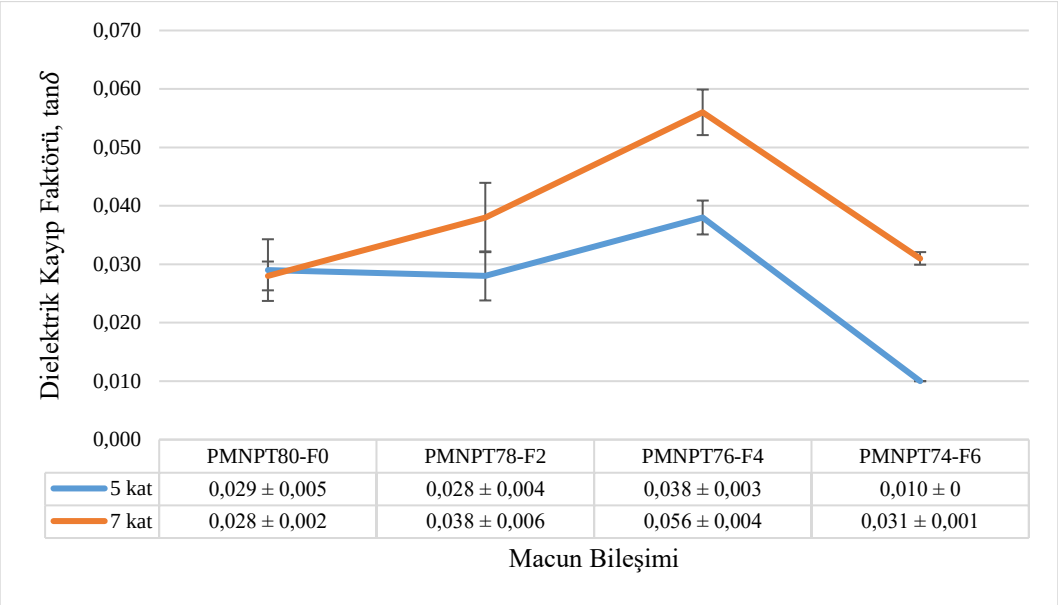
	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
3 kat	0,023 ± 0,009	0,021 ± 0,002	0,038 ± 0,001	0,026 ± 0
5 kat	0,035 ± 0,020	0,028 ± 0,002	0,048 ± 0,005	0,059 ± 0,011
7 kat	0,031 ± 0,005	0,038 ± 0,002	0,078 ± 0,007	0,080 ± 0,015

Şekil 4.35 850°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri



	PMNPT80-F0	PMNPT78-F2	PMNPT76-F4	PMNPT74-F6
5 kat	0,028 ± 0,002	0,005 ± 0	0,070 ± 0,004	0,135 ± 0,170
7 kat	0,030 ± 0,003	0,043 ± 0,013	0,089 ± 0,004	0,046 ± 0,004

Şekil 4.36 900°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri



Şekil 4.37 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerleri

Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C'de sinterlenen farklı kalınlık ve farklı bileşim değerlerine sahip kalın film yapılarının dielektrik kayıp faktörü değerlerine ait grafikler incelendiğinde; PMN-PT macun bileşiminde frit oranındaki artış ile bağlantılı olarak dielektrik kayıp faktörü değerlerinde genel olarak bir artış eğilimi görülmektedir. Ancak içerisinde ağırlıkça %6 oranında frit içeren PMN-PT yapısında dielektrik sabiti değerinde bir düşüş meydana gelmektedir.

İdeal durumda, dielektrik kayıp faktörünün sıfır olduğu bilinmektedir [89]. Malzemenin dielektrik kayıp faktörü, sıcaklık ve frekansa bağlı olduğu belirtilmiştir. Genellikle yüksek frekanslarda artış gösteren bir değer olduğu bilinmektedir [90], [91]. Bununla bağlantılı olarak, bu tez çalışması kapsamında, literatürde verilen bilgiler ile paralel olarak frekansın artması sonucunda dielektrik kayıp faktörü değerlerinde bir artış görüldüğü, frekansın düşmesi sonucunda ise dielektrik kayıp faktörü değerlerinde bir azalma görüldüğü tespit edilmiştir.

4.5 Bant Testi Sonuçları

Çalışma kapsamında, oluşturulan PMN-PT kalın film yapılarının, sinterleme sıcaklıklarına ve mevcut frit oranlarına bağlı olarak gösterdiği yapışma özellikleri, bant testi uygulaması ile gerçekleştirilmiştir.

Bant testi uygulaması sırasında, üst elektrot yapısının PMN-PT kalın film tabakası ile yapışma davranışı ve PMN-PT kalın film tabakasının alt elektrot ile yapışma davranışı incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, PMN-PT kalın film tabakasının alt elektrota yapışması açısından ya da PMN-PT kalın film tabakalarının birbirleri ile yapışması açısından bir olumsuzluk gözlemlenmemiştir. Ancak PMN-PT kalın film tabakası ile üst elektrot arasındaki yapışma davranışı incelendiğinde macun bileşiminde frit bulunmayan yapılarda yapışma probleminin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Fritsiz oluşturulan PMN-PT kalın film tabakalarının üzerine uygulanan gümüş elektrot tabakasının, bant testi gerçekleştirilmesiyle birlikte yapı üzerinden tamamen ayrıldığı görülmüştür.

5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mevcut tez çalışması kapsamında, relaksör ferroelektrik kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat (PMN-PT) yapısının, kalın film yapısı elde etmek amacıyla üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz kullanılarak, farklı bileşim değerlerine sahip PMN-PT macunlar oluşturulmuştur. Hazırlanan macunlar, alümina altlık malzeme üzerine farklı kaplama kalınlıklarına sahip kalın film yapıları olarak ipek baskı yöntemi kullanılarak biriktirilmiş ve farklı sinterleme sıcaklıkları seçilerek sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiş, bu işlemler sonucunda elde edilen kalın film yapılarının elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında oluşturulan PMN-PT kalın film yapılarının, alt ve üst elektrot ve kalın film tabakasının birbirleriyle yapışma özellikleri gerçekleştirilen bant testleri ile incelenmiştir. Bu testlerin sonucunda, yapı içerisinde frit bulunmayan bileşimlere sahip (PMNPT80-F0) macunların ipek baskı tekniği ile altlık malzeme üzerine biriktirilmesiyle elde edilen yapılarda üst elektrot ile PMN-PT kalın film tabakası arasında yapışma açısından problemler tespit edilmiştir. Üst elektrot, PMN-PT kalın film yapısına yapışma gösterememektedir. Bant testi uygulanan diğer gruplar arasında yapışma açısından belirgin bir farka veya probleme rastlanmamıştır.

Oluşturulan PMN-PT kalın film yapılarının X-ışını kırınım paternlerinin incelenmesiyle, katman sayılarından bağımsız olarak frit oranındaki artış ile birlikte piroklor fazına ait pik şiddetinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, sinterleme aşamasında fritin sıvı faza geçerken yapı içerisindeki bileşenlerle reaksiyona girmesi, bu bileşenleri sıvı faz bünyesine katması ve bunun sonucu olarak da PMN-PT dönüşümü sonrası stokiyometrik uyumsuzluktan dolayı kalan bileşenlerin piroklor faz oluşturması şeklinde yorumlanmıştır. 850°C'de sinterlenen yapılarda, 900°C ve 950°C'de sinterlenen yapılardan farklı olarak, katman sayısındaki artışın sonucu olarak piroklor faz oranının göreceli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, film kalınlığının artması sonucunda sinterleme sıcaklığının yapı içerisindeki fritin ergimesi için yeterli olmamasıyla açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra, daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yapı içerisindeki perovskit fazının

arttığı görülmüştür. Bu bilgiler ışığında, macun bileşimi içerisindeki frit oranının minimum oranda tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak elde edilen kalın film yapılarının altlık malzeme üzerine tutunma sağlaması için frit oranının arttırılması gerekmektedir. Bu nedenle hem tutunma davranışının iyi olması hem de piroklor fazının minimumda tutulması gereksinimlerini sağlayacak bileşimin seçilmesi önem taşımaktadır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen PMN-PT kalın film yapılarına kutuplama işlemlerinin uygulanması sonrasında, piezoelektrik yük katsayısı, rezonans frekansı, direnç, antirezonans frekansı, seri ve paralel kapasitans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu değerler kullanılarak, mekanik kalite faktörü, dielektrik katsayısı, elektromekanik bağlaşma katsayısı ve dielektrik kayıp faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen yapıların piezoelektrik yük katsayıları değerlendirildiğinde, kalın filmlerin kalınlık değerinde meydana gelen artış sonucunda yapının piezoelektrik yük katsayısı değerinde bir artış meydana gelirken, yapı içerisinde bulunan frit oranındaki ve uygulanan sinterleme sıcaklığındaki artış sonucunda yapının piezoelektrik yük katsayısı değerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. PMN-PT kalın film yapılarının diğer elektriksel özellikleri karşılaştırılmış ve filmlerin kalınlığında meydana gelen artışın mekanik kalite faktörü, elektromekanik bağlaşma katsayısı, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinde artış oluştuğu görülmüştür. Yapı içerisindeki frit oranının arttırılması sonucunda (PMNPT74-F6 macun bileşimine kadar) frekansın arttığı ve frekansın dielektrik sabiti ve elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerine etkisi olduğu belirtilmiştir. Bu durum PMNPT74-F6 macunu ile hazırlanmış yapıların sahip olduğu değerlerin diğer yapılara göre farklılık göstereceğini belirtmektedir. Macun yapısı içerisindeki frit oranının arttırılması kalın film yapılarının, mekanik kalite faktörü, elektromekanik bağlaşma katsayısı ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinde bir artış sağlarken dielektrik sabiti değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Sinterleme sıcaklığının etkisi değerlendirildiğinde, uygulanan sinterleme sıcaklığının arttırılması sonucunda bu değerlerde genel olarak bir azalma söz konusudur.

SEM görüntülerinin incelenmesiyle kaplama kalınlığındaki artış sonucunda, yapı içerisindeki porozite miktarının azaldığı ve tane boyutunda bir azalma meydana

geldiği görülmüştür. Sonuç olarak; kaplama kalınlığında gerçekleştirilen artış sonucunda daha homojen bir yapı elde edilmiştir. SEM görüntülerinin karşılaştırılmasıyla, 850℃'de sinterlenmiş 7 kat kaplama işlemi uygulanmasıyla oluşturulan yaklaşık olarak 120 µm kaplama kalınlığına sahip, PMNPT78-F2 macunu kullanılarak elde edilmiş kalın film yapısının homojen bir görüntü sergilediği gözlemlenmiştir.

Yüzey pürüzlülük değerlerinin incelenmesi sonucunda, sinterleme sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte, yapıların yüzey pürüzlülük değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak; uygulanan sinterleme sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte daha yoğun bir kalın film yapısının oluştuğu değerlendirmesi yapılmıştır. Frit oranındaki artış veya katman sayısındaki artışın yüzey pürüzlülüğü üzerinde öngörülebilir belirgin bir fark oluşturmadığı belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında ipek baskı yöntemi kullanılarak alümina altlık malzeme üzerine farklı bileşim değerlerine sahip PMN-PT yapıları, farklı kalınlıklara sahip olacak şekilde biriktirilmiştir. Ardından farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda optimum özelliklere sahip yapı belirlenmiştir.

Bant testi, elektriksel özelliklerin tespiti, X-ışını kırınım paternleri ve SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda elde edilen bilgiler ışığında, macun bileşimi açısından ağırlıkça %2 oranında frit içeren, 850℃'de sinterleme işlemi gerçekleştirilen ve 7 kat kaplama işlemi uygulanmasıyla oluşturulan yaklaşık 120 µm kaplama kalınlığına sahip kalın film yapısının sahip olduğu özelliklerin optimum değerlerde olduğu sonucuna varılmıştır.

İpek baskı tekniği kullanılarak, oluşturulan macun yapıları esnek altlık malzeme üzerine uygulanarak esnek kalın film yapılarının üretilmesinde kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Enerji hasatlama ve nabız ölçüm sistemleri gibi alanlarda kullanımlarının değerlendirildiği çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

[1] D. Wang *et al.*, "Fabrication and characterisation of substrate-free PZT thick films," *Ceram Int*, vol. 44, no. 12, pp. 14258–14263, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.030.

[2] S. Kasap and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9.

[3] R. N. Torah, S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, "Thick-film piezoceramics and devices," *J Electroceram*, vol. 19, no. 1, pp. 97–112, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10832-007-9040-7.

[4] M. Santo Zarnik, H. Ursic, and M. Kosec, "Recent progress in thick-film piezoelectric actuators prepared by screen-printing," in *Piezoelectric Actuators*, Nova Science publishers, 2011, pp. 1–27.

[5] H. Fan and S. Ke, "Relaxor behavior and electrical properties of high dielectric constant materials," *Science in China, Series E: Technological Sciences*, vol. 52, no. 8, pp. 2180–2185, Aug. 2009, doi: 10.1007/S11431-009-0229-7/METRICS.

[6] V. Kalem, W. Y. Shih, and W. H. Shih, "Dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT ceramics doped with strontium," *Ceram Int*, vol. 44, no. 3, pp. 2835–2842, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.11.029.

[7] R. N. Torah, S. P. Beeby, and N. M. White, "Improving the piezoelectric properties of thick-film PZT: the influence of paste composition, powder milling process and electrode material," *Sens Actuators A Phys*, vol. 110, no. 1–3, pp. 378–384, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.sna.2003.09.027.

[8] M. Wang, W. Ma, C. Peng, N. Chen, and Y. Guo, "Enhanced electrical properties of co-firing 0.7Pb(Zr0.46Ti0.54)O3–0.1Pb(Zn1/3Nb2/3)O3–0.2Pb(Ni1/3Nb2/3)O3 multilayer thick films prepared by screen-printing method," *Mater Lett*, vol. 159, pp. 68–71, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.06.077.

[9] M. Kosec, H. Uršič, J. Holc, M. Hrovat, D. Kuščer, and B. Malič, "High-performance PMN□PT thick films," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 57, no. 10, pp. 2205–2212, Oct. 2010, doi: 10.1109/TUFFC.2010.1679.

[10] Y. B. Kim, T. S. Kim, K. S. Choi, and D. J. Choi, "Densification method of screen printed PZT(52/48) thick films," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 35, no. 1–4, pp. 199–208, Feb. 2001, doi: 10.1080/10584580108016901.

[11] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials*. New York, NY: Springer New York, 2007. doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5.

[12] D. Eliche Quesada, L. Perez Villarejo, and P. Sánchez Soto, Eds., *Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*. IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.75375.

[13] W. F. Smith, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*. Literatür Yayınları, 2009.

[14] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9781498708166.

[15] N. Setter and R. Waser, "Electroceramic materials," *Acta Mater*, vol. 48, no. 1, pp. 151–178, Jan. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00293-1.

[16] B. Dursun, "Kurşun esaslı ferroelektrik seramiklerde dopant etkisi ve karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2011.

[17] Y.-H. Chen, K. Uchino, M. Shen, and D. Viehland, "Substituent effects on the mechanical quality factor of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3–PbTiO3 and Pb(Sc1/2Nb1/2)O3–PbTiO3 ceramics," *J Appl Phys*, vol. 90, no. 3, pp. 1455–1458, Aug. 2001, doi: 10.1063/1.1379248.

[18] K. Uchino, *Ferroelectric devices*. New York: Marcel Dekker Inc, 2000.

[19] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/0470867965.

[20] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.

[21] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials and Engineering An Introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2010.

[22] R. E. Newnham, *Properties of Materials Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 2005.

[23] T. L. Jordan and Z. Ouanies, "Piezoelectric Ceramics Characterization," *NASA/CR-2001-211225*, 2001.

[24] E. B. Zorlu, "Yüksek curie sıcaklığına sahip kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2012.

[25] L. Solymar and D. Walsh, *Lectures on the Electrical Properties of Materials*. Oxford Science Publications, 1985.

[26] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, Apr. 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.

[27] K. Babooram and Z.-G. Ye, "Polyethylene Glycol-Based New Solution Route to Relaxor Ferroelectric $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.35PbTiO_3$," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 25, pp. 5365–5371, Dec. 2004, doi: 10.1021/cm049134s.

[28] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier, 2004. doi: 10.1016/B978-0-12-396561-5.X5010-5.

[29] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Press, 1990.

[30] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*. CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9781315273242.

[31] E. L. Pradeesh, S. Udhayakumar, M. G. Vasundhara, and G. K. Kalavathi, "A review on piezoelectric energy harvesting," *Microsystem Technologies*, vol. 28, no. 8, pp. 1797–1830, Aug. 2022, doi: 10.1007/s00542-022-05334-4.

[32] APC International Ltd., "Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications," 2002.

[33] A. Roberts and R. Romanofsky, “Implementing a Piezoelectric Transformer for a Ferroelectric Phase Shifter Circuit,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 134, no. 1, pp. 102–110, Jan. 2012, doi: 10.1080/10584587.2012.665306.

[34] J. F. Ihlefeld, “Fundamentals of Ferroelectric and Piezoelectric Properties,” *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, pp. 1–24, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-08-102430-0.00001-2.

[35] M. De Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, K. A. Persson, and S. Characteristic, “A database to enable discovery and design of piezoelectric materials,” 2015, doi: 10.1038/sdata.2015.53.

[36] L. PARDO, J. RICOTE, M. ALGUERO, and M. CALZADA, “Ferroelectric Materials Based on Lead Titanate,” *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, pp. 457–499, Jan. 1999, doi: 10.1016/B978-012513905-2/50012-1.

[37] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 9, p. 1267, Sep. 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002.

[38] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, “Piezoelectric sensors and sensor materials,” *J Electroceram*, vol. 2, no. 4, pp. 257–272, 1998, doi: 10.1023/A:1009926623551/METRICS.

[39] S. Gupta, “Introduction to ferroelectrics and related materials,” *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*, pp. 1–41, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-08-102802-5.00001-7.

[40] Walter. Heywang, Karl. Lubitz, and Wolfram. Wersing, *Piezoelectricity : evolution and future of a technology*. Springer, 2008.

[41] R. S. Dahiya and M. Valle, *Robotic Tactile Sensing*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. doi: 10.1007/978-94-007-0579-1.

[42] J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H.-L. Cai, and R.-G. Xiong, “Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 48, p. 20786, 2013, doi: 10.1039/c3cp52501e.

[43] M. Teber, “Katkılandırılmış PNN-PZT piezoelektrik seramiklerin toz sentezi, sinterlenmesi ve elektriksel karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, 2018.

[44] G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, and A. I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, 1984.

[45] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, Jun. 2009, doi: 10.1111/J.1551-2916.2009.03061.X.

[46] E. Sun and W. Cao, “Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications,” *Prog Mater Sci*, vol. 65, pp. 124–210, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2014.03.006.

[47] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, and A. Safari, “Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-x)Pb(Mg1/3Nb2/3)O3−XPbTiO3 Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 4, pp. 957–964, Apr. 1997, doi: 10.1111/J.1151-2916.1997.TB02927.X.

[48] K. Uchino, “Electrostrictive and Piezoelectric Effects in Relaxor Ferroelectrics: Historical Background,” *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 69, no. 11, pp. 3013–3036, Nov. 2022, doi: 10.1109/TUFFC.2022.3165002.

[49] K. Uchion, *Advanced Piezoelectric Materials*. Woodhead Publishing, 2017.

[50] J. A. Gaj, “Semimagnetic Semiconductors,” *Acta Phys Pol A*, vol. 96, no. 5, pp. 651–664, Nov. 1999, doi: 10.12693/APhysPolA.96.651.

[51] A. Özdemir, “R3Co29Si4B10 bileşiklerinin manyetik özellikleri,” Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir, 2012.

[52] K. Böyükata, “Pr1-xGdxCo4Si ($0 \leq x \leq 1$) bileşiklerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir, 2014.

[53] P. Rhodes and E. P. Wolhfart, “The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys,” *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, vol. 273, no. 1353, pp. 247–258, May 1963, doi: 10.1098/rspa.1963.0086.

[54] L. Q. Yan *et al.*, “Large magnetocaloric effect in spinel CdCr2S4,” *Appl Phys Lett*, vol. 90, no. 26, Jun. 2007, doi: 10.1063/1.2751576.

[55] H. Wang *et al.*, “Pb/Bi-free Tungsten Bronze-Based Relaxor Ferroelectric Ceramics with Remarkable Energy Storage Performance,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 9, pp. 9066–9076, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01369.

[56] Y. Li *et al.*, “Effects of potassium interstitial doping on thermoelectric properties of Sr0.7Ba0.3Nb2O6−δ ceramics,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 11, pp. 9137–9141, Jun. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8941-3.

[57] S. Dursun and C. Duran, “Processing and electrical properties of $Pb_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ ceramics,” *J Mater Res*, vol. 25, no. 11, pp. 2143–2149, Nov. 2010, doi: 10.1557/jmr.2010.0284.

[58] F. U. H. Naqvi, J.-H. Ko, and K.-S. Lim, “Anomalous changes in the acoustic properties and central peak behaviors of Pb_xBa1-_xNb2O6 single crystals with $x = 0.5$ studied by Brillouin spectroscopy,” *J Appl Phys*, vol. 128, no. 18, Nov. 2020, doi: 10.1063/5.0032273.

[59] B. Bhoi and P. Purohit, “A brief review on the status of binary and ternary relaxor-PT materials,” *Mater Today Proc*, vol. 62, pp. 5298–5301, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.366.

[60] K. Qian, B. Fang, Q. Du, J. Ding, X. Zhao, and H. Luo, “Phase development and electrical properties of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-PbTiO3 ceramics prepared by partial oxalate route,” *physica status solidi (a)*, vol. 210, no. 6, pp. 1149–1156, Jun. 2013, doi: 10.1002/PSSA.201228744.

[61] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane, “Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric Pb(Mg1/3Nb2/3)O3−PbTiO3 system,” *Phys Rev B*, vol. 64, no. 18, p. 184114, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.184114.

[62] T. R. Shrout and S. J. Zhang, “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?,” *J Electroceram*, vol. 19, no. 1, pp. 111–124, Sep. 2007, doi: 10.1007/S10832-007-9047-0/METRICS.

[63] S. Rajput *et al.*, “Critical triple point as the origin of giant piezoelectricity in PbMg1/3Nb2/3O3-PbTiO3 system,” *J Appl Phys*, vol. 128, no. 10, Sep. 2020, doi: 10.1063/5.0021765.

[64] T. K. Gupta, *Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/0471723673.

[65] D. Wang *et al.*, “Electrohydrodynamic atomization deposition and mechanical polishing of PZT thick films,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 11, pp. 12623–12629, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.160.

[66] H. Ursic and M. Kosec, “Relaxor-ferroelectric PMN–PT Thick Films,” in *Ferroelectrics - Physical Effects*, InTech, 2011. doi: 10.5772/18857.

[67] J. P. de la Cruz, “Piezoelectric Thick Films: Preparation and Characterization,” in *Microelectromechanical Systems and Devices*, InTech, 2012. doi: 10.5772/27433.

[68] O. Huang, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, “Influence of processing parameters on PZT thick films,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 116, no. 1, pp. 19–24, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.09.005.

[69] L. Pawlowski, “Thick laser coatings: A review,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 279–295, 1999, doi: 10.1361/105996399770350502/METRICS.

[70] Z. Liu, “Laser Applied Coatings,” in *Shreir’s Corrosion*, Elsevier, 2010, pp. 2622–2635. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00141-4.

[71] I. N. Mihailescu and E. György, “Pulsed Laser Deposition: An Overview,” pp. 201–214, 1999, doi: 10.1007/978-3-540-48886-6_13.

[72] J. Puetz and M. A. Aegerter, “Dip Coating Technique,” *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, pp. 37–48, 2004, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_3.

[73] D. R. Patil, V. Annapureddy, J. Kaarthik, A. Thakre, J. Akedo, and J. Ryu, “Piezoelectric Thick Film Deposition via Powder/Granule Spray in Vacuum: A Review,” *Actuators*, vol. 9, no. 3, p. 59, Jul. 2020, doi: 10.3390/act9030059.

[74] B. Y. Lee, C. Il Cheon, J. S. Kim, K. S. Bang, J. C. Kim, and H. G. Lee, “Low temperature firing of PZT thick films prepared by screen printing method,” *Mater Lett*, vol. 56, no. 4, pp. 518–521, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00543-8.

[75] D. Kuscer, “Screen Printing,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, pp. 227–232. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12082-X.

[76] M. Sauer, S. Meilchen, A. Kalleder, M. Mennig, and H. Schmidt, “Screen Printing,” *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, pp. 117–122, 2004, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_14.

[77] R. Xu *et al.*, “Screen printed PZT/PZT thick film bimorph MEMS cantilever device for vibration energy harvesting,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 188, pp. 383–388, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.SNA.2011.12.035.

[78] V. Walter, P. Delobelle, P. Le Moal, E. Joseph, and M. Collet, “A piezo-mechanical characterization of PZT thick films screen-printed on alumina substrate,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 96, no. 2–3, pp. 157–166, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0924-4247(01)00767-1.

[79] C. G. Hindrichsen, R. Lou-Møller, K. Hansen, and E. V. Thomsen, “Advantages of PZT thick film for MEMS sensors,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 163, no. 1, pp. 9–14, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.sna.2010.05.004.

[80] E. S. Thiele, D. Damjanovic, and N. Setter, “Processing and Properties of Screen-Printed Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Thick Films on Electroded Silicon,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 12, pp. 2863–2868, Dec. 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01106.x.

[81] H.-S. Hsu *et al.*, “PMN-PT–PZT composite films for high frequency ultrasonic transducer applications,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 179, pp. 121–124, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.sna.2012.02.031.

[82] S. Gentil, D. Damjanovic, and N. Setter, “Development of relaxor ferroelectric materials for screen-printing on alumina and silicon substrates,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 25, no. 12, pp. 2125–2128, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.210.

[83] J. Chen, H. Fan, X. Chen, P. Fang, C. Yang, and S. Qiu, “Fabrication of pyrochlore-free PMN–PT thick films by electrophoretic deposition,” *J Alloys Compd*, vol. 471, no. 1–2, pp. L51–L53, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.088.

[84] S. Gebhardt, L. Seffner, F. Schlenkrich, and A. Schönecker, “PZT thick films for sensor and actuator applications,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4177–4180, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.122.

[85] A. B. Boğazkesenli, “Fe katkılı PMN-PT esaslı çok kristalli piezoseramiklerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, 2023.

[86] V. KALEM and O. DÜZEN, “OPTIMIZING STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PMN-PT-PMS CERAMICS VIA SINTERING TEMPERATURE,” *Selcuk University Journal of Engineering ,Science and Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 144–152, Jun. 2017, doi: 10.15317/Scitech.2017.78.

[87] T.-B. Xu, “Energy harvesting using piezoelectric materials in aerospace structures,” in *Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures*, Elsevier, 2016, pp. 175–212. doi: 10.1016/B978-0-08-100148-6.00007-X.

[88] J. Chen, H. Fan, S. Ke, X. Chen, C. Yang, and P. Fang, “Relaxor behavior and dielectric properties of lead magnesium niobate–lead titanate thick films prepared by electrophoresis deposition,” *J Alloys Compd*, vol. 478, no. 1–2, pp. 853–857, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.12.041.

[89] S. Musikant, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3th ed. Reference Work, 2001.

[90] T. Levitskaya and B. Sternberg, *Electrical Spectroscopy of Earth Materials*. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/C2018-0-03004-2.

[91] M. İnal and F. Aras, “Yalıtkan malzemelerin dielektrik özelliklerinin yapay sinir ağlarıyla belirlenmesi,” *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 20, no. 4, pp. 455–462, 2005.

A
PMN-PT FİLM YAPILARININ DEĞERLERİ

Tablo A.1 PMN-PT kalın film yapılarının elektriksel karakterizasyonu sonrasında elde edilen değerler

Kalın Film Yapısı	**Piezoelektrik Yük Katsayısı, d_{33}**	**Mekanik Kalite Faktörü, Q_m**	**Dielektrik Sabiti, K**	**Elektromekanik Bağlaşma Katsayısı, kt**	**Dielektrik Kayıp Faktörü, tanδ**
PMNPT80-F0-850°C-3 kat	23,8 ± 3,53	8,3 ± 0,43	187,116 ± 6,4	0,38 ± 0,006	0,023 ± 0,009
PMNPT78-F2-850°C-3 kat	12 ± 1,48	10,8 ± 0,270	102,12 ± 13,7	0,46 ± 0,024	0,021 ± 0,002
PMNPT76-F4-850°C-3 kat	7,9 ± 0,56	12,3 ± 0,42	52,95 ± 3,90	0,56 ± 0,009	0,038 ± 0,001
PMNPT74-F6-850°C-3 kat	6,1 ± 0	11,7 ± 0	64,70 ± 0	0,54 ± 0	0,026 ± 0
PMNPT80-F0-850°C-5 kat	53 ± 0	7,9 ± 0,22	296,93 ± 3,02	0,38 ± 0,001	0,035 ± 0,02
PMNPT78-F2-850°C-5 kat	33,5 ± 0,7	10,5 ± 0,021	139,67 ± 4,71	0,49 ± 0,006	0,028 ± 0,002
PMNPT76-F4-850°C-5 kat	26,7 ± 0,58	12,5 ± 0,41	62,31 ± 7,71	0,60 ± 0,01	0,048 ± 0,005
PMNPT74-F6-850°C-5 kat	24,7 ± 4,61	11,4 ± 3,17	56,80 ± 20,99	0,61 ± 0,005	0,059 ± 0,011
PMNPT80-F0-850°C-7 kat	53,1 ± 1,96	8,3 ± 0,34	344,1 ± 22,81	0,42 ± 0,015	0,031 ± 0,005
PMNPT78-F2-850°C-7 kat	22,1 ± 0,84	9,0 ± 0,60	151,31 ± 9,47	0,54 ± 0,008	0,038 ± 0,002
PMNPT76-F4-850°C-7 kat	10,3 ± 0,51	12,4 ± 1,17	61,95 ± 1,91	0,62 ± 0,001	0,078 ± 0,007

Tablo A.1 PMN-PT kalın film yapılarının elektriksel karakterizasyonu sonrasında elde edilen değerler (devamı)

PMNPT74-F6-850°C-7 kat	6,8 ± 0,15	12,6 ± 0,50	56,49 ± 7,98	0,61 ± 0,012	0,080 ± 0,015
PMNPT80-F0-900°C-5 kat	19,4 ± 0,7	8,10 ± 1,09	249,5 ± 21,04	0,41 ± 0,015	0,028 ± 0,002
PMNPT78-F2-900°C-5 kat	8,5 ± 0	11,12 ± 0	148,979 ± 0	0,48 ± 0	0,005 ± 0
PMNPT76-F4-900°C-5 kat	7,8 ± 0,25	12,52 ± 0,48	42,85 ± 1,26	0,62 ± 0	0,07 ± 0,004
PMNPT74-F6-900°C-5 kat	5,2 ± 0,26	11,49 ± 0,71	95,78 ± 0,012	0,56 ± 0,012	0,135 ± 0,170
PMNPT80-F0-900°C-7 kat	21,2 ± 2,26	9,6 ± 0,56	339,21 ± 24,1	0,42 ± 0,01	0,030 ± 0,003
PMNPT78-F2-900°C-7 kat	11,7 ± 1,19	16,0 ± 6,98	141,8 ± 56,81	0,53 ± 0,009	0,043 ± 0,013
PMNPT76-F4-900°C-7 kat	8,2 ± 0,306	13,1 ± 0,55	53,57 ± 1,35	0,61 ± 0,003	0,089 ± 0,004
PMNPT74-F6-900°C-7 kat	15,9 ± 0,1	13,2 ± 0,53	103,47 ± 4,69	0,59 ± 0,006	0,046 ± 0,004
PMNPT80-F0-950°C-5 kat	14,8 ± 0	4,4 ± 0,341	189,2 ± 14,16	0,46 ± 0,013	0,029 ± 0,005
PMNPT78-F2-950°C-5 kat	7,9 ± 0,41	5,5 ± 0,214	110,06 ± 4,28	0,54 ± 0,0006	0,028 ± 0,004
PMNPT76-F4-950°C-5 kat	5,5 ± 0,1	5,6 ± 0,122	85,87 ± 3,51	0,57 ± 0,006	0,038 ± 0,003
PMNPT74-F6-950°C-5 kat	4,8 ± 0	5,1 ± 0	130,596 ± 0	0,51 ± 0	0,010 ± 0
PMNPT80-F0-950°C-7 kat	19,2 ± 2,92	6,5 ± 1,042	237,1 ± 19,47	0,48 ± 0,015	0,028 ± 0,002

Tablo A.1 PMN-PT kalın film yapılarının elektriksel karakterizasyonu sonrasında elde edilen değerler (devamı)

PMNPT78 -F2- 950°C- 7 kat	8,3 ± 1,30	6,6 ± 0,35	121,6 ± 15,18	0,58 ± 0,015	0,038 ± 0,006
PMNPT76 -F4- 950°C- 7 kat	6,0 ± 0,058	7,4 ± 0,21	81,044 ± 4,22	0,61 ± 0,003	0,056 ± 0,004
PMNPT74 -F6- 950°C- 7 kat	4,9 ± 0,058	6,7 ± 0,203	145,06 ± 4,30	0,56 ± 0,003	0,031 ± 0,001

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. Kılıçgedik, Y. Öztürk And A. B. Hazar Yoruç, "PMN-PT Based Piezoelectric Thick Film Production With Screen Printing Technique and Effect Of Paste Formulation On Final Properties," Iv International Science And Innovation Congress, Turkey, 10-11, 2023.