

168450

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİEZOELEKTRİK MALZEMELERİN KİMYASAL
ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ**

Metalurji Mühendisi Sezin YILDIRIM

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)

Prof.Dr. Cemalettin YAMAN

Prof.Dr. Aysegül

AKDOĞAN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. PİEZOELEKTRİK ÖZELLİK	4
2.1 Piroelektrik Özellik	5
2.2 Ferroelektrik Özellik	5
3. PİEZOELEKTİRİK MALZEMELER.....	8
3.1 Piezoelektrik Malzemelerin Türlerine Göre Sınıflandırılması	9
3.2 Piezoelektrik Malzemelerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	11
3.2.1 Perovskit Yapısındaki Piezoelektrik Malzemeler:	11
3.2.2 Perovskit Olmayan Piezoelektrik Malzemeler	12
3.3 Kristal Yapısına Göre PZT'nin Modifikasyonu	13
4. PİEZOELEKTRİK MALZEMELERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	16
4.1 Geleneksel Katı Hal Reaksiyonu.....	16
4.2 İki Kademede Karıştırılan Oksitlerin Sentezlenmesi Yoluyla Üretim	20
4.3 Mekanokimyasal Sentez	22
4.4 Sonokimyasal Sentez.....	23
4.5 Birlikte Çöktürme Yöntemi	24
4.5.1 Birlikte Çöktürme ve Buharlaştırma Parçalanması.....	27
4.6 Film Üretim Yöntemleri	29
4.6.1 Hidrotermal Yöntem ile Biriktirme	30
4.6.2 Sol-Jel Yöntemi	32
4.6.3 CVD Yöntemi.....	33
5. PİEZOELEKTRİK MALZEMELERİN KULLANIM ALANLARI	34
5.1 Ürünler ve Çalışma Prensipleri	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
6.1 Hammadde Hazırlama ve Yöntemin Uygulanması.....	41
6.2 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlere Uygulanan Testler	45
6.2.1 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Morfolojileri.....	45
6.2.2 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Termal Bozunumları	46

6.3	Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Kalsinasyonu ve Uygulanan Testler	46
6.3.1	Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının X-Işını Kırınım Analizleri	47
6.3.2	Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının Morfolojileri	47
7.	DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELERİ	48
7.1	Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Morfolojileri.....	48
7.2	Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Termal Bozunumları	51
7.3	Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının X-Işını Kırınım Analiz Sonuçları.....	54
7.4	Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının Morfolojileri	57
7.5	Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının EDX Analizleri	63
8.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
8.1	Sonuçlar	64
8.2	Öneriler	65
KAYNAKLAR.....		66
İNTERNET KAYNAKLARI.....		68
ÖZGEÇMİŞ.....		70

SİMGE LİSTESİ

E	Elektriksel alan
ϵ	Şekil değiştirme oranı
g	Piezoelektrik sabiti
δ	Gerilme
K	Elastisite modülü
m	Madde miktarı
c	Isı kapasitesi
ΔT	Sıcaklık farkı
k	Piezoelektrik bağlama sabiti



KISALTMA LİSTESİ

PZT	Kurşun zirkonat titanat
BT	Baryum titanat
MPB	Morfotropik faz sınırı
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Simetrik bir kristalin şematik gösterimi; (a)gerilme yokken, (b)gerilme altında.....	5
Şekil 2.2 Simetri merkezi içermeyen bir kristalin şematik gösterimi; (a)gerilme yokken, (b)gerilme altında.....	5
Şekil 3.1 Çeviriciler için piezoelektrik bağlantı çubuğu	11
Şekil 3.2 Perovskit kristal yapısı.	12
Şekil 3.3 Tungsten bronz yapısına sahip bir kristalin şematik gösterimi.	13
Şekil 3.4 PZT faz diyagramının modifikasyonu	13
Şekil 3.5 (a) Monoklinik PZT yapısı, (b) tetragonal PZT yapısı, (c) perovskit PZT yapısı	15
Şekil 4.1 Geleneksel PZT üretim yöntemi akım şeması	17
Şekil 4.2 PZT üretim akım şeması	21
Şekil 4.3 Birlikte çöktürme yöntemi akım şeması	27
Şekil 4.4 Buharlaştırma Parçalanması ve Birlikte Çöktürme Yöntemi Akım Şeması.....	29
Şekil 4.5 (a) Yüksek basınç ve sıcaklıkta Ti'un altlık malzeme olarak kullanılması (b)Otoklav içerisindeki reaksiyon koşulları	32
Şekil 5.1 Piezoelektrik tipi kulaklık (a) kulaklık (b) kulaklık ve kulak zarı (c) piezoelektrik çevirici	36
Şekil 5.2 Telefonlarda kullanılan piezoelektrik çeviricinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.3 Dokunmaya duyarlı sensör.....	37
Şekil 5.4 Tıbbi uygulamalarda kullanılan piezoelektrik kompozit malzeme.....	38
Şekil 5.5 Piezoelektrik motor	38
Şekil 5.6 Dijital kontrol cihazı.	39
Şekil 5.7 Ultrasonik sensör.....	40
Şekil 5.8 Elektronik kontrol sistemlerinde kullanılan sensörler.....	40
Şekil 6.1 Ultrasonik karıştırma cihazının farklı açılardan görüntüsü.....	42
Şekil 6.2 Mekanik karıştırma cihazı.....	43
Şekil 6.3 Kurşun, zirkonyum, titanyum hidroksitleri çöktürmede kullanılan düzenekler	43
Şekil 6.4 Liyofilizatör dondurarak kurutma cihazı	45
Şekil 6.5 Elektrik dirençli fırın.....	46
Şekil 7.1 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	49
Şekil 7.2 Mekanik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	49
Şekil 7.3 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 3500 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	50
Şekil 7.4 Mekanik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 3500 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	50
Şekil 7.5 Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA ve TG eğrileri.....	52
Şekil 7.6 Mekanik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA ve TG eğrileri.....	53
Şekil 7.7 Ultrasonik yöntemle üretilen kurşun-zirkonat-titanatın X-ışını kırınım diyagramı..	55
Şekil 7.8 Mekanik yöntemle üretilen kurşun-zirkonat-titanatın X-ışını kırınım diyagramı.....	56
Şekil 7.9 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozların X-ışını kırınım diyagramı.	57
Şekil 7.10 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 35 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	58
Şekil 7.11 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 35 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	58
Şekil 7.12 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 100 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	59

Şekil 7.13 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 100
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 59

Şekil 7.14 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 200
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 60

Şekil 7.15 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 200
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 60

Şekil 7.16 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 350
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 61

Şekil 7.17 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 350
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 61

Şekil 7.18 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 750
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 62

Şekil 7.19 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 750
büyütmede çekilen SEM fotoğrafı..... 62



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı ferroelektrik malzemelerin Curie sıcaklıkları	6
Çizelge 3.1 Piezoelektriksel malzemelerin özellikleri	8
Çizelge 3.2 Bazı malzemeler için piezoelektrik katsayıları	9
Çizelge 7.1 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kalsine edilmiş kurşun-zirkonat-titanat tozlarının EDX analizleri	63
Çizelge 7.2 Mekanik karıştırma ile elde edilen kalsine edilmiş kurşun-zirkonat-titanat tozlarının EDX analizleri	63



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışma sürem boyunca beni yönlendiren, mevcut bütün imkanlarını, değerli bilgi ve tecrübelerini bana aktaran çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

İncelemiş olduğum konunun tüm aşamalarında bana tüm bilgisini aktaran ÇNAEM-Nükleer Yakıt Teknolojisi Bölümü'nden Sayın Dr. Ahmet YAYLI'ya, çalışmamın her aşamasında yanımda olup yardım ve desteklerini benden esirgemeyen çok sevgili arkadaşlarım B.Didem KAŞLILAR, İlge ERKİŞİ, Tuba KARAHAN, Bilge YAMAN ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi imkanlarıyla beni her zaman destekleyen çok sevgili ailem, Emine- Refik- Simge TÜRKKAN'a, Sinem- Alper- Nehir ERSÖZ'e ve bu tez çalışması süresince en az benim kadar emek harcayan eşim Çağdaş YILDIRIM'a içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2005

Sezin Yıldırım



ÖZET

Piezoelektriklik, kristal malzemelerin basınca tabi tutulunca elektrik alanı yaratması veya tersine elektrik alanına tabi tutulunca mekanik deformasyona uğramasıdır.

Kurşun zirkonat titanat, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ veya PZT, perovskit yapılarıyla en yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerdir. Morfotropik faz sınırlarıyla örtüşen bileşimler geniş bir ticari kullanım alanı bulmuştur.

Piezoelektrik malzemelerin üretimi geleneksel ve modern üretim teknikleri olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. Klasik yöntemle üretim piezoseramik pazarının %90'ından fazlasını oluşturmaktadır. Ancak bu yöntemin dezavantajları ve gelişen teknolojiye ayak uyduramaması neticesinde modern üretim teknikleri geliştirilmektedir.

Bu çalışmada kurşun-zirkonat-titanatın sulu ortamda birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmesi açıklanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ultrasonik ve mekanik karıştırma şeklinde iki yolla gerçekleştirilmiştir. Çökelti DTA, TG ve XRD analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçta düşük sıcaklıkta tek fazlı tetragonal $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ bileşimine sahip tozun elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektriklik, PZT, birlikte çöktürme

ABSTRACT

Piezoelectricity is the development of an electrical field by crystalline substances when they are subjected to pressure or conversely, the mechanical deformation of the crystalline substances when they are subjected to an electrical field.

Lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT, is one of the most widely used piezoelectric materials with a perovskite structure. The compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB) have been extensively exploited in commercial.

The production of piezoelectric materials can be classified as conventional and modern production techniques. The piezoceramics produced by the conventional methods constitute more than %90 of the piezoceramic market. Because of the disadvantages of this technique and the needs of the advanced technology the modern production techniques are developed.

A method to synthesize lead zirconate titanate by co-precipitation in aqueous medium is described. The co-precipitation reactions were carried out by two routes. The coprecipitates were characterized by DTA, TG and XRD. The result show that mono-phase, tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ powder can be synthesized at low teperature.

Keywords: Piezoelectricity, PZT, co-precipitation

1. GİRİŞ

Günümüzde malzeme biliminin en önemli dallarından biri de elektroseramiklerdir. Elektroseramikler, dielektrik seramiklerden süper iletkenlere kadar uzanan geniş özelliklere sahip malzemelerin tümünü kapsar. Elektroseramikler en genel anlamıyla elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılan seramik malzemeler olarak tanımlanabilirler (Karakaya, 1998). Piezoelektrik malzemelerde değişik alanlarda sıkça tercih edilen elektroseramikler içerisinde yer almaktadır [1].

Piezoelektrik kristalin yüzeyine fiziksel bir kuvvet uygulandığında yüzeyler arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Oluşan elektriksel potansiyel (oluşan şarj) şiddeti uygulanan fiziksel kuvvet (uygulanan basınç) ile doğru orantılıdır ve bu etkiye ‘Piezoelektrik Etki’ adı verilmektedir (Mutlu vd., 1997). Piezoelektrik seramiklerde düz ve ters etki diye adlandırılan iki çeşit etki görülür. Düz etkide, uygulanan mekanik bir gerilime karşılık seramikte elektrik yükü oluşur. Ters etkide ise, seramik, elektrik alana tabii tutulunca malzemede mekanik bir hareket meydana gelir [1]. Bu etki ilk olarak 1880’de J. Ve P. Curie tarafından bulunmuştur ve oluşan şarjın uygulanan basınç ile orantılı olduğu saptanmıştır. Bir yıl sonra, bu özelliğin tersinir olduğu ve voltaj uygulandığında malzemede mekanik deformasyon oluştuğu Curie kardeşler tarafından saptanmıştır (Özkan vd., 1984).

1890 yılında da Voigt piezoelektrik özelliğin kristal simetrisine bağlı olduğunu göstermiştir. Mevcut 32 kristal simetri sınıfından yirmisinde simetri merkezi yoktur ve bu sınıftaki kristaller piezoelektrik özellik gösterebilirler (Özkan vd., 1984).

Bu konudaki ilk çalışmalar tek kristalin olan kuvars ile yapılmıştır. Kuvars (SiO_2) 2. Dünya Savaşından kısa süre sonra kullanılmaya başlanmıştır (Kızılırmak 2000). Curie kardeşlerin bu buluşu izleyen 30-40 yıl boyunca uygulanamamıştır. Mühendislik alanındaki ilk kullanım, 1916 yılında Paul Langevin tarafından geliştirilen bir sualtı ultrasonik aygıtıdır (Mutlu vd., 1997). Piezoseramikler geçtiğimiz son 40 yıldan bu yana değişik uygulamalar için yeni cihazların dizaynında genişçe kullanılmaktadır (Huang vd., 2004).

Seramik malzemelere kutuplama denilen bir yöntemle piezoelektrik özellik kazandırılabilir [1]. Kutuplaşma, iletken olmayan bazı malzemelere elektriksel alan uygulandığında elektronların ve iyonların yerlerinin değişmesi ve elektriksel kutup çiftlerini oluşturması şeklinde tanımlanabilir (Onaran, 1997). Piezoelektrik malzemelere serbestçe seçilmiş kutuplaşma yönünde hemen hemen her türlü şekil ve boyut verilebilir [1].

Kuvarsın günümüzde dahi hala en önemli piezoelektrik malzeme olmasına karşın gelişmekte olan pek çok yeni piezoelektrik malzeme mevcuttur (Duran ve Moure, 2003). Turmalin ve Rochelle tuzu gibi doğal olarak bulunan kristaller geleneksel piezoelektrik malzemelerdir. Bunların yanı sıra baryum titanat (BT), kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun titanat, kurşun magnezyum niobat, kurşun metaniobat ve lityum tantalat gibi piezoelektrik malzemeler de günümüzde kullanılmaktadır (Karahan, 2004).

Bu malzemeler içerisinde BT ve PZT ile yapılan çalışmalar yoğunluktadır. BT den yapılan seramiklere yüksek statik elektrik alanı uygulandığı takdirde piezoelektrik özelliğe rastlanabilmektedir. Ancak BT nin yapısal bazı nitelikleri piezoelektrik özelliğinin ortaya çıkmasını engellemektedir [1]. Kurşun zirkonat titanat, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ veya PZT, perovskit yapılarıyla en yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerdir ve geniş bir ticari kullanım alanına sahiplerdir (Xu vd., 2003). PZT temelde mükemmel fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Deng vd., 2002).

Piezoelektrik malzemeler alanındaki bilimsel gelişmeler bu alandaki üretim artışına bağlı olarak artmaktadır. Piezoseramiklerin üretimi geleneksel ve modern üretim teknikleri olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. Klasik yöntemle üretim piezoseramik pazarının %90'ından fazlasını oluşturmaktadır. Ancak bu yöntemin dezavantajları ve gelişen teknolojiye ayak uyduramaması neticesinde modern üretim teknikleri geliştirilmektedir (Karakaya, 1988). Bu yöntemler yüksek saflık , moleküler homojenlik, düşük proses sıcaklığı ve imalat prodesürlerine uygunluğu gibi pek çok sebepten dolayı tercih sebebi olmaktadır (Liu vd., 1996). Kimyasal birlikte çöktürme, iki kademede karıştırılan oksitlerin sentezlenmesi yoluyla üretim , mekanokimyasal sentezleme, sonokimyasal sentezleme, buharlaşma parçalanması, hidrotermal biriktirme, sol-jel yöntemleri yeni metodlar içerisinde öne çıkanlardır.

Sulu kimyasal prosesler genelde çeşitli seramik tozların katı hal reaksiyon proseslerinden daha yüksek homojenlikte ve bileşim kontrolleri daha iyi yapılabilen seramik tozu oluşturmak için kullanılır ve bu yöntem PZT seramiklerinin oluşturulmasında oldukça etkilidir (Lee , 2003).

Gelişen malzemeler, seramikler ve yarı kondüktörün sentezlenmesinde ticari olarak katı-hal reaksiyonu etkindir. Ancak son yıllarda birlikte çöktürme metodu ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Pradhan vd., 2000). Sulu kimyasal yöntemde birlikte çöktürme kontrollu koşullar altında moleküler seviyede iyonların karışımı ve mükemmel teması sayesinde

kimyasal homojenliği elde etmek için basit ve uygun bir yöntemdir (Potdar vd., 1998).

Birlikte çöktürme yöntemi, karıştırılmış çökeltilerin homojenliği, düşük sentezleme sıcaklığı, ürün morfolojisinin kontrol edilebilirliği gibi avantajlarının üst seviyede olmasından dolayı tercih sebebi olmaktadır (Pradhan vd., 2000).

Birlikte çöktürme yöntemi, metal klorlar veya nitratlar gibi düşük değerdeki inorganik tuzların kullanılması ve uygulamada çökelti oluşması esasına dayanır (Lee, 2003).

Piezoelektrik seramikler, yüksek voltaj, mekanik titreşim, akustik ve ultrasonik titreşim üreteçlerinde ve frekans kontrol sistemlerinde kullanılır. PZT seramikleri çakmaklarda gaz ateşleyici olarak, masa ve kol saatlerinde, yüksek frekanslarda ses üretimi için ultrasonik cihazlarda, tahribatsız muayene problemleri gibi çeşitli çeviricilerde kullanılmaktadır [2].

Tozların üretim koşullarının toz özelliklerine etki ettiği bilinmektedir. Çöktürme işlemi esnasında farklı karıştırma koşullarının toz özelliklerinin iyileştirilmesi (serbest akıcılık, doğrudan preslenebilirlik, siterlenebilirlik) ile ön peletleme, granülasyon, yağlayıcı bağlayıcı ilavesi gibi ön işlemlerin ortadan kaldırılması sağlanabilir. Buradan da teknolojik ve ekonomik yarar sağlanması mümkündür (Yaylı, 2000). Bu bilgiden yola çıkarak, yapmış olduğumuz çalışmada sulu ortamda birlikte-çöktürme yöntemi, mekanik ve ultrasonik olmak üzere iki farklı karıştırma metodu ile uygulanıp, farklı karıştırma koşulları altında toz özelliklerinin hangi yönde etkilendiği araştırılmıştır.

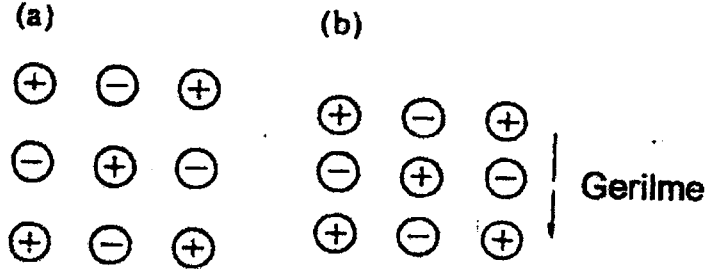
2. PIEZOELEKTRİK ÖZELLİK

Kristal yapıdaki bazı katı maddelere uygulanan basınç sonucunda elektrik şarjı oluşmasına piezoelektrik özellik denir (Özkan vd., 1984). Bir piezoelektrik kristalin yüzeyine fiziksel bir kuvvet uygulandığında yüzeyler arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluştuğu gözlenmektedir. Oluşan elektriksel potansiyel (oluşan şarj) şiddetinin uygulanan fiziksel kuvvet (uygulanan basınç) ile doğru orantılı olduğu bu etkiye 'Piezoelektrik Etki' adı verilmektedir (Mutlu vd., 1997).

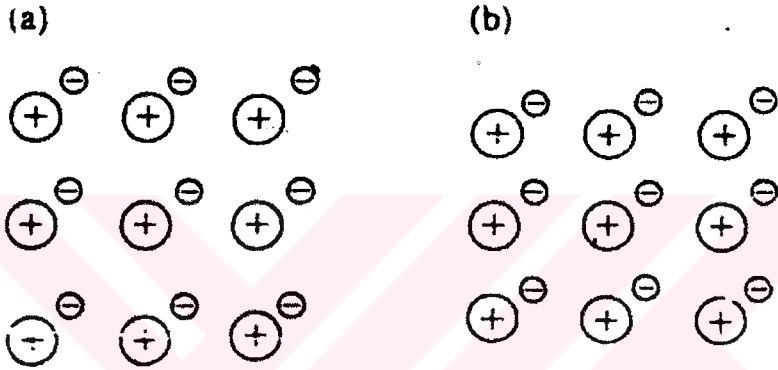
Piezoelektrik seramiklerde düz ve ters etki diye adlandırılan iki çeşit etki görülür. Düz etkide, uygulanan mekanik bir gerilime karşılık seramikte elektrik yükü oluşur. Ters etkide ise, seramik, elektrik alana tabii tutulunca malzemede mekanik bir hareket meydana gelir [1]. Ters piezoelektrik etkide karşılıklı yüzeyleri arasında bir elektriksel gerilim uygulanan kristalde şekil değişikliği meydana gelir. Piezoelektrik bir kristalin boyutlarını, uygulanan elektriksel alan ya da gerilime orantılı olarak değiştirmek mümkündür (Mutlu vd., 1997). Tüm malzemeler elektrik alan altında değişim gösterebilirler. Ancak deformasyon durumunda (gerilme altında) elektrik şarjı yaratmak sadece piezoelektrik malzemelere özgü bir davranıştır (Karakaya, 1998).

Mevcut 32 kristal simetri sınıfından yirmisinde simetri merkezi yoktur ve bu sınıftaki kristaller piezoelektrik özellik gösterirler. Yirmi kristal sınıfından on tanesi tek polar eksene sahiptir. Piezoelektrik özellik kristalde polarite olmasını gerektirdiğinden sadece bu kristallerde piezoelektrik özellik görülür (Özkan vd.,1984).

Piezoelektrik etki sadece simetri merkezi olmayan kristallerde bulunur. O halde bir malzemenin piezoelektrik etki göstermesi için o malzemenin kristal simetri merkezine sahip olmaması ön koşul olarak verilebilir. Şekil 2.1'de simetrik karakteristiğe sahip basit kübik sistemde gerilme olmaksızın (Şekil 2.1a) ve gerilme altında (Şekil 2.1b) elektriksel yüklerin hareketleri görülmektedir. Sisteme gerilme uygulandığında (Şekil 2.1b) latisin boyutları değişir fakat net bir dipol momentı yaratılmaz. Bunun yanı sıra açık olarak simetri merkezi içermediği görülen sistemde (Şekil 2.2) gerilme altında pozitif ve negatif yük merkezleri uyuşmazlar ve dipol momentı yaratılır (Karakaya, 1998).



Şekil 2.1 Simetrik bir kristalin şematik gösterimi; (a)gerilme yokken, (b)gerilme altında



Şekil 2.2 Simetri merkezi içermeyen bir kristalin şematik gösterimi; (a)gerilme yokken, (b)gerilme altında (Karakaya, 1998).

Malzemenin proses kontrolü açısından piezoelektriklikle ilgili olan piroelektrik ve ferroelektrik özellikler de önem taşımaktadır (Özkan vd., 1984).

2.1 Piroelektrik Özellik

Polar özelliğe sahip olan kristallerde düzgün ısıtma sonucu dipolün büyüklüğünün değişmesi nedeniyle yüzeyde elektrik şarjı oluştuğu görülür. Buna piroelektrik özellik adı verilir. Piroelektrik özellik malzemenin polar yapıda olmasını gerektirdiğinden, bu tip malzemeler aynı zamanda piezoelektrik özelliğe sahiptir (Özkan vd., 1984).

2.2 Ferroelektrik Özellik

Piezoseramikler elektrosesamiklerin ferroelektrik ailesine dahil olan piezoelektrik malzemeler grubunun üyesidir. Ferroelektrik kelimesi bu ailedeki malzemelerin ferromanyetik malzemelere olan davranış bezerliğine bağlı olarak kullanılmaktadır (Karakaya, 1998).

Elektrik alan uygulanarak polar bir kristalin elektrik dipolünün yönünün değiştirilmesi ferroelektrik özellik olarak tanımlanır (Özkan vd., 1984). Başka bir deyişle ferroelektrik özellik, bazı dielektrik malzemelerin tersinir kutuba sahip olmasıdır (Kızılırmak, 2000).

Ferroelektrik malzemelerin tanımlanmasında kullanılan en önemli terimlerden biri de Curie sıcaklığıdır. Ferroelektrik özellik Curie sıcaklığının altında ve sınırlı bir alanda ani bir polarizasyonla oluşur. Yüksek dielektrik sabiti değerlerine, hareketli iyonları alt alta bulundurabilen malzemelerde ulaşılır. BT'de, titanyum iyonu 6 negatif oksijen iyonu ve 8 pozitif baryum iyonu ile çevrilidir. Bu suretle Ti iyonunun oldukça fazla şekilde saptırılması mümkün olur ve Curie sıcaklığının altında ani bir polarizasyonla ferromanyetik bağıntı oluşur (Tükel, 1982).

Curie sıcaklığı piezoelektrik malzemelerin özelliklerini etkileyen önemli bir terimdir. Örneğin BT curie sıcaklığı olan 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıradan kübik simetrik kristal yapısına sahiptir. 120 °C'nin altında, BT'nin merkezindeki Ti^{4+} iyonu ve etrafındaki O^{2-} iyonları, zıt yönlerde bir miktar yer değiştirerek küçük bir elektrik dipol momentini oluştururlar. Bu kritik sıcaklıkta (120 °C) iyon pozisyonlarının yer değiştirmesi, BT'nin kristal yapısını kübikten bir miktar tetragonal yapıya çevirir (Kızılırmak, 2000).

Çizelge 2.1 Bazı ferroelektrik malzemelerin Curie sıcaklıkları (Donald, 1988).

Malzeme	Curie Sıcaklıkları (oC)
Rochelle Tuzu	24
BaTiO ₃	120
PbZrO ₃	233
KNbO ₃	435
PbTiO ₃	490
PbNb ₂ O ₆	570
NaNbO ₃	640

Bütün ferroelektrik malzemeler piezoelektriktir ancak bütün piezoelektrik malzemeler ferroelektrik değildir. Çünkü piezoelektrik dipol momentinin eşliğinde ortaya çıkar. Bununla birlikte bir kutuplu malzeme, dipol momenti ters çevrilebilir olmadığında ferroelektrik olamaz (Kızılırmak, 2000).



3. PİEZOELEKTİRİK MALZEMELER

Piezoelektrik seramik malzemeler fiziksel olarak sert, kimyasal olarak dönüşümlü, atmosfer koşullarına ve neme karşı dayanıklıdır (Özkan vd., 1984).

Çizelge 3.1 Piezoelektriksel malzemelerin özellikleri (Lach vd., 1996).

Fiziksel Özellik	Kurşun Zirkonat Titanat PZT-5	Kurşun Titanat PT	Kurşun Metaniobat $PbNb_2O_6$	Polivinilden florür PVDF (Kopolimer)	1-3 Kompozit
Akustik Empedansı Z (10 exp 6 kg/ms)	33.7	33	20.5	3.9	9
Rezonan Frekansı f (MHz)	<25	<20	<30	160-10 (55-2)	<10
Bağlaşma Katsayısı (kalınlık modu) kt	0.45	0.51	0.30	0.2 (0.3)	0.6
Bağlaşma Katsayısı (radyal mod) kp	0.58	<0.01	<0.1	0.12 (k31)	~0.1
İzafi Dielektriklik er	1700	215	300	10	450
Maksimum Sıcaklık (°C)	365	350	570	80	100

Bir piezoelektrik malzemenin karakteristik değeri, birim alan etkisinde oluşan şekil değiştirmedir. Bir E elektriksel alanı (V/m) uygulandığında oluşan şekil değiştirme oranı ϵ (mm/mm) alan şiddeti ile orantılıdır:

$$\epsilon = g \cdot E \quad (3.1)$$

Buradaki g, piezoelektrik sabitidir ve birimi (m/V) dur

Kristale etkiyen δ gerilmesi (N/mm^2), şekil değiştirme oranı ϵ (mm/mm) ile orantılıdır:

$$\delta = K \cdot \epsilon \quad (3.2)$$

K elastisite modülüdür ve birimi N/mm^2 dir (Kızılırmak, 2000).

Çizelge 3.2 Bazı malzemeler için piezoelektrik katsayıları (Askeland, 1988).

Malzeme	Piezoelektrik Katsayısı g (m/V)
Kuvars	2.3×10^{-12}
BaTiO ₃	100×10^{-12}
PbZrTiO ₆	250×10^{-12}
PbNb ₂ O ₆	80×10^{-12}

3.1 Piezoelektrik Malzemelerin Türlerine Göre Sınıflandırılması

Günümüzde piezoelektrik malzemeler beş ana başlık altında incelenebilir:

- Tek kristal piezoelektrik malzemeler
- Polikristalin piezoelektrik malzemeler (Piezoseramikler)
- Piezoelektrik ince filmler
- Piezoelektrik polimerler
- Piezoelektrik kompozitler

Tek kristalin piezoelektrik malzemeler; Piezoelektrik malzemelerin ilk keşfinden bu yana bilinen ilk piezoseramik malzemeler tek kristalin piezoelektrik malzemelerdir (Karakaya,1998). Bunlar doğada doğal olarak bulunan piezoseramiklerdir. Kuvars, turmalin, topaz, tartarik asit, Rochell tuzu (potasyum tartarat) bunlardan bazılarıdır (Özkan vd., 1984). Bunların içerisinde kuvars hala günümüzdeki en önemli piezoelektrik malzemelerden biridir (Duran ve Movie, 2003). 2. Dünya Savaşından sonra kullanım alanı bulmuştur (Kızılırmak, 2000).

Polikristalin piezoelektrik malzemeler; tek kristalin piezoelektrik malzemelere kutuplama prosesinin uygulanmasıyla oluşturulur (Karakaya, 1998). Baryum oksit-titanyum oksit bileşimleri ile yapılan çalışmalarla 1940'lı yıllarda ilk yapay piezoseramik olan baryum titanat (BT) üretilmiştir (Özkan vd., 1984). BT, SiO₂ ye göre daha yüksek bir piezoelektrik bağlama sabitine, k (= mekanik enerjinin elektriksel enerjiye dönüşme miktarı), sahiptir. BT

için k değeri 0,5 iken kuvars için 0,1 dir. Ancak BT tek kristal formunda üretilmeye elverişli değildir ve bu nedenden dolayı malzeme sahte tek kristal şeklinde üretilmektedir (Kızıllırmak, 2000).

BT ye ilave olarak kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun titanat, kurşun magnezyum niyobat, kurşun metaniyobat, lityum niyobat ve lityum tantalat gibi piezoelektrik malzemeler de günümüzde kullanılmaktadır (Karahan, 2004). Aralarından BT ve PZT üstün elektriksel özellikleri nedeniyle yaygın şekilde kullanılmaktadır (Chaisan vd., 2003). BT nin yapısal bazı nitelikleri piezoelektrik özelliğinin ortaya çıkmasını engellemektedir [1]. BT'nin piezoelektrik özelliklerinin katkı malzemeleri ile sınırlı olması ve Curie sıcaklığının düşük olması ($\sim 120^\circ\text{C}$) nedeniyle araştırmalar PZT üzerine yoğunlaşmıştır (Özkan vd., 1984). PZT 225°C civarında yüksek sayılabilecek bir Curie sıcaklığına sahiptir [3]. Tüm bunlara ek olarak PZT yüksek dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik katsayıları ve morfortropik (MPB) sınırına olan yakınlığı ile dikkat çekici bir mikro elektromekanik sistemdir (Euphrasie, 2003).

Piezoelektrik ince filmler; Piezoelektrik sınıfında değerlendirilseler de gelişen ince film teknolojisine bağlı olarak geleneksel piezoseramiklere göre farklı özellikler gösterirler (Karakaya, 1998). İnce filmlerin üretiminde sol-jel, kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal metod başlıca yöntemlerdir (Euphrasie vd., 2003).

İnce filmler elektronik ve optielektronik endüstrisiyle ilgili çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar (Pintilie vd., 2003). İnce filmlerin kullanım alanları mikro ultrasonik motorlarda, yüzey şekil ölçümü için kullanılan dokunmaya duyarlı sensörler ve kulaklıklar şeklinde sıralanabilir [4]. Bunlara ek olarak, dedektörler, çeviriciler, ferroelektrik hafıza (erişim hafızalarında) da kullanımları mümkündür (Pintilie vd., 2003).

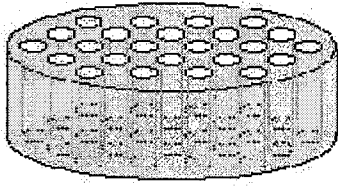
Piezoelektrik polimerler; Piezoelektrik katsayıları kristalin veya seramik piezoelektrik katsayılarından düşük olduğu için polimer sensörler, tahribatsız muayene gibi uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmuştur.

Polivinilden florür, vinilden florür ve trifloretilen kopolimerleri, tek sayılı naylonlar, poliüreler, poliüretan piezoelektrik polimerlere örnek verilebilir (Karahan, 2004).

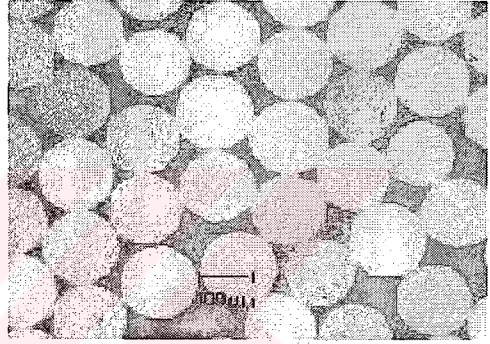
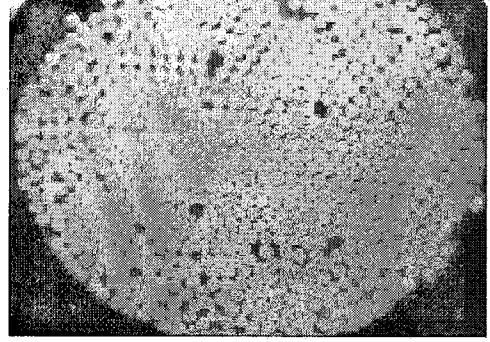
Piezoelektrik polimerler piezoelektrik kompozitlerde, tıbbi uygulamalar için geliştirilmiş çeviricilerde, yüksek akustik dalga uygulamalarında kullanılabilirler (Karakaya, 1998).

Piezoelektrik kompozitler; Seramik ve polimer kompozitleridir. Piezoelektrik kompozitlerin çoğu PVDF (polivinilden florür) ve PZT bileşimidir (Karakaya, 1998). Şekil 3.1' de 1-3

kompozitlerinin şematik yapısı görülmektedir. Kullanılan seramik çubuklar PZT dir ve epoksi reçine matris içine yerleştirilmiştir.



1-3 Kompozit Disk



Şekil 3.1 Çeviriciler için piezoelektrik bağlantı çubuğu [5].

3.2 Piezoelektrik Malzemelerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

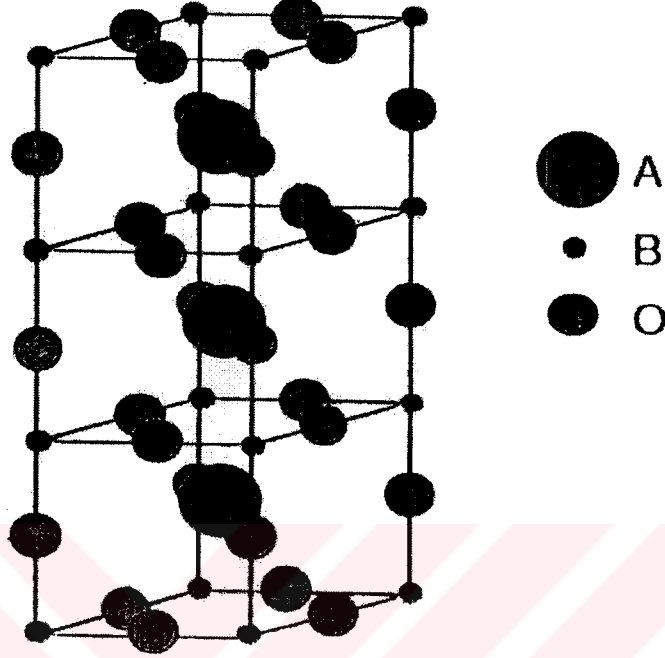
Piezoelektrik malzemelerin sınıflandırılmasında bir ana kriterde kristal yapılarıdır. Kristal yapıları perovskit yapıda olanlar ve olmayanlar şeklinde sınıflandırılabilir.

3.2.1 Perovskit Yapısındaki Piezoelektrik Malzemeler:

Yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemelerin çoğu perovskit mineralinin (CaTiO_3) yapısındadır. Yapı idealleştirilmiş ABO_3 formülü ile ifade edilebilir (Karakaya, 1998). Sahip oldukları özellikler A ve B ifadelerinin yerine yerleştirilen diğer farklı katyonlarla yenilenir. Örneğin PbTiO_3 içerisinde Zr ve Ti'un kısmi yer değiştirmesi ile sonuçta , PZT, $(\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ oluşur (Liu vd., 1997). Perovskit yapısı Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Bu yapıda B iyonları yapının köşelerinde yer alır ve oksijen iyonlarıyla oktahedral olarak birleşmiştir ve oksijen iyonları ile oktahedral olarak sıralanmış bölgeleri işgal ederler. A

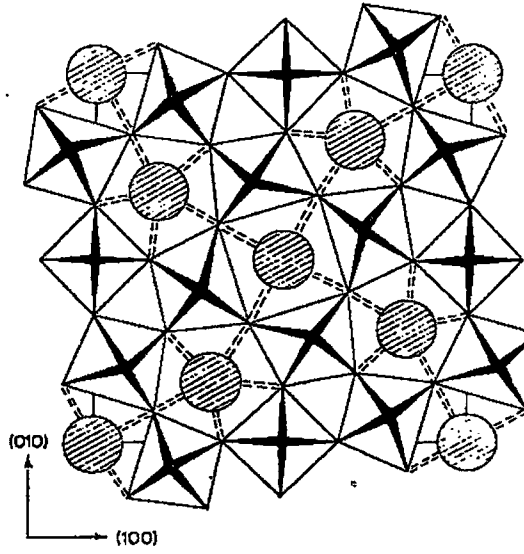
iyonları ise merkezde yer alır (Karakaya, 1998). Örneğin BT de köşedeki B iyonları baryum, merkezdeki iyon titanyum ve yüzey merkezlerindeki ise oksijen atomlarını ifade etmektedirler (Kızılırmak, 2000).



Şekil 3.2 Perovskit kristal yapısı (Karakaya, 1998).

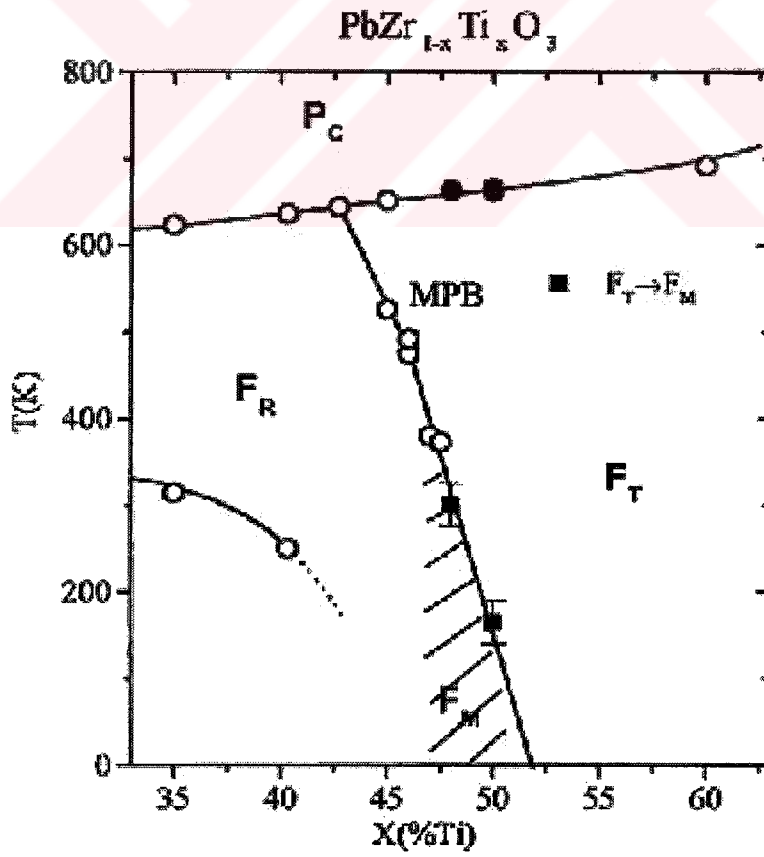
3.2.2 Perovskit Olmayan Piezoelektrik Malzemeler

Potansiyel ticari öneme sahip piezoelektrik malzemelerin diğer bir kısmı da potasyum tungsten bronzu yapısına ($A_xB_2O_6$) sahiptir. Bu yapı Şekil 3.3’de verilmiştir. Yapı normal olarak A atomu içeren iki, boş olarak bulunan üç tür meydana getirmek üzere kompleks şekilde bağlanmış oksijen oktahedralarıyla tanımlanır. $PbNb_2O_6$, $LiNbO_3$ ve $LiTaO_3$ bu yapıdaki piezoelektrik malzemelere örnek verilebilir.



Şekil 3.3 Tungsten bronzu yapısına sahip bir kristalin şematik gösterimi (Karakaya, 1998).

3.3 Kristal Yapısına Göre PZT'nin Modifikasyonu



Şekil 3.4 PZT faz diyagramının modifikasyonu

Bu faz diyagramında göze çarpan en önemli noktalar sistemde tetragonal, rombohedral, monoklinik ve perovskit fazın varlığıdır.

$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ bileşimindeki Zr/Ti oranı çeşitli miktarlarda olabilir. Çok yüksek $PbZrO_3$ oranı dışında (%95 $PbZrO_3$ ' den fazlası) antiferroelektrik $PbZrO_3$ ile ferroelektrik $PbTiO_3$ 'ün her oranda yaptıkları katı çözelti ferroelektrik özelliğe sahiptir (Özkan vd., 1984).

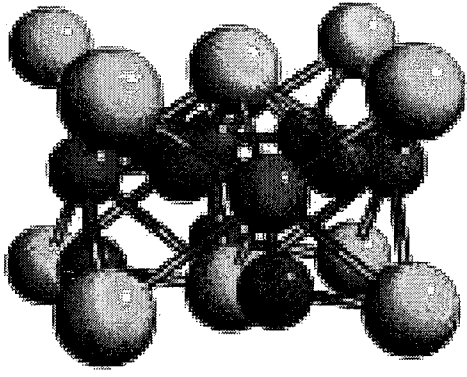
PZT yüksek sıcaklıklarda perovskit kübik faza sahiptir. Sıcaklık düşmeye başladığı andan itibaren malzeme ferroelektrik özellik göstermeye başlar. Ferroelektrik bileşimi titanyum açısından zengin olduğu noktada tetragonal faza, zirkonyum açısından zengin olduğu noktada ise rombohedral faza sahip olur.

Tetragonal ve rombohedral faz sınırı aralığında $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ bileşimindeki x değeri 0,47 olur ve bunun sağlandığı nokta morfortropik faz sınırı (MBP) olarak adlandırılır. Tetragonal yapı bu noktada ani bir şekilde rombohedrale dönüşür (Noheda vd.,).

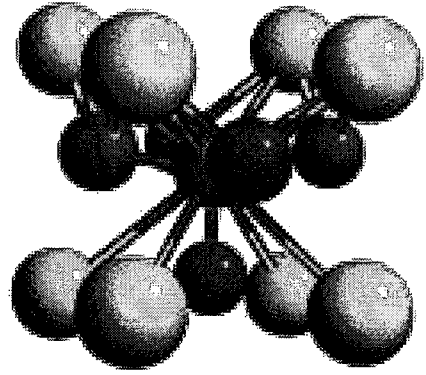
PZT sisteminde oda sıcaklığında bulunduğu için önem taşıyan rombohedral sistemin difraksiyon paternleri kübik sistemle benzerlik gösterir. Bunun nedeni rombohedral sistemde de latis ayrıtlarının, dolayısıyla atom düzlemleri arası mesafenin her yönde aynı olmasıdır.

PZT faz diyagramında, morfortropik faz sınırı en belirgin noktadır. MBP bir katı eriyik bileşim aralığında, sabit sıcaklıkta bileşimle ani ve kesin bir faz değişimini ifade eder. Bu sınıra yakın bileşimlerde elektriksel özelliklerde de ani değişimler meydana gelir. Bu nedenle PZT üretiminde bu sınıra çok dikkat edilir (Karakaya, 1998).

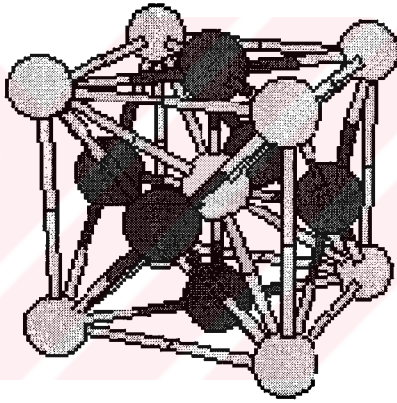
Tetragonal ve monoklinik faz sınırı aralığında $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ bileşimindeki x değeri 0,48 olur ve PZT'nin yapısı bozunuma uğrar. Bu noktada tetragonal PZT monoklinik PZT yapısına dönüşür. Monoklinik PZT fazı tetragonal ve rombohedral fazları arasındadır (Noheda vd.,).



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.5 (a) Monoklinik PZT yapısı, (b) tetragonal PZT yapısı, (c) perovskit PZT yapısı [6].

4. PİEZOELEKTRİK MALZEMELERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Piezoseramiklerin üretiminde kullanılan teknikleri temel olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür: Klasik seramik üretim yöntemleri ve modern seramik üretim yöntemleri. Klasik yöntem kullanılarak üretilen piezoseramik miktarı toplam piezoseramik pazarının %90'ından fazlasını oluşturmalarına rağmen pek çok gelişmiş uygulama için modern üretim tekniklerini kullanmak gereklidir (Karakaya, 1998).

Kurşun zirkonat titanat, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ veya PZT, perovskit yapılarıyla en yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerdir (Tipakontitikul ve Anata, 2003).

4.1 Geleneksel Katı Hal Reaksiyonu

PZT malzemesinin bileşimi, oksitlerinin katı hal reaksiyonu başlangıcındaki durumuna bağlıdır. Daha az reaktif hammaddelerle yapılan işlemler zayıf tetragonal fazın oluşumuna neden olur (Galassi vd., 2000).

Perovskit PZT fazı başlangıçtaki oksitlerin katı hal reaksiyonu ile elde edilir. Birçok karışımda yüksek yoğunluk ve homojen mikroyapı elde edilmesi en kritik noktalardır (Brankovic vd., 2002).

Alaşımaların kombinasyonu elektromekanik özellikler ve spesifik özelliklerin artmasına ve geliştirilmesine neden olmaktadır (Galassi vd., 2000).

Klasik PZT tipi piezoseramik üretim teknolojisi temel olarak :

- Hammadde hazırlama,
- Kalsinasyon,
- Şekillendirme,
- Sinterleme,
- Elektrod uygulama ve
- Kutuplama kademelerini kapsar.



Şekil 4.1 Geleneksel PZT üretim yöntemi akım şeması

Çoğu piezoseramik malzemeler belirli oksitlerin ve/veya karbonatların biraraya getirilmesiyle oluşturulmuş kompleks oksit bileşikleridir. Tüm malzemelerde elektriksel özelliklerin bileşime karşı çok hassas olmaları nedeniyle piezoseramik malzemeyi oluşturacak hammaddelerin saflıklarının ve yapı içindeki homojenliklerinin üst düzeyde olması gerekmektedir (Karakaya, 1998). Katı-hal reaksiyonu ve kalsine tozun morfolojisi başlangıç toz morfolojisine bağlıdır (Galassi vd., 2000). Bu üretim yönteminde başlangıç malzemesi

olarak oksitler kullanılmaktadır (Zhang vd., 2001).

Oluşan katı hal reaksiyonları şu şekilde gerçekleşir:



Reksiyon sırasına göre önce tetragonal PbTiO_3 meydana gelir, sonra kalan PbO ve ZrO_2 reksiyona girerek $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ oluşumu tamamlanır (Özkan vd., 1984).

Kompleks sistemleri için güvenilirlik ve yeniden üretilebilirlik hala tehlikeli noktalardır, karıştırma ve homojenleştirmenin ara adımlarının değerlendirilmesinde tane ölçümü ve hammaddenin saflığından itibaren işlem parametreleri dikkatlice kontrol edilmelidir (Brankovic vd., 2002).

Hammaddeler uygun stokiyometrik oranlarda tartılarak karıştırılır. Karıştırmadan sonra sistemin homojenliğini sağlamak amacıyla kurutma iki kademede yapılır.

Kalsinasyon işlemi, bu işlemin amacı ilk reaksiyonların olmasını sağlamak ve sinterleme sonrası görülebilecek küçülmeleri azaltmaktır (Özkan vd., 1984). Kurşun içeren piezoseramiklerde, diğer tüm termal işlemlerde olduğu gibi sistemden kurşun kaybını önlemek için kapalı kaplar içinde gerçekleştirilir (Karakaya, 1998). Çünkü kalsinasyonda faz oluşumu sırasında kurşun kaybı oluşur ve sonraki sinterlemelerde yüksek sıcaklıklarda yapılır (Brankovic vd., 2002). Perovskit faz oluşumunun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve bu sıcaklıklarda PbO 'nun buharlaşması büyük sorun yaratmaktadır (Xu vd., 2003). Fazların oluşum karakteristikleri kalsinasyon koşullarının bir fonksiyonu şeklinde açıklanır (Chaisan vd., 2004). Yüksek kalsinasyon sıcaklığı sonucu yapı, genellikle kaba taneli aglomere olmuş kurşunlardan oluşur ki bu durum zayıf mikroyapıya ve ekektriksel özelliklere neden olur. Bu problem basit sulu kimyasal yöntemler kullanılarak çözülmektedir. Bu proseslerle benzer boyutlu moleküller elde edilmekte ve operasyon sıcaklıkları düşmektedir (Zhang vd., 2001). Kalsinasyon sonrası öğütme, kurutma işlemlerini takiben şekillendirme yapılır.

Öğütme işlemi, sistemde kirlenmenin önlenmesi amacıyla, sistemdeki bileşenlerden en az biriyle aynı bileşime sahip bilyalar içeren bilyalı değirmenler kullanılmaktadır (Karakaya, 1998). Öğütme işlemi kalsinasyon öncesinde de sonrasında da yapılmaktadır. Bu işlem, tozların havanda parçalanıp, elekten elenmesi ve daha sonra değirmende dövülmesi esasına

dayanır (Özkan vd., 1984). Öğütme hassasiyeti oldukça önemlidir. Başlangıç tozlarının hassas öğütmesi sinter prosesi için tozları aktive eder ve sonuç olarak termal işlemlerin sıcaklığını düşürür. Ayrıca tane boyutu ve morfolojisi üzerinde de etkisi büyüktür (Brankovic vd., 2002).

Öğütme sonrası kurutulan malzeme şekillendirme işlemi için hazırlanır. Şekil verme yöntemleri, bilinen seramik şekillendirme yöntemleri olan toz basma, ekstrüzyon, isostatik basma, sıcakta presleme şeklinde sıralanabilir ve genellikle organik bir bağlayıcı kullanılır (Özkan vd., 1984).

Kalsine tozların sinterleme yoğunluğunda, aglomere büyüklüğü ve sertliği önemli rol oynar (Xu vd., 2003). Katı halde gerçekleşen sinterleme proseslerine hakim olabilmek için bünyenin tane iriliği ve dağılımı ile sinterleme sıcaklığının ve atmosferinin kontrol edilmesi gereklidir (Şulan, 1996).

Sinterleme işlemi, şekillendirilmiş yapının yüksek yoğunluğa ulaşması, partiküllerin birleşerek mukavemetin artması ve özellikle piezoseramikler için katı eriyik sisteminin oluşmasını sağlayan en önemli parametredir (Karakaya, 1998). Sinterleme işlemi, toz hammaddeden üretim süreci içinde yeralan kademelerden sonuç ürününün özelliklerine etkisi açısından ileri teknoloji seramiklerin üretiminde en önemli aşamalardan birini oluşturur. Üretilcek malzemenin mekanik, elektrik, optik ve manyetik özellikleri sinterleme kademesinde yeralan sıcaklık, süre, ısıtma ve soğutma rejimi, sinterleme atmosferi gibi parametrelere bağlı olarak değişebilir (Toplan, 1995). Yüksek saflıkta kullanılan hammaddelerin en uygun sinterleme sıcaklığı ile hazırlanması perovskit fazın toplam ürünündeki etkisini arttırmaktadır (Galassi vd., 2000). PZT tipi piezoseramiklerin sinterleme işlemi 1200°C-1300°C sıcaklıkları arasında yapılır.

Elektrodlama işlemi, malzeme yüzeyinde iletken bir tabaka oluşturarak sisteme elektrik enerjisi giriş çıkışını sağlamak amacıyla yapılır. Elektrod malzemesi olarak genellikle gümüş, altın, nikel, bakır gibi metaller kullanılır (Onaran, 1997).

Kutuplaşma, iletken olmayan bazı malzemelere elektriksel alan uygulandığında elektronların ve iyonların yerlerinin değişmesi ve elektriksel kutup çiftlerini oluşturması şeklinde tanımlanabilir (Onaran, 1997). Kutuplama (polarizasyon) işlemi izotropik seramik malzemede polar eksenlerin yeniden düzenlenerek tüm sisteme ait tek bir polar eksen yaratmaktır (Karakaya, 1998). Elektrodlanmış disklere yüksek voltaj verilerek dipollerin yönlendirilmesi şeklinde gerçekleştirilir (Özkan vd., 1984). Kutuplama işlemi sıcaklığının üst limiti ise

malzemenin Curie noktasıdır (Karakaya, 1998).

Katı hal metodunun bazı olumsuzlukları olduğundan daha önce Giriş bölümünde bahsedilmişti. Bu olumsuzluklar şu şekilde sıralanabilir; Geleneksel katı-hal reaksiyonun en önemli problemi yüksek sıcaklıkta kaybolan PbO ($>900^{\circ}\text{C}$) varlığıdır (Xu vd., 2003). Dolayısıyla PZT bileşimi içerisinde Pb bileşimi dalgalanması, yüksek sıcaklıkta seramik sentezinin malzeme kaybının yanı sıra düşük kimyasal aktivite, yüksek empürite içeriği ve cihaz uygulamaları için uygun olmayan büyük partikül boyutlarının oluşumuna neden olur (Wang vd., 2004).

4.2 İki Kademedeki Karıştırılan Oksitlerin Sentezlenmesi Yoluyla Üretim

Bu yöntem başlangıç oksitlerinin iki ayrı safhada karıştırılması esasına dayanır. Başlangıç tozlarının bu mekanik işlemi onları sonraki kademeler için aktive eder ve sonuç olarak termal işlemlerin sıcaklığını düşürür (Brankovic vd., 2002).

Metodun üretilebilirliği ve laboratuvar koşullarında kimyasal kalitesi araştırılmış ve sonuçta , bilimsel araştırmalar ve endüstriyel seri üretimlerde en yaygın kullanılan yollardan biri olmuştur (Tipokontitukul ve Anata, 2003).

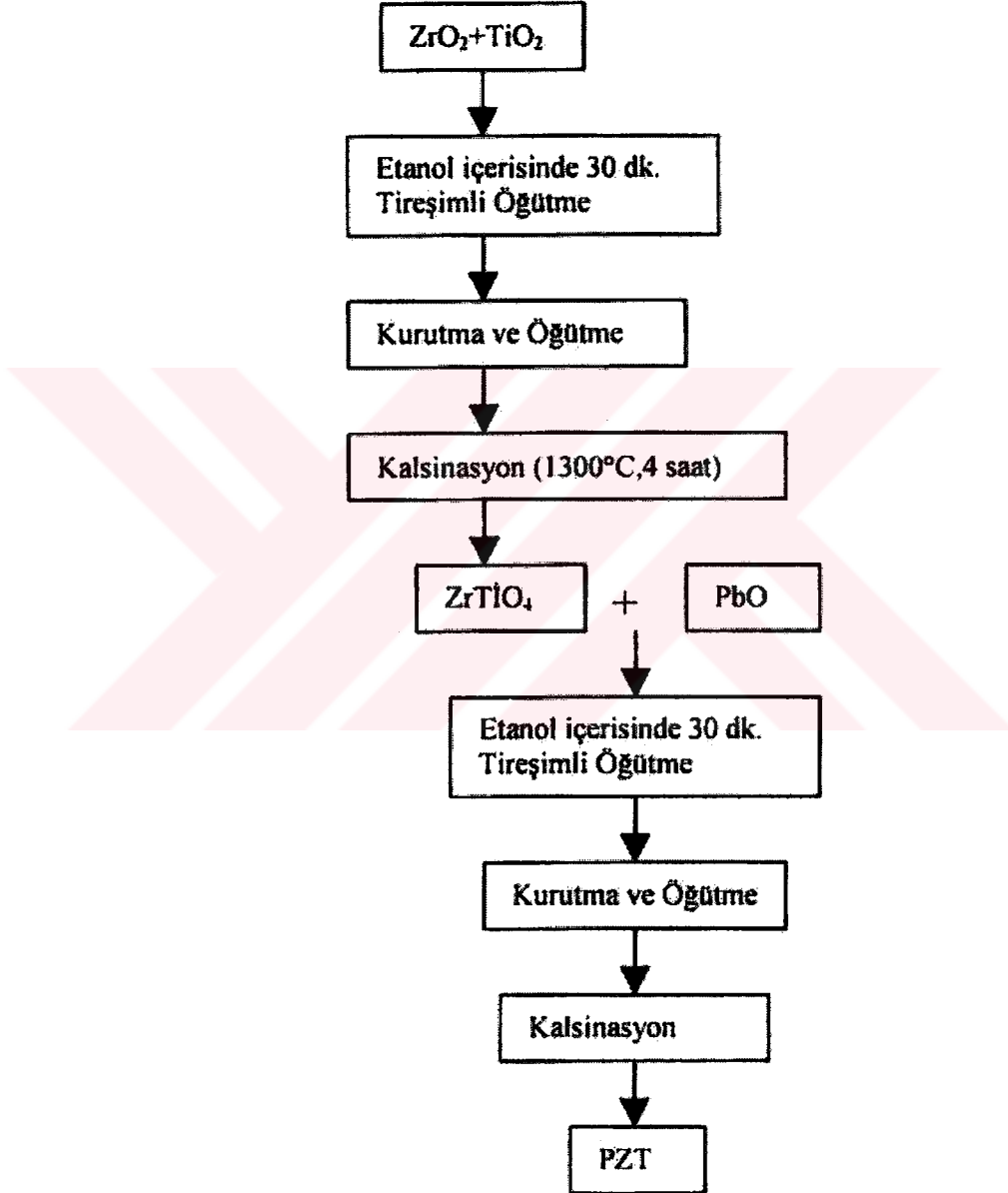
Oksitlerin iki kademedeki karıştırılmasıyla gerçekleştirilen üretime örnek bir çalışma, yapay yolla karıştırılan oksitlerin iyileştirilmesi ile hazırlanan $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{PZT-BT}$ sistemidir (Chaisan vd., 2004). Ana malzemelere ek olarak piezoelektrik özelliklerin yanı sıra mekanik özellikler gibi bazı fiziksel özelliklerin geliştirilmesi için ikili, üçlü ve dördü sistemlerle çalışmak oldukça yaygındır (Karakaya, 1998).

BaCO_3 ile TiO_2 ve PbO ile ZrO_2 nin ayrı ayrı karıştırılması neticesinde BaCO_3 ile TiO_2 karışımı 1300°C ’ de, PbO ile ZrO_2 karışımı da 600°C ’ de kalsine edilmişlerdir (bu düşük kalsinasyon sıcaklığı sayesinde sistemdeki Pb kaybı önlenmiştir). Sonuçta 3-5 μm partikül boyutuna ulaşılmış ve ayrı ayrı oluşturulan PZT ile BT karışımının $900 - 1300^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasındaki kalsinasyonu neticesinde $(1-x)\text{PZT-BT}$ tozu elde edilmiştir. PZT ve BT öncülerin en uygun kalsinasyon sıcaklığı ile hazırlanmaları perovskit fazın toplam ürünlerdeki etkisini arttırmıştır (Chaisan vd., 2004).

Mori ve çalışma grubunun kullanmış oldukları toz prosesinin üretim şeması Şekil 4.2’de görülmektedir.

Bu yöntemde zirkonyum titanat (ZrTiO_4) öncü malzeme olarak kullanılmaktadır. Kurşun oksit

(PbO), zirkonyum oksit ve titanyum oksit (TiO_2) (Fluka>99% saflıkta) karıştırılmaktadırlar. Bu üç oksit tozlarının karıştırılmasıyla ortaya çıkan partikül boyutu 5-10 μm 'dir. Karıştırmayı takip eden ardışık reaksiyonlarla PZT'nin oluşumu gerçekleşmektedir.



Şekil 4.2 PZT üretim akım şeması

Mori ve grubunun yapmış olduğu bu çalışmada, kalsinasyon sıcaklıkları 700°C 'den 950°C 'ye kadar değişmektedir. Kullanılacak en uygun kalsinasyon koşulları, X-ışını difraksiyonu

(XRD; Philips PW 172 S difraktometre) $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak faz formlarının tanımlanmasıyla belirlenmiştir. En uygun kalsinasyon sıcaklığının 760°C olduğu belirlenmiştir (Tipokontitikul ve Anata, 2003). Buna karşın katı hal reaksiyonunda kalsinasyon sıcaklığı 950°C 'dir (Özkan vd., 1984). 760°C sıcaklıkta PZT fazı çok yüksek saflıkta bulunmaktadır.

Bu yöntem kullanılarak katı hal reaksiyonuna göre daha az PbO kullanılarak perovskit PZT elde edilmesi mümkündür. Buna ilaveten zirkonyum titanatın titreşimle öğütme tekniği ile birlikte kullanılması PZT faz ürününü etkileyici bir şekilde arttırmıştır (Chaisan vd., 2004).

Piezoelektrik malzeme üretiminde istenmeyen piroklor fazının yok edilebilmesi en önemli sorunlardan biridir (Brankovic vd., 2002). Oksitlerin iki kademede karıştırılması metodu ile serbest kalan piroklor tozları PbO ile yüksek sıcaklıklarda reaktif olurlar (Tipontitikul ve Anata, 2003).

4.3 Mekanokimyasal Sentez

Son yıllarda piezoelektrik malzemelerin farklı öğütme koşullarında mekanokimyasal sentezi başarıyla gerçekleştirilmektedir (Gaffed vd., 1997). Piezoelektrik malzeme üretiminde tüm yöntemlerin ilk adımı toz hazırlanması işlemidir ve bu işlem birden çok kademeden meydana gelmektedir.

Öğütme bu işlem kademelerinin içinde en önemlisidir. Doğru öğütme parametrelerinin seçimi istenen mekanokimyasal sentezi mümkün kılar ve başlangıç tozlarını sinterleme prosesi için aktive eder (Brankovic vd., 2002). Buna ilaveten sert PZT malzemesinin geliştirilmesi aşaması öğütme adımlarının doğruluğuna bağlıdır. Sinter prosesi için aglomere sertliğinin elde edilmesinde kullanılır (Galassi vd., 2000).

Ancak tozların boyutları ve morfolojileri üzerinde olumlu etkileri olmasına karşın, öğütmenin pahalı bir işlem olması başlıca dezavantajıdır (Yaylı, 2000).

Örnek bir çalışmada, PZT tozları, yüksek enerjili bilya öğütmede mekanik kimyasal işlem boyunca başarıyla gerçekleştirilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak PbO, ZrO_2 ve TiO_2 'nin kullanıldığı bu çalışmada öğütmeden 5 dakika sonra kristal boyutunun düştüğü, 15 dakika sonra TiO_2 ve PbO'nun tamamen amorf olduğu görülmüştür. Perovskit fazının miktarı, öğütme zamanının uzamasıyla artmıştır. 60 dakikadan sonra perovskit yapı ile birlikte reaksiyona girmeyen ZrO_2 varken 120. dakikan itibaren istenen sonuç elde edilmiştir (Brankovic vd., 2000).

(Wang vd., 2004).

Kavitasyon kabarcıkları sonokimyanın temelini oluşturur. Bu kabarcıklar ses dalgaları tarafından oluşturulan gerilime maruz kalırlar. Bu olay, kabarcıkların gevşeme periyodu boyunca büyümesine, sıkışma periyodu esnasında da içe doğru bir patlamaya maruz kalmasına neden olur. Kavitasyon sırasında yüksek enerjili reaksiyonlar oluşur, aynı zamanda yüksek sıcaklık ve yüksek basınç oluşur (Karahan, 2003).

Bu konuda yapılan örnek bir çalışmada, ultrason kaynağı direkt olarak cam fanus içerisindeki çözelti içerisine daldırılarak, 20 kHz'lik bir güç ile, 40 dakika boyunca oda sıcaklığında uygulanmıştır. Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye geldiğinde viskozitenin hızlıca arttığı ve karışımın sıvıdan jele kısa süre sonunda döndüğü tespit edilmiştir. XRD paternleri göstermiştir ki, sonokimyasal uygulama düşük sıcaklıklarda PZT jelin gelişmesini sağlamış ve tek fazlı PZT faz oluşumu gerçekleşmiştir (Wang vd., 2004).

Sonokimyasal uygulamalarda cihazın üzerinde belirtilen güç yerine birim alan veya hacme düşen güçlerden bahsedilir. Gerçekte ise kullanılan ultrasonik banyolarda, ultrason uygulaması ile zamana bağlı olarak banyo sıcaklığının değişimi ölçülür. Bu ölçümler yardımıyla kullanılan ultrasonik düzeneğin gücü hesaplanır (Peters,1999).

Çalışmalar ultrasonik dalgaların çöktürme sistemlerinin gelişimini hızlandırdığını göstermektedir. Buna ilaveten, sonokimyasal kavitasyon, benzer boyutta partiküller içeren sonuç ürünleri oluşumuna, kristalizasyon kinetiğinin güçlendirilmesine ve faz gelişiminin hızlandırılmasına olanak vermektedir (Wang vd., 2004).

Sonokimyasal sentezleme yöntemi, yoğunluk artışı, küçültülmüş tane boyutu (tane inceltimesi şeklinde) ve homojenleştirme şeklinde yararlar sağlamaktadır (Karahan, 2003).

Ultrasonik yöntemle hazırlanan tozların tane büyümesi aktivasyon enerjileri, mekanik yöntemle hazırlanan tozların tane büyümesi aktivasyon enerjilerinden bir miktar daha düşüktür. Buda sinterlenebilme özelliklerini olumlu yönde etkiler (Yaylı, 2000).

4.5 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Katı hal reaksiyonunda sistemden kaybolan PbO varlığından bahsetmiştik. Bu problemi çözebilmek, kaybolan kurşun oksiti kompanse edebilmek için fazladan kurşun oksit ilave etmek yerine, tozun kalsinasyon veya sinterleme sıcaklığında bir düşüş sağlamak daha etkili olacaktır. Birlikte çöktürme bu olumsuzlukları yok etmede kullanılan en etkili yöntemlerden

birisidir (Xu vd., 2003). Seramik tozlarının yüksek sıcaklıkta ($>1100^{\circ}\text{C}$) metal oksit / karbonatları kullanılan klasik katı hal reaksiyonlarının bileşim ve yapısal olarak homojen olmayan sonuçlara neden olduğu bilinmektedir. Bu problemleri gidermek, yüksek saflık elde etmek ve çok ince piezoelektrik toz üretmek amacıyla pek çok sulu kimyasal sentez yöntemi geliştirilmiştir (Potdar vd., 1998). Gelişen malzemeler, seramikler ve yarı kondüktörün sentezlenmesinde ticari olarak katı-hal reaksiyonu etkindir. Ancak son yıllarda birlikte çöktürme metodu ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Pradhan vd., 2000).

Tane boyutuna etki eden en önemli etkenlerin başında tozların üretim koşulları gelmektedir. Üretim koşullarını, çöktürme esnasındaki koşullar ve çöktürme sonrası koşullar olarak ikiye ayırmak mümkündür. Çöktürme esnasındaki koşullarda: Çöktürme sıcaklığı, safsızlıklar, karıştırma hızı (mekanik veya diğer ultrasonik karıştırma yöntemleri), çöktürücünün miktarı ve ilave hızı, çöktürme sonrası dinlendirme süresidir (Yaylı, 2000).

Sulu kimyasal prosesler genelde çeşitli seramik tozların katı hal reaksiyon proseslerinden daha yüksek homojenlikte ve bileşim kontrolleri daha iyi yapılabilen seramik tozu oluşturmak için kullanılır ve bu yöntem PZT seramiklerinin oluşturulmasında oldukça etkilidir (Lee, 2003). Sulu kimyasal yöntemde birlikte çöktürme kontrollü koşullar altında moleküler seviyede iyonların karışımı ve mükemmel teması sayesinde kimyasal homojenliği elde etmek için basit ve uygun bir yöntemdir (Potdar vd., 1998).

Bu yöntemde, metal klorlar veya nitratlar gibi düşük değerdeki inorganik tuzlar kullanılır ve uygulamada çökelti oluşması esasına dayanır (Lee, 2003).

Tanımlanan bu çalışmanın bazı özel avantajları vardır. Bunlar;

- Karıştırılmış çökeltinin homojenliği,
- Düşük sentezleme sıcaklığı,
- Ürün morfolojisinin kontrol edilebilirliği, (Pradhan vd., 2000).
- Yöntem sürecinin kolaylığı,
- İşlem adımlarının kontrol kolaylığı,
- Reaksiyonların eş zamanlı olarak gerçekleşmesi şeklinde sıralanabilir (Potdar vd., 1998).

Çökeltme prosesi kontrol kolaylığı ile, büyük miktarlarda seramik tozlarının elde edilmesine olanak sağlamakta ve bu özelliği ile endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır (Rodrigoz-Paez vd., 2001).

Birlikte çöktürme yöntemini kendi içinde sınırlandıran başlıca durum, çözündürücü türlerin

çözünen ürünlerden farklılığıdır. Bu sınırların üstesinden gelebilmek için fazla pH değerlerinin uygun hale getirilmesi şarttır. Öncü malzemeler kimyasal ürünlerden oluşmaktadır ve bunlar direkt olarak sonuç ürününün reaksiyon koşullarını (sentezlenmesi için gerekli) ve sıcaklık davranışlarını etkilemektedir (Pradhan vd., 2000). PZT tipi malzemelerin elektriksel özellikleri kimyasal bileşimlerine karşı oldukça duyarlıdır ve bunun yanı sıra kalıntı, diğer element ve iz miktarından oldukça fazla etkilenir (Guo vd., 2002). Ayrıca reaksiyonların eş zamanlı olmasının sağlanamaması neticesinde de homojenlik kaybına rastlanmaktadır (Pradhan vd., 2000).

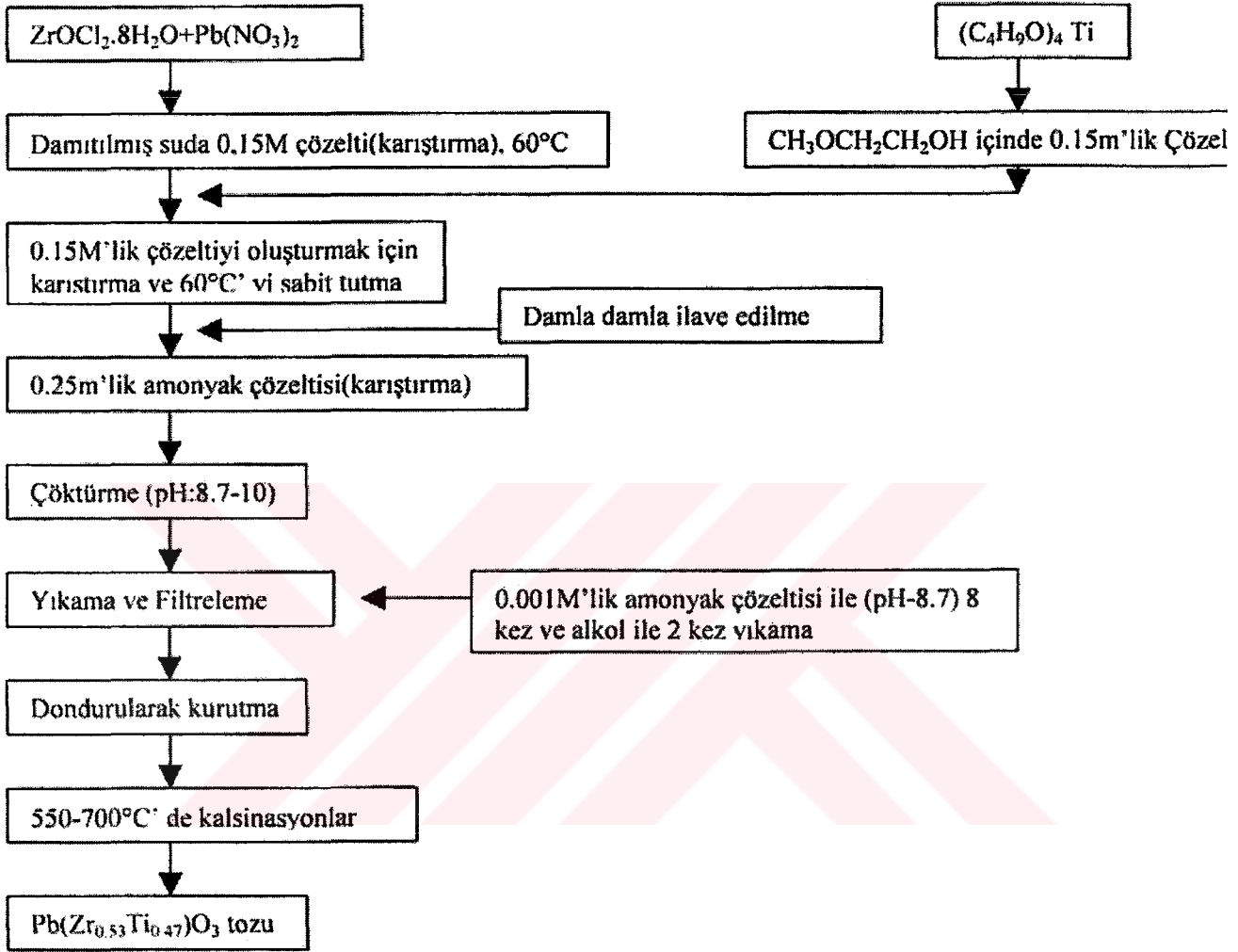
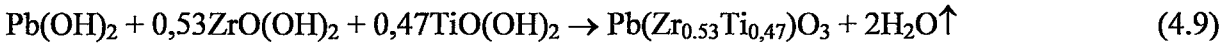
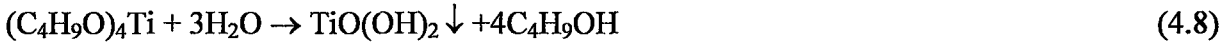
Guiffard ve çalışma grubunun yapmış olduğu örnek bir çalışmada, çöktürücü olarak NH_4OH ve oksalik asit kullanarak birlikte çöktürme ile $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 'ü 700°C ' de elde etmişlerdir. Fakat 600°C ' de kalsine edilmiş toz içerisinde halen PbO fazı bulunmaktadır. Buna karşın Pradhan, kurşun zirkonatı sulu olmayan ortamdan, kalsinasyon sıcaklığı 600°C ' de iken birlikte çöktürme yoluyla sentezlemiştir (Xu vd., 2003). Rao ve grubu da metal oksalat tuzlarının 900°C ' de kalsine etmişler ve birlikte çöktürme yoluyla PZT elde etmişlerdir. Bu metodlar yüksek pH duyarlılığına sahiptirler (Deng vd., 2002).

Paez ve çalışma grubu yapmış oldukları çalışmada, çöktürme işlemini üç aşamada gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem adımları; yarı kararlı çinko komplekslerinin oluşumu için yavaş yavaş amonyak ilavesi, ilk koloidal yapının etanol ile yıkandıktan sonra yarı kararlı çinkonun yapısını değiştirip çinko oksit haline dönüşümü ve son olarak da 320°C 'de yapılan ısıtma işlemi sonucu düşük sıcaklıkta yapının tamamı ile çinko oksite dönüştürülmesi şeklinde sıralanabilir (Rodriguez-Paez vd., 2001).

Sonuç olarak Gang Xu ve grubunun yapmış olduğu çalışmada, sentezleme, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ve $\text{Pb}(\text{OH})_2$ metal hidroksitlerinin, 8.7-10 pH aralığında birlikte çöktürülmesiyle gerçekleşmekte ve başlangıç malzemeleri olarak kimyasal saflıkta tetrabutyl titanat ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Ti}$), zirkonyum oksiklorür ve kurşun nitrat (PbNO_3), çöktürücü olarak da amonyağın kullanıldığı örnek bir üretim şeması Şekil 4.3'de görülmektedir.

Zr Ti ve Pb içeren ilk çözelti karışımı, 0,25M'lık amonyak çözeltisine ilave edildiğinde (pH=8,7-10), Pb, Zr, Ti hidroksitleri aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi çökmektedirler (Xu vd., 2003).





Şekil 4.3 Birlikte çöktürme yöntemi akım şeması (Xu vd., 2003).

Birlikte çöktürme metodu, t-ZrO₂, YAG, hidroksiapatit ve daha pek çok malzemenin üretiminde etkili bir metottur. Bu metot sayesinde, toz kalsinasyon sıcaklığı önemli ölçüde azalmakta ve elde edilen tozlar yüksek homojenlik ve sinterleme reaktivliği özelliklerine sahip olmaktadır (Xu vd., 2003).

4.5.1 Birlikte Çöktürme ve Buharlaştırma Parçalanması

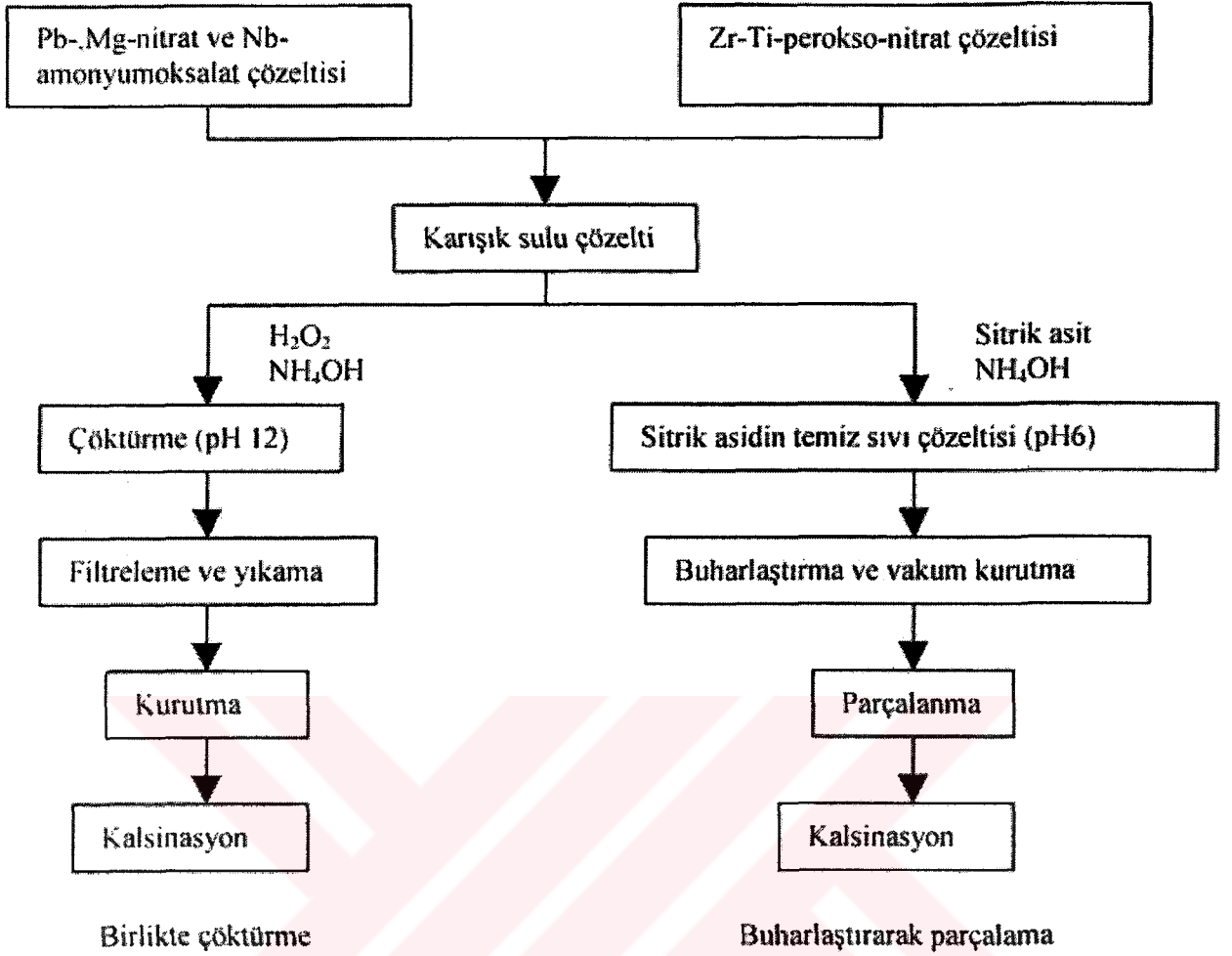
Buharlaştırma parçalanması yönteminde, bir buhar kaynağından elde edilecek buharın taban malzemesi üzerinde çöktürülmesi ana prensiptir. Bu amaçla kullanılan buhar kaynakları çok

çeşitli olabilirler. Isıtma sistemi, kaplanması istenen malzemenin bileşimi, buhar basınçları, taban malzemesinin sıcaklığı gibi faktörler kaplama stokiyometrisini ve morfolojisini etkileyen parametrelerdir (Karakaya, 1998).

Lee'nin buharlaşma parçalanması ve birlikte çöktürme yöntemini bir arada kullandığı örnek bir uygulama şeması Şekil 4.4'de görülmektedir.

Aşağıdaki şemada, morfolotopik faz sınırları bileşimine benzeyen Nb katkılı PZT ($\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$) ve PMN-PZT ($0.375\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.625\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$) tozları birlikte çöktürme ve buharlaşma parçalanması yöntemleriyle hazırlanmışlardır.

Her iki oluşumda 600°C civarında gerçekleşmektedir. Katı hal reaksiyonlarında ise $800-1000^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında çalışmak gerekir. Buna ilaveten bu yöntemlerle katı hal reaksiyonunda 1250°C olan sinterleme sıcaklığı 1150°C 'ye kadar düşme gösterir. Birlikte çöktürme yöntemiyle $0,1\ \mu\text{m}$ civarında partikül büyüklüğüne sahip tozlar elde edilir. Buharlaşma parçalanması yönteminde ise küçük partiküllerden aglomere ile büyük partikül oluşumu sağlanır. Yapılan araştırmalar birlikte çöktürme yönteminde buharlaşma parçalanması yöntemine göre çok daha homojen tane büyüklükleri elde edildiği görülmektedir. Başlangıç çözeltisi ile oluşan tozlar arasında fazla fark olmamasına rağmen, buharlaşma parçalanması prosesi, birlikte çöktürme prosesine göre çok daha iyi eriyebilirlik özellikleri gösterir (Lee, 2003).



Şekil 4.4 Buharlaştırma Parçalanması ve Birlikte Çöktürme Yöntemi Akım Şeması (Lee, 2003).

4.6 Film Üretim Yöntemleri

İnce film üretim tekniklerinin gelişimiyle beraber piezoelektrik ince filmlerde ilginç gelişmeler yaşanmıştır. Piezoelektrik filmler üzerine çalışmalar çok yüksek frekanslarda çalışabilecek çeviricilere olan ihtiyaç sonrasında 1963 yılında başlamıştır (Karakaya, 1998).

PZT ince filmlerin elektronik ve optoelektronik endüstrisiyle ilgili çeşitli uygulamalarda kullanışlı olmasını sağlayan belirli özellikleri dolayısıyla çalışmalara konu olmuştur. PZT ince filmleri özellikle erişim hafızalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Ancak buna ilaveten, piezoelektrik çeviriciler, dedektörler gibi uygulamalar içinde potansiyele sahiptir. Yüksek kaliteli filmler elde etmek için çeşitli biriktirme metodları vardır (Pintilie vd., 2003).

Kaliteli film elde etmek için kullanılan film biriktirme yöntemlerinden başlıcaları, hidrotermal yöntem ile biriktirme, sol-gel ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) şeklinde sıralanabilir (Euphrasie vd., 2003).

4.6.1 Hidrotermal Yöntem ile Biriktirme

Tek adımlı hidrotermal işlemi bir altlık malzemesi üzerine KOH sulu çözeltisi içerisinde film çöktürülmesi esasına dayanır .

Toz hazırlık tekniklerinde en önemli şeyin hammaddenin kimyasal saflık derecesinin yüksek olması olmasına rağmen sadece bir kaç teknikte morfoloji, partikül boyutu ve aglomerasyon derecesinin kontrol kabiliyeti sağlanabilir, hidrotermal yöntem de bunlardan biridir (Wang vd., 2004). Hidrotermal yöntemle PZT film biriktirme uygulamaları yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Bu uygulama sayesinde üç boyutlu kompleks şekilli parçalar üzerinde PZT film kolaylıkla oluşturulur [4].

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrotermal yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Üç boyutlu şekillendirilen altlıklar üzerinde gelişen filmler mikro-çevirici ve micro sensörlerin yeni türlerinin gelişimine olanak sağlamaktadır.
- Filmler oldukça yüksek oranda incelme göstermiştir (mikronun onda biri yerine yaklaşık 1 mm veya daha azı)
- Çöktürme 200 °C den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.
- Herhangi bir ön işleme ihtiyaç duyulmamaktadır (tavlama veya polarizasyon gibi)
- Diğerlerine göre daha az maliyetli bir yöntemdir (Euphrasie vd., 2003).
- Üretilcek kristal tozların partikül boyutunun, kimyasal stokiometrilere ve bu sayede partikül şekillerinin kontrolüne olanak sağlar (Moon vd., 2003).

Hidrotermal işlem, birlikte çöktürülen Zr-Ti partikülleri tarafından kurşun türlerinin emilimi neticesinde PZT katı solüsyonlarının oluşturulduğu bir eritme-çöktürme mekanizmasıdır (Wang vd., 2004).

PZT nin gelişimine yardımcı olması amacıyla altlık malzemesi olarak genellikle titanyum kullanılır. Titanyum altlık ön hazırlık olarak bir ısıtma işlemi tabi tutulur, çünkü titanyum PZT bazı içerisinde oksitlenmektedir. İnce titanyum oksit film ile reaksiyona giren öncüler PZT filmlerinin mukavemetini arttırmaktadır. Çalışmalar göstermiştir ki, en iyi sonuçlar amorf TiO_2 filmler kullanılarak elde edilmektedir (Euphrasie vd., 2003).

Altık malzemesinin özellikleri oluşan filmin özelliklerini etkilemektedir. Yapılan örnek bir çalışmada, Pt kaplı Si ve tek kristal MgO üzerinde 92/8 oranlı Zr/Ti PZT filmi oluşturulmuş, elektriksel ve yapısal özellikler incelenmiştir. Filmin iki farklı altık üzerinde farklı kristalleştiği görülmüştür. Ayrıca film oryantasyonu her iki altık malzemesinde farklılık gösterir. MgO da oryantasyon altık malzemesine bağlıyken, Pt filminde oryantasyon daha çok PbO ve büyümenin ilk başlarında elektrod da oluşan Pb-Pt çekirdeğine bağlıdır (Pintilie vd., 2003).

Örnek bir uygulamada, titanyum altık malzeme ile ergimiş iyonlar; Pb^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , arasındaki KOH içeren çözelti içinde oluşan kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir. Reaksiyonlar teflon otoklav içerisinde gerçekleşir (yüksek sıcaklık ve basınç gerektiğinden). Bu proses iki tekrarlı reaksiyondan oluşur 1. reaksiyonda otoklav 140°C’ de tutulur, 2. bir reaksiyonda ise 120° ‘de 24 saat boyunca tutulur. Bunun neticesinde 10 mm boyutunda kalın PZT film biriktirilir. Kulaklıklar bu yöntem kullanılarak üretilmektedir.

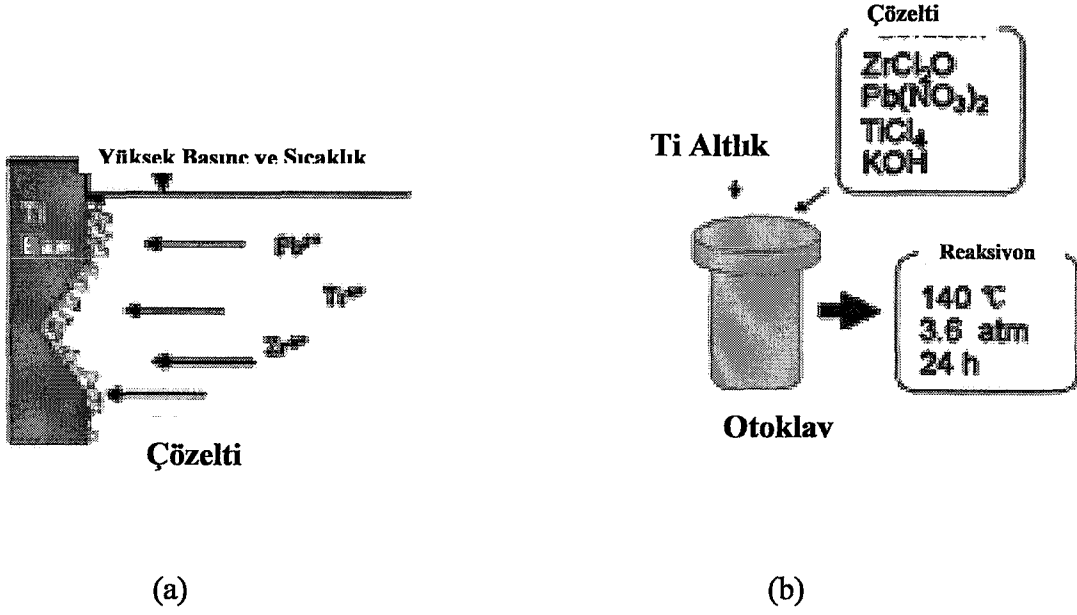
Tek proses hidrotermal metot kullanılarak 10µm kalınlığında ince film üretmek mümkündür. Şekil 4.5a ve 4.5b’de bu uygulama görülmektedir. Bu yöntem kullanılarak mikroultrasonik motor, kulaklık üretimi yapılmaktadır [4]. Buna ilaveten, düz tip, PZT ince film vibratör içeren dokunmaya duyarlı sensörlerde bu şekilde üretilmektedir [7].

Triandis ve çalışma grubu, hidrotermal metod ile sentezlenen PZT tozlarının yapısal ve morfolojik davranışlarının eritme konsantrasyonlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Artan eritme konsantrasyonu ile partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. PZT tozlarının kristalleşmesinin gelişmesi mineral konsantrasyonuna bağlı olarak önemli yüzey alanının azaltılması şeklinde önerilmiştir (Wang vd., 2004).

Shimomura ve çalışma grubu işlemi iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle çekirdeklenme sağlanmış ve sonra kristal gelişimi adımlarıyla yeniden kalın filmler elde edilmiştir. Çekirdeklenme aşamasında titanyum veya titanyumoksit altıklar kullanılmış ve kurşun ve zirkonyum öncülerin oldukça basit çözeltileriyle reaksiyona sokulmuşlardır. Titanyum altık kullanılarak geliştirilen PZT filmleri tek adımlı reaksiyon sonucu oluşturulmuştur. Sonuçta 5-10 µm kalınlığında filmler elde edilmiştir (Euphrasie vd., 2003).

Das ve çalışma grubu metal komplekslerinden hidrotermal yöntem ile nanokristalin PZT üretimini denediler. Bu yöntemde düşük sıcaklıklar (150°C’nin altı) ve kısa süre içerisinde reaksiyon tamamlanabilmektedir. Bu yöntemle elde edilen PZT çökeltisi analizin üzerinde bir uygunluk göstermektedir. Bu metodla üretilen PZT tozları küresel taneli ve yüksek

homojenlikte olup ortalama çapları 5-10 nm ölçüsündedir (Deng vd., 2002).



Şekil 4.5 (a) Yüksek basınç ve sıcaklıkta Ti'nin altlık malzeme olarak kullanılması
(b) Otoklav içerisindeki reaksiyon koşulları [4].

4.6.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi kimyasal bir yöntem olup çeşitli solüsyonlar kullanılarak kaplama, toz, fiber ve seramik üretiminde kullanılmaktadır. İnce film kaplamalar bu yöntemin endüstriyel uygulama bulduğu alandır (Günay, 1998).

Bu yöntem, hazırlanan metal organik bileşimlerinden uygun altlık malzemesi üzerine piezoelektrik ince film çöktürülmesi esasına dayanır (Karakaya, 1998).

Sol-jel yöntemi ince ve kalın filmlerin ve elektronik devreler için seramik malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir ve basitleştirilmiş bir inorganik polimerizasyon reaksiyonudur.

Metalik alkoksit öncülerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen sol-jel prosesi geleneksel katı-hal reaksiyonuna göre daha düşük sıcaklıklarda seramik tozlarının sentezlenmesine olanak sağlar (Caruso vd., 2000). Geleneksel yöntemlere göre, yüksek saflık, moleküler homojenlik, düşük proses sıcaklığı ve imalat prosedürlerine uygunluğu önemli avantajlarından (Liu vd., 1997).

Sol-jel'e olan eğilim maliyetlerini aşağı düşürmesi ve mükemmel stokiyometrik kontrolünden dolayı artmaktadır. Sol-jel ince filmlerin yanı sıra, 0,1-100 mm aralığında kalın filmlerin

oluşumuna da olanak sağladığından dolayı diğer biriktirme yöntemlerine göre tercih sebebi olmaktadır. Sol-jel prosesi sırasında başlangıç kimyasalları çözücü tipleri, çözelti ve reaksiyon konsantrasyonları gibi parametrelerin bulunma koşulları, faz saflığı kalitesi tane boyutu ve sonuç filminin özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle proses parametrelerinin kontrolü önem kazanmaktadır (Huang vd., 2004).

Hirashima ve grubu pahalı alkoksit tuzları kullanarak sol-jel yöntemiyle 500 °C'de PZT üretimini gerçekleştirdiler. Buna ilaveten Chakbarty ve Maity' de bu yöntemi kullanarak sitrat-nitrat jelinin kendi kendine yanmasından sonra kalsine ederek PZT tozları elde etmişlerdir (Deng vd., 2002).

4.6.3 CVD Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) temel olarak bir gaz karışımının ısıtılmış yüzey üzerinden geçirilmesi ile yapılır. Taban sıcaklığı, gazlar reaksiyona girdikten yada dekompozisyona uğradıktan sonra bir katı faz oluşturabilecekleri şekilde seçilir.

Bu yöntem çok sık kullanılmaz. Bunun en önemli nedenlerinden biri taban malzemesi sıcaklığının CVD işleminde daha yüksek olmasıdır..

Bu prosesler üzerinde yapılan modifikasyonlar sayesinde üretilen ince filmlerin yönlenme, yapışma, optik özellikler ve kalınlık gibi fiziksel özelliklerinin yanısıra bileşimleri de hassas olarak kontrol edilebilir hale getirilmeye çalışılmaktadır (Karakaya, 1998).

CVD işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesine olanak sağlamak amacı ile bu tekniğin plazma destekli türü olan plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve Radyo frekansı (RF) yöntemleri son yıllarda üzerinde en çok yoğunlaşılan kaplama yöntemlerindendir. Bu tekniklerin diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya olanak sağlamasıdır (Candan, 2002)..

5. PİEZOELEKTRİK MALZEMELERİN KULLANIM ALANLARI

Günümüzde, araba parçaları, çakmaklar, hoparlörler gibi günlük hayatta kullanılmakta olan pek çok eşyada seramikler yer almaktadırlar. Seramiklerin kullanım alanları çok kapsamlıdır ve bunlar için de en ilgi çekici olanları elektroseramiklerdir. Bu seramikler özel bileşimlerde hazırlanırlar ve kontrollü işleme tabi tutulurlar. Piezoseramiklerde bu ailenin bir üyesidir [1].

Piezoelektrik malzemeler geçtiğimiz son 40 yıldan bu yana değişik uygulamalar için yeni cihazların dizaynında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Huang vd., 2004).

2. Dünya Savaşı'nda uçaktan atılan bombaların patlama düzeneklerinde de piezoelektrik malzemeler kullanılmıştır. Uygulanan düzenekte bomba yere çarpınca bombanın ucuna yerleştirilmiş kristalde elektrik gerilimi oluşmakta bu durumda bombanın patlamasını sağlamaktadır. Dolayısıyla piezoelektrik malzemeler, mermi tapanlarında ve roketlerin ateşleme sistemlerinde günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Mutlu vd., 1997).

Piezoelektrik malzemeler, yüksek güç ultrasonik jeneratörlerinde (endüstriyel uygulama için ultrasonik temizleyici, sonar, plastik ve metallerin ultrasonik yöntemle kaynağı, gevrek malzemelerin delinmesi ve işlenmesi, sıvıların atomizasyonu), ses ve ultrason dalga çeviricilerinde (alarm sistemleri, uzaktan kumanda, hoparlör), tıbbi gereçlerde, piezo motorlarda, elektronik bilgisayar ve telefon butonları gibi kullanım alanları mevcuttur (Karahana, 2004).

Tüm bunlara ilaveten piezoelektrik malzemeler, yüksek voltaj, mekanik titreşim, akustik ve ultrasonik titreşim üreteçlerinde ve frekans kontrol sistemlerinde kullanılır. PZT seramikleri çakmaklarda gaz ateşleyici olarak, masa ve kol saatlerinde, yüksek frekanslarda ses üretimi için ultrasonik cihazlarda, tahribatsız muayene problemleri gibi çeşitli çeviricilerde de kullanılmaktadır [2].

Piezoelektrik çeviricilerin önemli bir kullanım alanı ses aktarımı ve algılamasıdır. Bu malzemeler suda karaya oranla daha iyi akustik özellikler göstermelerinden dolayı sualtı ses cihazları için uygunlardır. Bir diğer uygulama alanları da sonarlardır. Ultrasonik uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadırlar (Mutlu vd., 1997).

Tek kristal piezoelektrik malzemelerin büyük bölümü eriyiklerden kontrollü kristalleşme yöntemleriyle üretilirler ve elektro optik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulurlar (Karakaya, 1998). Bu malzemelerin içinde önemli bir yer tutan kuvarsların en çok kullanıldığı alan elektriksel frekans kontrolüdür. Genellikle saatlerde, radyo-televizyon istasyonlarında,

askeri iletişimde ve uzaktan algılama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Mutlu vd., 1997).

Piezoelektrik filmler üzerine çalışmalar düşük kayıplı, geniş bantlı çeviricilere olan ihtiyaç sonrasında 1963 yılında başlamıştır. Çevirici malzemesinde düşük kayıplı ve en geniş kısmi band açıklığı malzemenin kalınlığı oluşturulan mekanik dalga boyunun yaklaşık birbuçuk katı olduğunda elde edilir. Bu yüzden frekans arttıkça çeviricinin kalınlığı azalmak zorundadır. Bu durum ince filmlere yönelmeyi zorunlu kılmıştır (Karakaya, 1998).

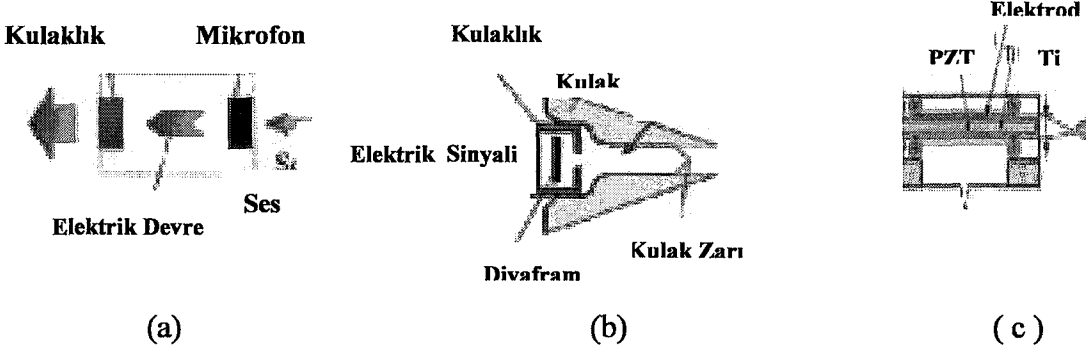
Son yıllarda PZT filmler yüksek frekans içeriği nedeniyle sonar çeviricilerde, mikro-elektromekanik sistemlerinde hidrofonlarda ve sensörlerde kullanılmaktadırlar. PZT filmleri yalnızca düşük voltaj ve yüksek frekans uygulamalarında değil yarı iletken entegre devrelerde de kullanılmaktadır (Huang vd., 2004).

Piezoelektrik polimerler ve piezoelektrik kompozitler uygulamada birlikte kullanılırlar (Karakaya, 1998). Polimerlerde çok ince folyolarla bile 160 MHz'ya kadar frekanslarda ultrason oluşturmak mümkündür (Karahana, 2004). Piezoseramik-polimer kompozitleri sonar araçlarında ve tıbbi teşhis amaçlı çeviricilerde kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir (Karakaya, 1998).

5.1 Ürünler ve Çalışma Prensipleri

Piezoelektrik seramiklerde düz ve ters etki diye adlandırılan iki çeşit etki görülür. Düz etkide, uygulanan mekanik bir gerilime karşılık seramikte elektrik yükü oluşur. Ters etkide ise, seramik, elektrik alana tabii tutulunca malzemede mekanik bir hareket meydana gelir [1]. Piezoelektriğin bu motor-jeneratör özelliği sonar sistemlerinin ve mikrofon, hoparlör gibi elektromekanik cihazların gelişimine yol açmıştır (Mutlu vd., 1997).

Kulaklık; Geleneksel olarak, kulaklıklarda kulağa sesi iletme için elektromagnetizmadan yararlanılmaktaydı. Bu yöntem yeterli görünmesine rağmen, daha da geliştirebilmek için piezoelektrik malzemelerle yapılan uygulamalar yaygınlaşmıştır. Piezoelektrikliğin elektromagnetik tip kulaklığa göre bazı avantajları vardır; pil değişimi daha az olur ve daha küçük, basit ve kolay üretilir. Kulaklık sistemi üç şekilde açıklanır (Şekil 5.1).

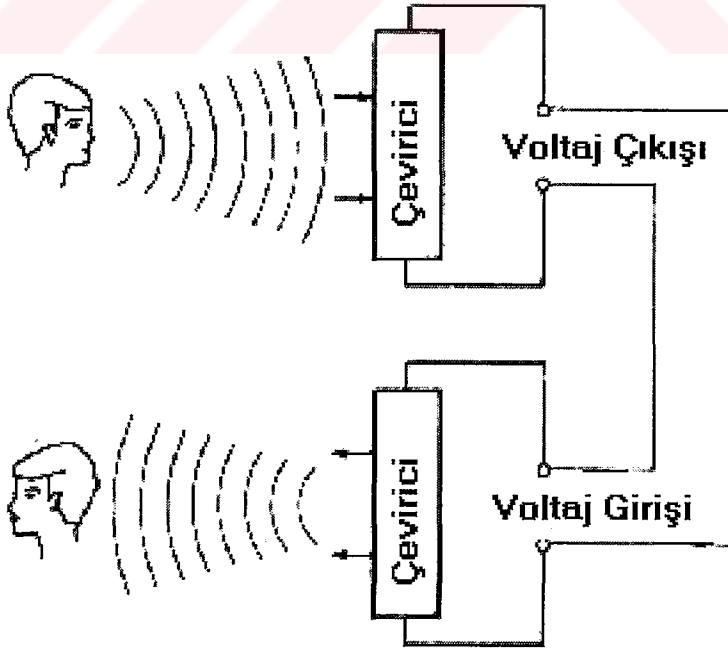


Şekil 5.1 Piezoelektrik tipi kulaklık (a) kulaklık (b) kulaklık ve kulak zarı (c) piezoelektrik çevirici [8].

(a) Kulaklık üç parçadan oluşur; Mikrofon etraftaki sesleri yakalar, elektrik devre sesi artırır, kulaklık ise arttırılmış sesi iletir.

(b) Kulaklık ve kulak zarı arasındaki bölge tamamen kapatılmıştır. Eğer kapatılmazsa sızan ses artar.

(c) Piezoelektrik çevirici kulaklıkta diyafram görevi görür ve gelen elektrik sinyali sayesinde titreşir [8].

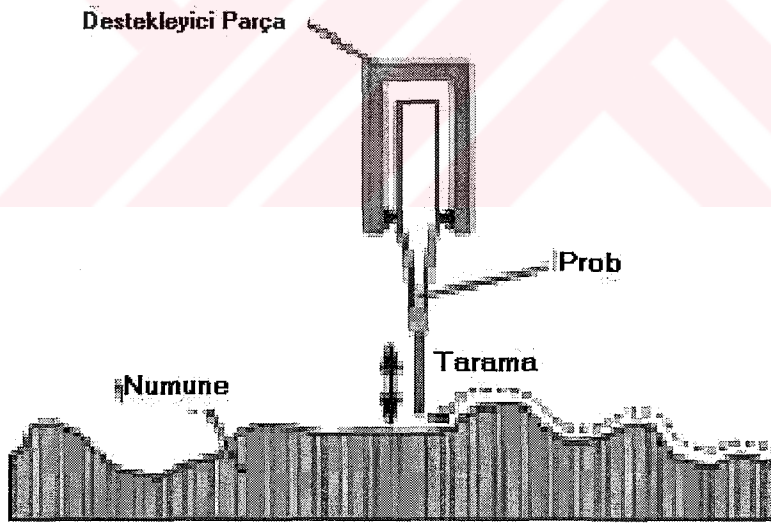


Şekil 5.2 Telefonlarda kullanılan piezoelektrik çeviricinin şematik gösterimi

Bu oluşum elektriksel alanlar içerisinde incelenir. Yansıyan sesler piezoelektriksel malzemeler üzerinde düzlemsellik oluşturur, doğrusal değişiklikler kristali polarize eder ve bu olay bir elektriksel alan oluşturur. Elektriksel alan ikinci piezoelektrik kristal üzerinde doğrusal değişiklikler meydana getirir ve ses iletilir (Askeland, 1984).

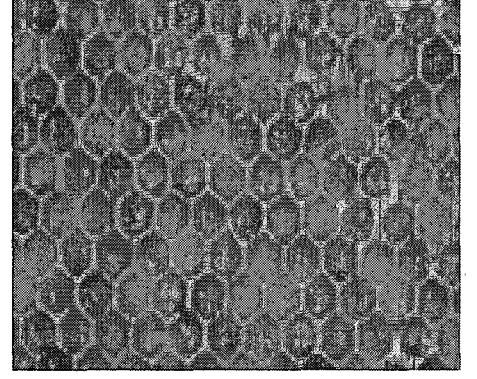
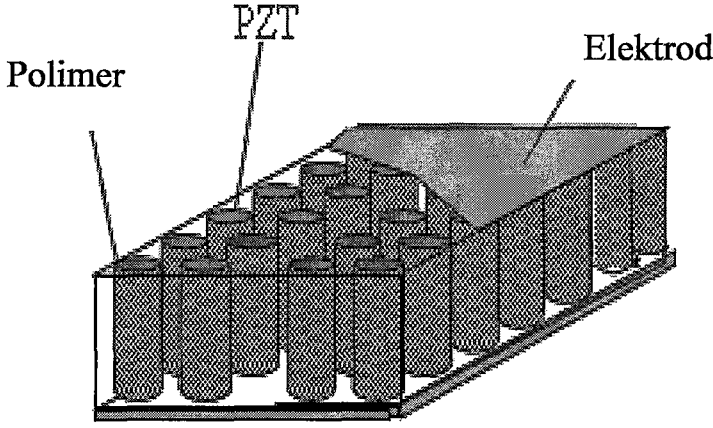
Dokunmaya duyarlı sensörler; Piezoelektrik eviricilerin en önemli uygulamalarından biri kimyasal algılamadır. Kimyasal algılama, kristallerin üzerinde akustik dalgaların oluşturulması durumunda gerçekleştirilir. Bu uygulamalarda piezoelektrik kristaller frekansa bağlı akustik işaretler yayacak şekilde rezonant bir yapıya getirilir. Rezonans frekansını değiştiren bir etken de piezoelektrik kristalin yüzeyi üzerine yerleştirilen herhangi bir yabancı maddenin kütlesidir. Buradan hareketle piezoelektrik düzenek çok yüksek bir hassasiyetle kütle ölçümünde kullanılabilmektedir (Mutlu vd., 1997).

Sensör yarım dalga boylu uzunlamasına yerleşmiş titreşim osilatörü içerir. Eksponansiyel huni titreşimin şiddetini arttırır. Huninin ucu parçaya dokunduğu anda, titreşimcinin rezonans frekansı değişir. Yüzey boyunca sürekli bir temas sağlamaya çalışarak numunenin yüzey şekli saptanabilir. Titreşim PZT ince film sayesinde sağlanır (şekil 5.2).



şekil 5.3 Dokunmaya duyarlı sensör [7].

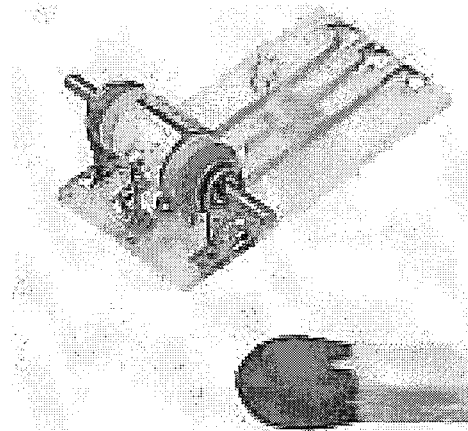
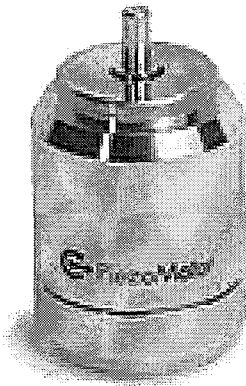
Tıbbi teşhiş amaçlı kullanılan çeviriciler; şekil 5.3 piezoelektrik kompozitten yapılmış olan tıbbi teşhis amaçlı kullanılan bir çeviricinin şematik yapısını göstermektedir. Seramik ubuklar birbirine paralel olarak dizilmiş, epoksi reçine matrisi içine yerleştirilmiştir. Kullanılan ubuklar yüksek yoğunluklu PZT'den yapılmıştır. Çeviricinin yüzeyi sisteme elektrik giriş çıkışını sağlamak için elektrodlanmıştır.



Şekil 5.4 Tıbbi uygulamalarda kullanılan piezoelektrik kompozit malzeme [5].

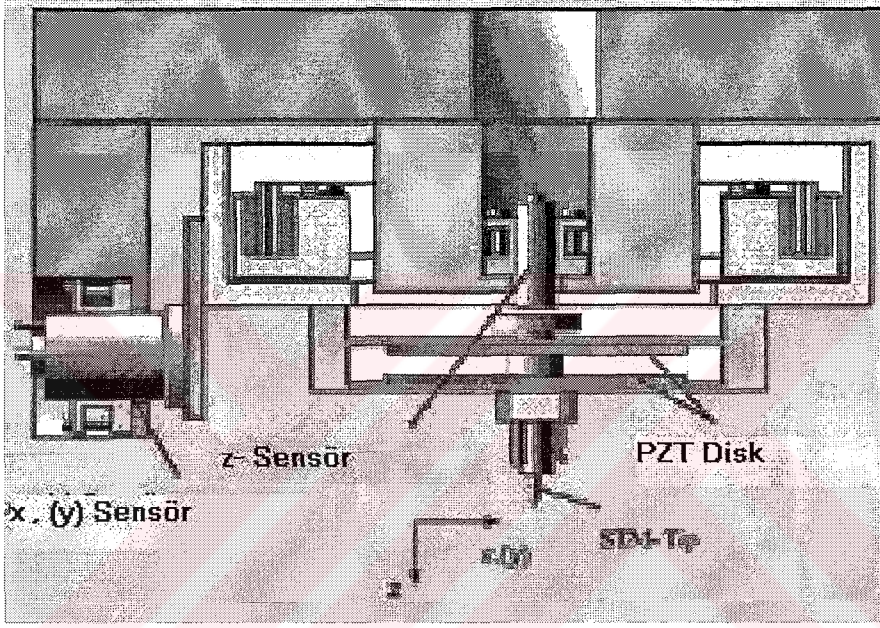
Doğrusal ultrasonik dişliler, piezoelektrik osilatörleri içerirler [5]. Piezoelektrik kristal üzerindeki elektrodlar aracılığı ile yüzeyler arasında uygulanan bir gerilim, mekanik bir deformasyona neden olur. Bunun tam tersi durumda, yani kristal mekanik olarak deforme edildiğinde kristal içerisindeki yüklerin fiziksel bir ayrımı söz konusu olmakta, bu durum da kristal yüzeyindeki elektrodlar arasında bir elektriksel gerilim oluşmasına neden olmaktadır (Mutlu vd., 1997).

Piezoelektrik motorlar; Piezomotor kullanımının avantajları; yüksek güç yoğunluğu, manyetik alanlardan etkilenmemesidir. Ayrıca piezoelektrik kristal kullanımıyla osilatör devresinin frekansı, ortam sıcaklığına ve besleme gerilimine çok daha az bağımlılık gösterir. Piezoelektrik malzemenin elektriksel etkileri (motor-jeneratör özelliği), güç ve hareket kabiliyeti kazandırır.



Şekil 5.5 Piezoelektrik motor [9].

Dijital kontrol cihazları; bu sistemlerde kullanılan piezoelektrik malzemeler ölçümü yapacak diskler şeklinde dizayn edilmişlerdir. Hareket eden tüm yüzey değerlerini görebilmektelerdir. En büyük avantajları x ve y eksenleri boyunca oluşan tüm hareketlerin dinamik performansını inceleyebilmeleridir. Sensörler her bir düzlemi (x, y ve z) algılayabilecek konumda yerleştirilmiştir. Sensörlerin ucu parçaya dokunduğu anda, titreşimcinin rezonans frekansı değişir. Yüzey boyunca sürekli bir temas sağlamaya çalışarak numunenin yüzeysel özelliklerinin saptanmasının yanı sıra molekül bağları ve çizgileri de rahatlıkla incelenebilir. Titreşim PZT disk sayesinde sağlanır.



Şekil 5.6 Dijital kontrol cihazı [9].

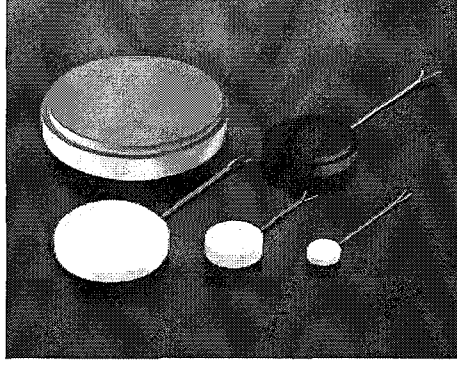
Sensörler; Kristal yüzeyinin ölçülmesi istenen maddeyi spesifik olarak bağlayan kimyasal algılayıcı maddelerle kaplanması neticesinde sensörler oluşmuştur. Piezoelektrik mikrobalsans sistemlerinin kimyasal sensör olarak kullanımında kristalin çalışma ortamının hava ya da sıvı olması önemlidir. Bazı uygulamalarda sensör önce hedef maddenin içinde bulunduğu sıvı ortama daldırılır ve sonra havada ölçüm yapılır. Bazı uygulamalarda ise ölçüm doğrudan doğruya sıvı içinde gerçekleştirilir (Mutlu vd., 1997).

Günümüzde sensörler tıbbi ekipmanlar, endüstriyel kontrol sistemleri, klimalar, uçaklarda, uydularda ve oyuncaklarda kullanılmaktadırlar.

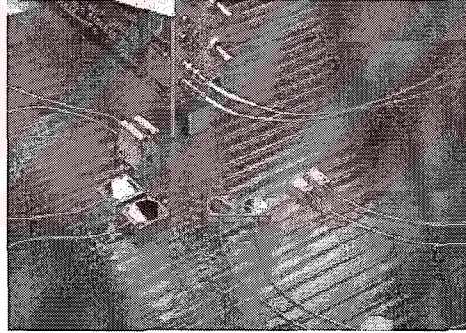
Ultrasonik çeviricilerde piezoelektrik kristal uygun bir koruyucu ile örtülür. Yüzey tabakası incelenecek bir katı malzemeye bastırıldığında bu basınç ters piezoelektrik etkiye neden olur.

Çevirici bu şekilde kullanıldığında bir a.c. sinyali ve aynı frekansta bir ultrasonik (elastik dalga) sinyal üretir. Çevirici bir ultrasonik alıcı olarak kullanıldığında, piezoelektrik etki ile, bu defa incelenen yüzey tabakasına çarpan yüksek frekanslı elastik dalgalar aynı frekansta ölçülebilir bir voltaj titreşimi üretir (Kızılırmak, 2000).

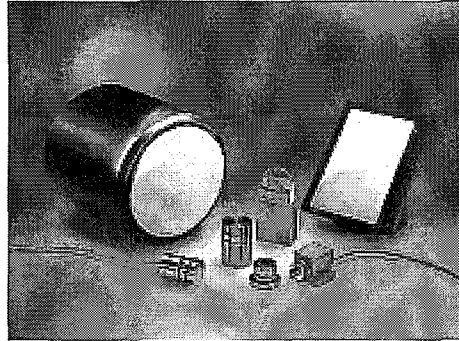
Farklı uygulamalar için üretilmiş sensör resimleri Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.7 Ultrasonik sensör [10].



Şekil 5.8 Elektronik kontrol sistemlerinde kullanılan sensörler [10].



Şekil 5.9 Ayna tipi yansıtıcı (reflektör) sensör [10].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sulu ortamda birlikte-çöktürme yöntemi, mekanik ve ultrasonik olmak üzere iki farklı karıştırma metodu ile uygulanmış ve sonuçta yüksek saflıkta kurşun zirkonat titanat [$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$] tipi piezoseramik toz üretimi gerçekleştirilmiştir.

6.1 Hammadde Hazırlama ve Yöntemin Uygulanması

Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak, kimyasal saflıkta tetra-n-bütil ortotitanat [$(C_4H_9O_4)Ti$, $\geq \%98$ safiyette], zirkonyum oksit klorür ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $\%99$ safiyette) ve ticari kurşun nitrat ($PbNO_3$) kullanılmıştır. Başlangıç malzemelerine ilaveten tetra-n-bütil ortotitanatı [$(C_4H_9O_4)Ti$] çözündürmek amacıyla etilen glikol monometileter ($CH_3OCH_2CH_2OH$, $\geq \%99,5$ safiyette) ve çöktürücü olarak da 0.25 M'lık amonyak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm malzemeler Alman Merck firmasından temin edilmiştir.

Başlangıç malzemelerinden zirkonyum oksit klorür ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) için Merck firması tarafından verilmiş olan safsızlık değerleri; SO_4 (maksimum $\%0,005$), Pb (maksimum $\%0,001$), Fe (maksimum $\%0,001$) ve Ti (maksimum $\%0,005$) şeklinde sıralanmaktadır.

Çözündürme amaçlı kullanılan etilen glikol monometileter ($CH_3OCH_2CH_2OH$) için Merck firması tarafından verilmiş olan safsızlık değerleri; Al ($\leq \% 0,00005$), B ($\leq \% 0,0(\leq \% 0,0002)$), Ba ($\leq \% 0,00001$), Ca ($\leq \% 0,00005$), Cd ($\leq \% 0,000005$), Co ($\leq \% 0,000002$), Cr ($\leq \% 0,000002$), Cu ($\leq \% 0,000002$), Fe ($\leq \% 0,00005$), Mg ($\leq \% 0,00001$), Mn ($\leq \% 0,000002$), Ni ($\leq \% 0,000002$), Pb ($\leq \% 0,00001$), Sn ($\leq \% 0,00001$) ve Zn ($\leq \% 0,00001$) şeklinde sıralanmaktadır.

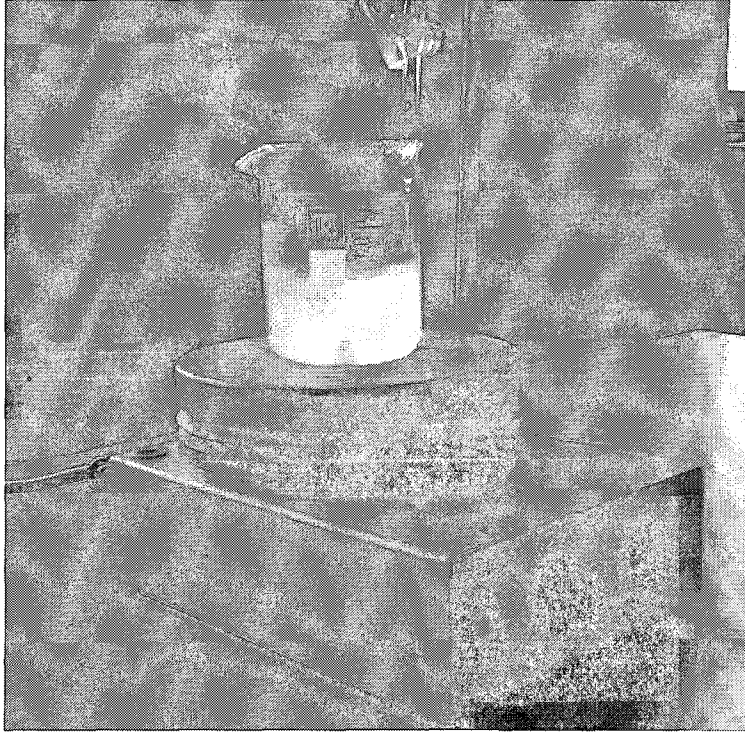
1 mol $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ bileşimini elde edebilmek için, 100 cc damıtılmış suda 8,47 g (0,026M) zirkonyum oksit klorür ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ve 16,55 g (0,005M) kurşun nitrat ($PbNO_3$) çözündürülüp 60 °C sıcaklığında bir çözelti ve 100 cc etilen glikol monometileter ($CH_3OCH_2CH_2OH$) içerisinde ise 8,835 g (0,23M) tetra-n-bütil ortotitanat [$(C_4H_9O_4)Ti$] çözündürülüp 60 °C sıcaklığında ikinci bir çözelti hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden de ultrasonik ve mekanik karıştırma düzeneklerinde kullanılmak üzere 2 adet hazırlanmıştır. 100cc damıtılmış suda 8,47 g (0,026M) zirkonyum oksit klorür ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ve 16,55 g (0,005M) kurşun nitrat ($PbNO_3$) çözündürülmesi şeklinde hazırlanan birinci çözeltiye 100cc etilen glikol monometileter ($CH_3OCH_2CH_2OH$) içerisinde 8,835 g (0,23M) tetra-n-bütil ortotitanat [$(C_4H_9O_4)Ti$] şeklinde hazırlanmış olan ikinci çözelti 60°C sıcaklıkta sabit tutulan

birinci çözelti içerisine daldırılan cam boru vasıtasıyla 3 cc/dakika'lık bir debiyle damla damla ilave edildi. Elde edilen çözelti karışımının pH değeri ölçüldü ve pH değerinin 1'den düşük olduğu tespit edildi. Sıcaklığın 60 °C'de sabit tutulduğu çözelti karışımı içerisine, birlikte-çöktürme işlemini gerçekleştirebilmek için 0,25 M'lık amonyak çözeltisi 3 cc/dakika'lık bir debiyle damla damla ilave edildi. 0,25 M'lık amonyak çözeltisinin ilavesi aşamasında çözeltinin pH değeri belirli aralıklarla ölçüldü ve çözeltinin pH değeri 9- 10 aralığında ayarlandıktan sonra 0,25 M'lık amonyak çözeltisi ilavesine son verildi.

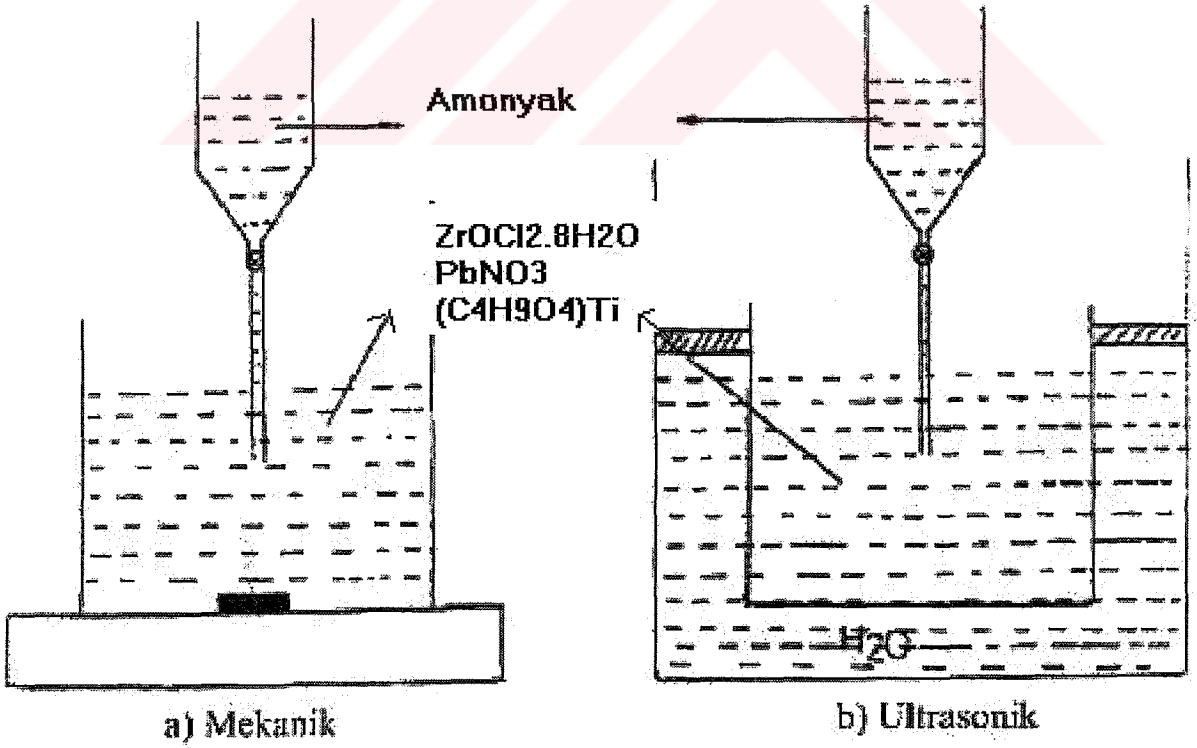
Tüm bu işlem adımları sırasında aynı işlemleri takip ederek 2 adet hazırlanan çözeltilerden biri 'İTERSONİK' marka 35 kHz'lik frekanslık, 200 W ısıtma gücüne sahip ultrasonik karıştırıcı, bir diğeri ise 'ARE' marka 250 devir/dakika hıza sahip, 800 W ısıtma gücüne sahip magnetik karıştırıcı kullanılarak, çözelti sürekli olarak 60°C sıcaklık sabit kalmak koşuluyla karıştırıldı.



Şekil 6.1 Ultrasonik karıştırma cihazının farklı açılardan görüntüsü



Şekil 6.2 Mekanik karıştırma cihazı



Şekil 6.3 Kurşun, zirkonyum, titanyum hidroksitleri çöktürmede kullanılan düzenekler (Yaylı, 2000)

Karıştırma işlemi sırasında, ultrasonik karıştırma cihazına 1000 cc su dolduruldu. Zamana bağlı olarak hem çözeltilerin sıcaklıkları, hem de ultrasonik karıştırma ile banyodaki sıcaklık değişimleri HACH marka termometre yardımıyla ölçüldü ve çözeltinin sıcaklığını sabit tutabilmek için cihaz sıcaklık ayarları düzenlendi. Bu hacimde suda meydana gelen sıcaklık artışının zamanla değişiminden ultrasonik banyodaki güç $Q = m.c.\Delta T$ formülünden yararlanılarak 35 kHz de $0,095 \text{ W/cm}^2$ olarak hesaplandı. (Buradaki m: madde miktarı, c: ısı kapasitesi, ΔT : sıcaklık farkıdır) (Karahan, 2001).

Kurşun nitrat (PbNO_3), tetra-n-bütil ortotitanat $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ti}]$ ve zirkonyum oksit klorür ($\text{ZrOCl}_2.8\text{H}_2\text{O}$) içeren çözelti içerisine amonyak çözeltisi ilave edilmesiyle birlikte pH 9-10 aralığında aşağıda verilen reaksiyonlarda görüldüğü gibi hidroksitler şeklinde çöktüler;



Birlikte çöktürme esnasında pH değeri 9-10 arasında tutulduğundan, Eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3’de ki Pb, Zr ve Ti hidroksitlerin oluşumu eş zamanlı olarak gerçekleşir (Xu vd.,2002).

Elde edilen her bir çözelti 6 saat süreyle dinlendirildikten sonra, ‘Schleicher & Schuell’ marka beyaz bant süzgeç kağıdı ve süzme trombu kullanılarak süzme işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemi takiben elde edilen çökelti, su ile seyreltilmiş 0,001 M’lık amonyak çözeltisi ile 8 ve alkol ile 2 defa yıkandı. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan çökelti süzme trombundan alınarak ‘Telstar Cryodos’ marka liyofilizatör ile $- 80^\circ \text{C}$ sıcaklıkta 24 saat süreyle dondurularak kurutuldu.



Şekil 6.4 Liyofilizatör dondurarak kurutma cihazı

6.2 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlere Uygulanan Testler

6.2.1 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Morfolojileri

Ultrasonik ve mekanik karıştırma işlemleri sonucu $Pb(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$ ve $TiO(OH)_2$ şeklinde çöken hidroksitler, 'JEOL JSM – 5410 LV' marka tarama elektron mikroskopunda farklı büyütme oranlarında görüntüler alındı ve iki farklı yöntemle ait olan görüntüler birbirleriyle karşılaştırıldı.

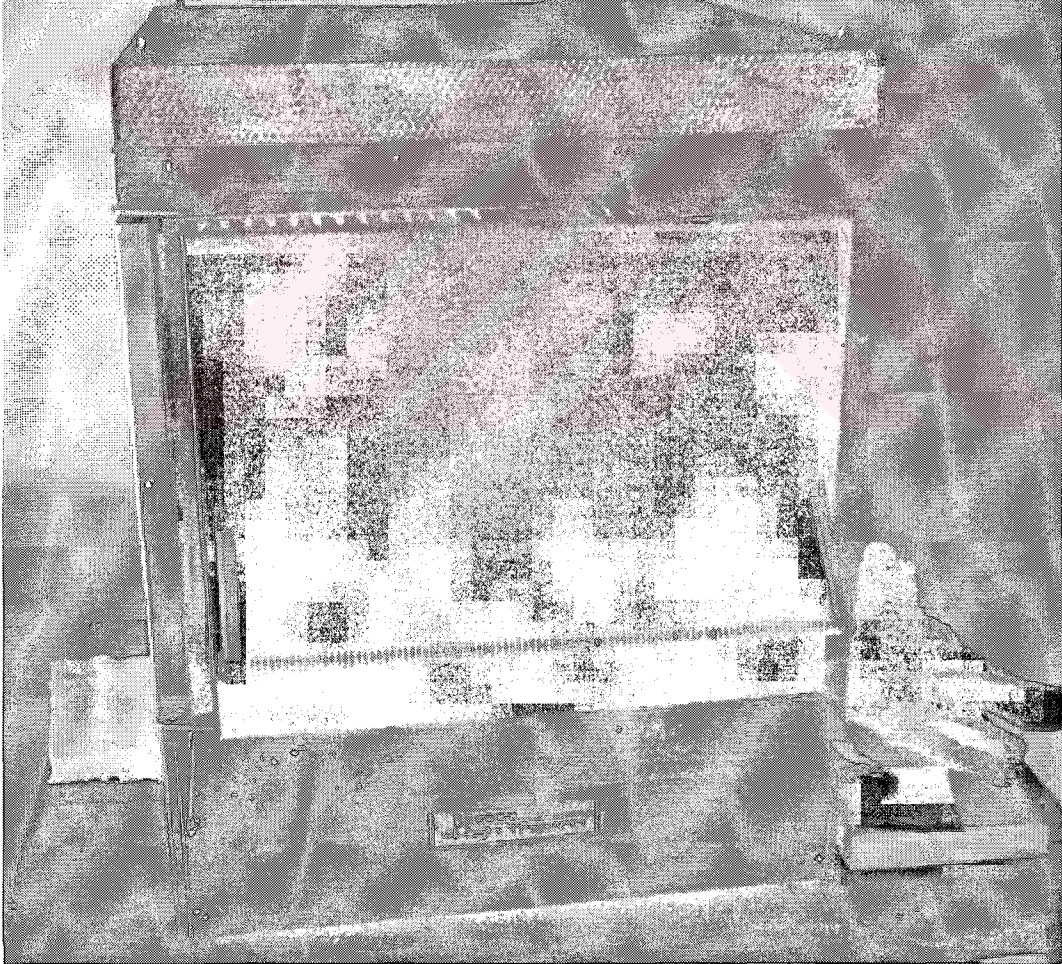
Bu karşılaştırma neticesinde, ultrasonik yöntemle karıştırılan Pb, Zr ve Ti hidroksit tozunun mekanik yöntem kullanılarak karıştırılan Pb, Zr ve Ti hidroksit tozuna göre daha belirgin tane oluşumu gösterdiği ve tanelerin birbirinden bağımsız şekilde oluştuğu görülmektedir. Mekanik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit tozlarının SEM fotoğraflarında ise, tanelerin birbirine yapışık bir halde kümелendiği görüldü (Şekil 7.1 7.2, 7.3, 7.4).

6.2.2 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Termal Bozunumları

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen Pb, Zr ve Ti hidroksit numunelerinin termal bozunumları, oda sıcaklığından 700 ° C'ye kadar hava atmosferinde 10 ° C/dakika ısıtma hızında 'Diamond TG / DTA' marka termal analizörü ile DTA (diferansiyel termal analiz) ve TG (termogravimetrik analiz) analizleri incelenmiş, artan sıcaklıkla beraber ağırlık kaybı eş zamanlı olarak kaydedilmiş ve böylece kaç farklı reaksiyon oluştuğu, oluşan reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir (Şekil 7.5 ve 7.6).

6.3 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Kalsinasyonu ve Uygulanan Testler

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen Pb, Zr ve Ti hidroksit tozları 650 ° C sıcaklıkta 'Linn High Therm' marka elektrik dirençli fırında 1 saat süreyle kalsine edildi.



Şekil 6.5 Elektrik dirençli fırın

6.3.1 Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının X-Işını Kırınım Analizleri

Pb, Zr ve Ti hidroksit tozlarının 650 ° C sıcaklıkta kalsine edilmesi neticesinde elde edilen Kurşun-zirkonat-titanat tozu X-ışını kırınımı incelemeleri 'Bruker AXS' marka X-ışını difraktometresinde yapıldı.

Elde edilen sonuçlar PZT'nin standart tetragonal ASTM kartındaki verilerle karşılaştırıldığında elde edilen tozun, tek fazlı tetragonal yapıda $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ bileşimine sahip kurşun-zirkonat-titanat tozu olduğu belirlenmiş ve deney verilerinden elde edilen X-ışını kırınım analiz sonuçları ile literatürdeki uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.7, 7.8 ve 7.9).

6.3.2 Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının Morfolojileri

Pb, Zr ve Ti hidroksit tozlarının 650 ° C sıcaklıkta kalsine edilmesi neticesinde elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının morfolojik incelemeleri 'JEOL JSM – 5410 LV' marka tarama elektron mikroskopunda farklı büyütme ölçeklerinde incelendi ve iki farklı yöntemle elde edilen görüntüler birbirleriyle karşılaştırıldı.

Bu karşılaştırma neticesinde, hidroksit tozlarının morfolojilerine benzer bir şekilde ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının mekanik yöntem kullanılarak elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına göre tanelerin daha belirgin olduğu ve birbirlerinden ayrı ayrı olduğu tespit edildi. Her iki yöntemde de gözenekli oluşum gözlemlendi (Şekil 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18 ve 7.19).

Pb, Zr ve Ti hidroksit tozlarının 650 ° C sıcaklıkta kalsine edilmesi neticesinde elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının analizleri JSM-5410 LV SEM cihazına bağlı EDX analiz ünitesinde EDS donatımı ile mikroyapıda noktasal analizleri yapıldı (Çizelge 7.1 ve 7.2).

7. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELERİ

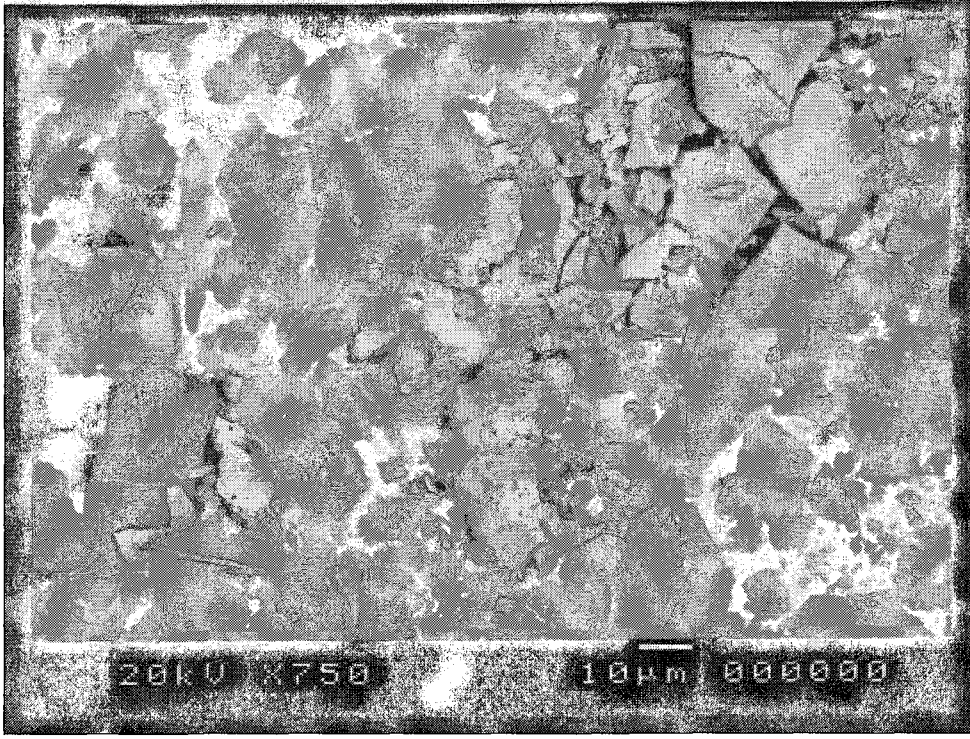
7.1 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Morfolojileri

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit tozlarının SEM fotoğrafları Şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.6'da görülmektedir. İki yöntem arasında tozların yapısında ve boyutlarında bazı farklılıklar olduğu tespit edildi. Bu durum karıştırma yönteminin tozların morfolojisi ve boyutları üzerine etki ettiğini göstermektedir.

Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit tozlarının SEM fotoğraflarından, tane oluşumunun daha belirgin olduğu ve tanelerin birbirlerinden ayrı ayrı olduğu gözlemlenmiştir.

Mekanik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit tozlarının SEM fotoğraflarında ise, tanelerin kümelenmiş şekilde üst üste toplanmış halde olduğu görülmüştür.

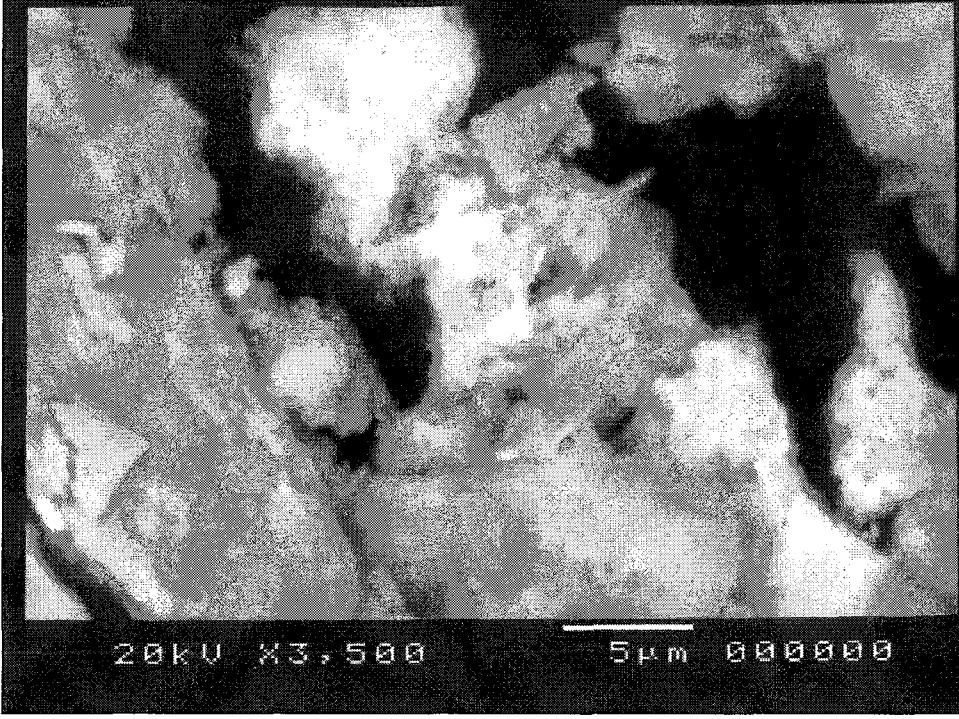




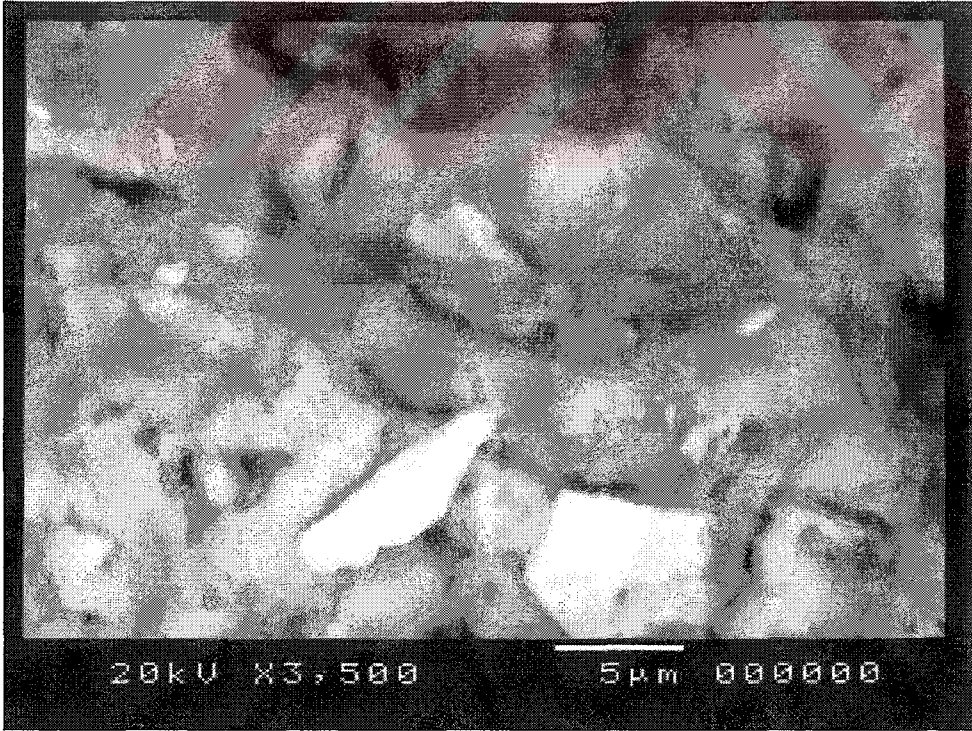
Şekil 7.1 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.2 Mekanik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.3 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 3500 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



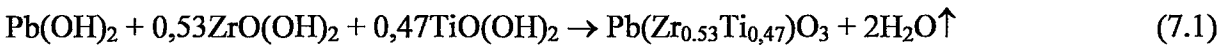
Şekil 7.4 Mekanik karıştırma ile elde edilen Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin 3500 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı

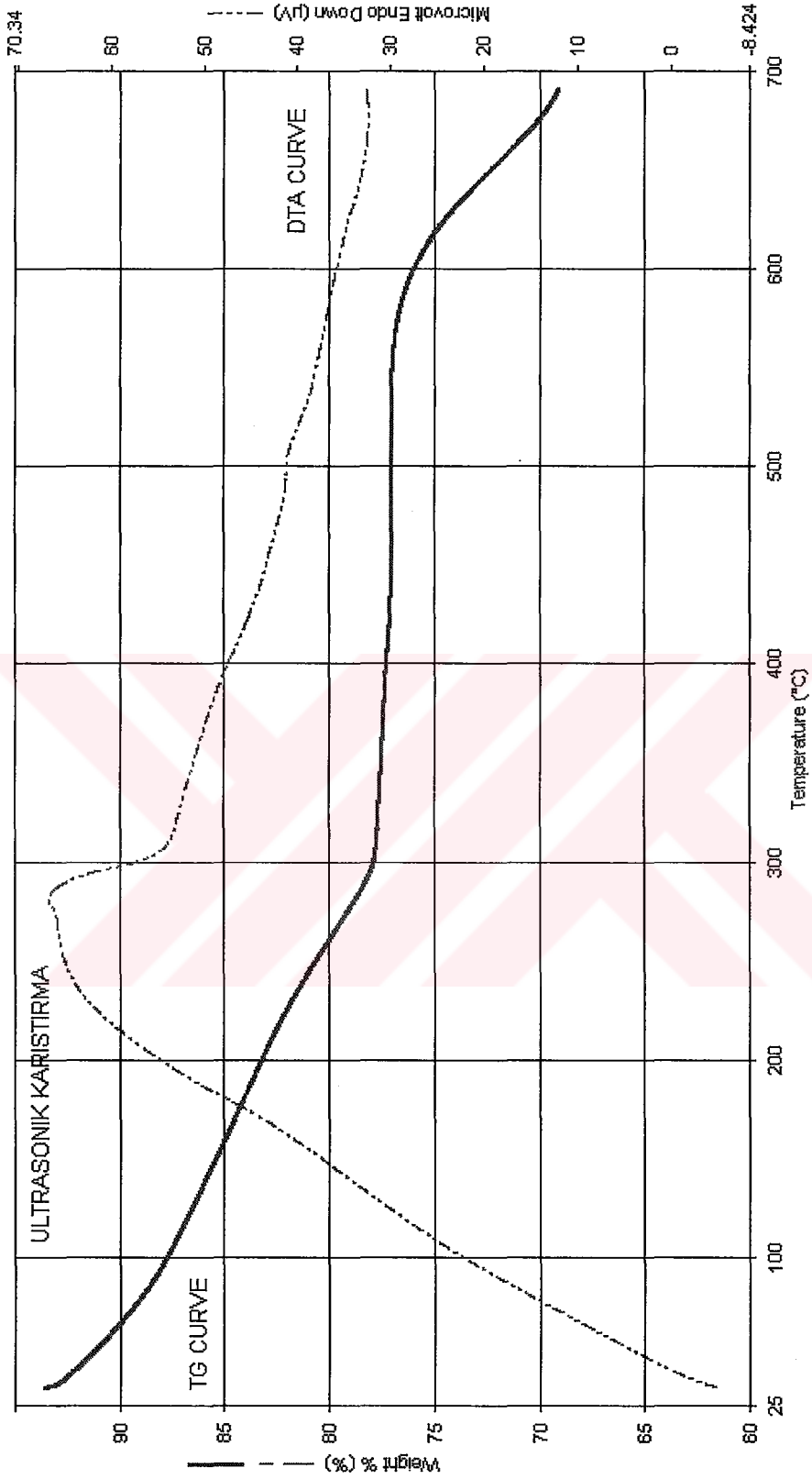
7.2 Kurşun, Zirkonyum ve Titanyum Hidroksitlerin Termal Bozunumları

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin hava atmosferinde elde edilen diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile termal bozunmalarına ait termogravimetrik analiz eğrileri (TG) Şekil 7.5 ile Şekil 7.6'da verilmiştir..

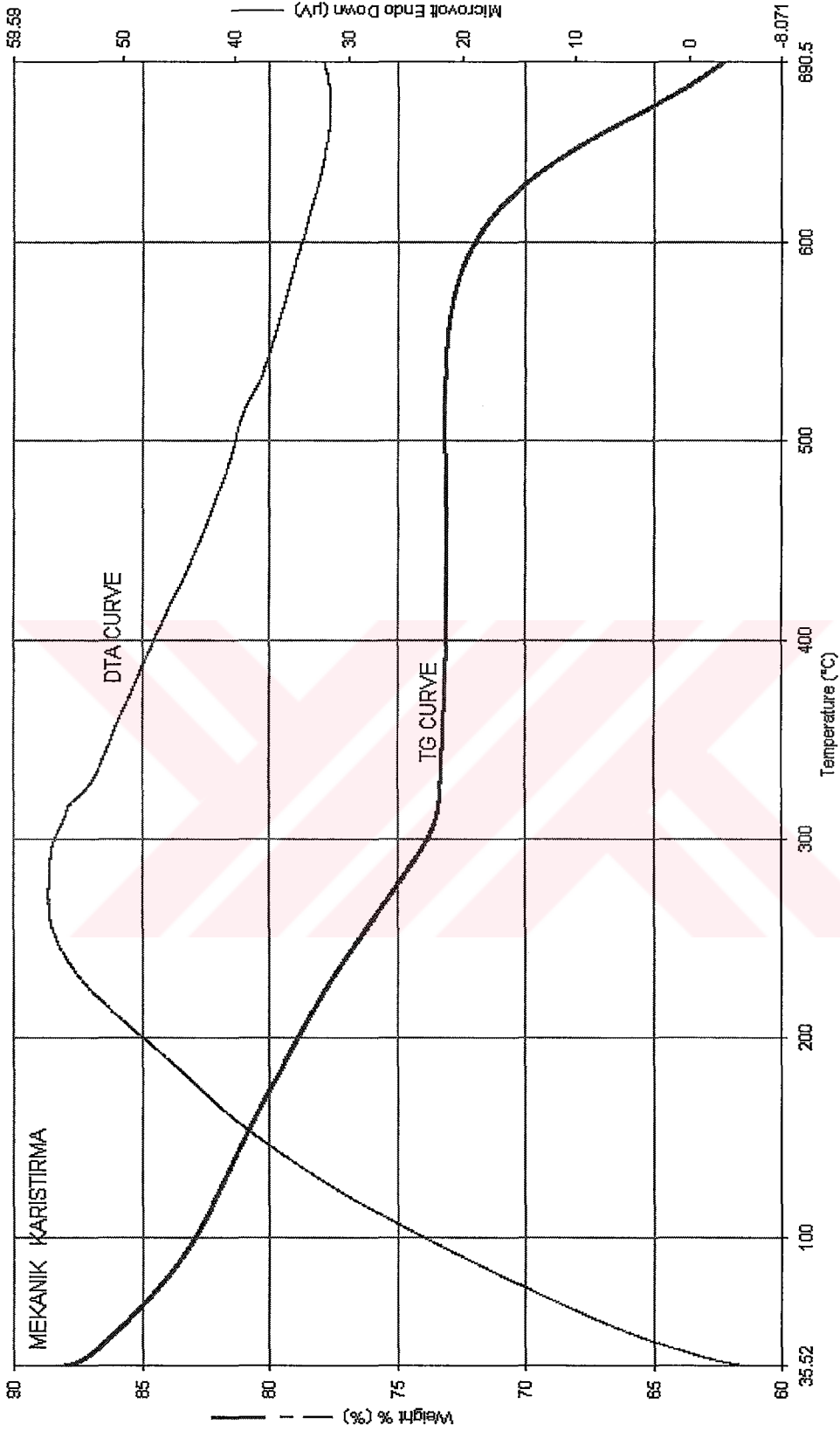
DTA eğrilerinden ultrasonik ve mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin bozunma eğrilerinin benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu da hidroksitlerin aynı bozunma reaksiyon kademelerine sahip olduklarını göstermektedir. Ancak ultrasonik numunenin bozunma reaksiyonlarının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları mekaniğe göre 15 °C kadar daha düşüktür. Yapılan stokiometrik ve termogravimetrik hesaplamalar çökeltinin kristal olmayan durumdaki kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit karışımı olduğunu göstermektedir. PZT faz kütle kayıpları TG eğrisinde görülmektedir. Ultrasonikte 300 ve 620 °C'de, mekanikte ise 315 ve 635 °C'lerde büyük kütle kayıpları görülmektedir. Ultrasonik yöntemde 55 °C civarında başlayan kütle kaybı 100 °C'ye gelindiğinde %12,5 civarında iken mekanik yöntemde bu değer yaklaşık olarak %17,5'dir. 300 °C'ye gelindiğinde ultrasonik yöntemde ağırlık kaybı %22,5 iken mekanik yöntemde bu değer 315 °C'de %26,5 olduğu görülmüştür. Ultrasonik yöntemde 500 °C'ye gelindiğinde toplam ağırlık kaybının %22,7, mekanik yöntemde ise 515 °C'ye gelindiğinde toplam ağırlık kaybı %26,5 olmuştur. Bu sıcaklıklara gelindiğinde su kaybı ve Pb, Zr ve Ti hidroksitlerin bozunma reaksiyonları sonlanmıştır. 560 °C'den sonra meydana gelen küçük kütle kaybı ise, ortamdan kaybolan PbO kaybını ifade eder.

1: 0,47: 0,53 oranında oluşan kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitleri ayrı ayrı bozunurlar ve ısıtıldıkları zaman Eşitlik 7.1'de görüldüğü gibi PZT tozlarını oluştururlar.





Şekil 7.5 Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA ve TG eğrileri



Şekil 7.6 Mekanik yöntemle elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA ve TG eğrileri

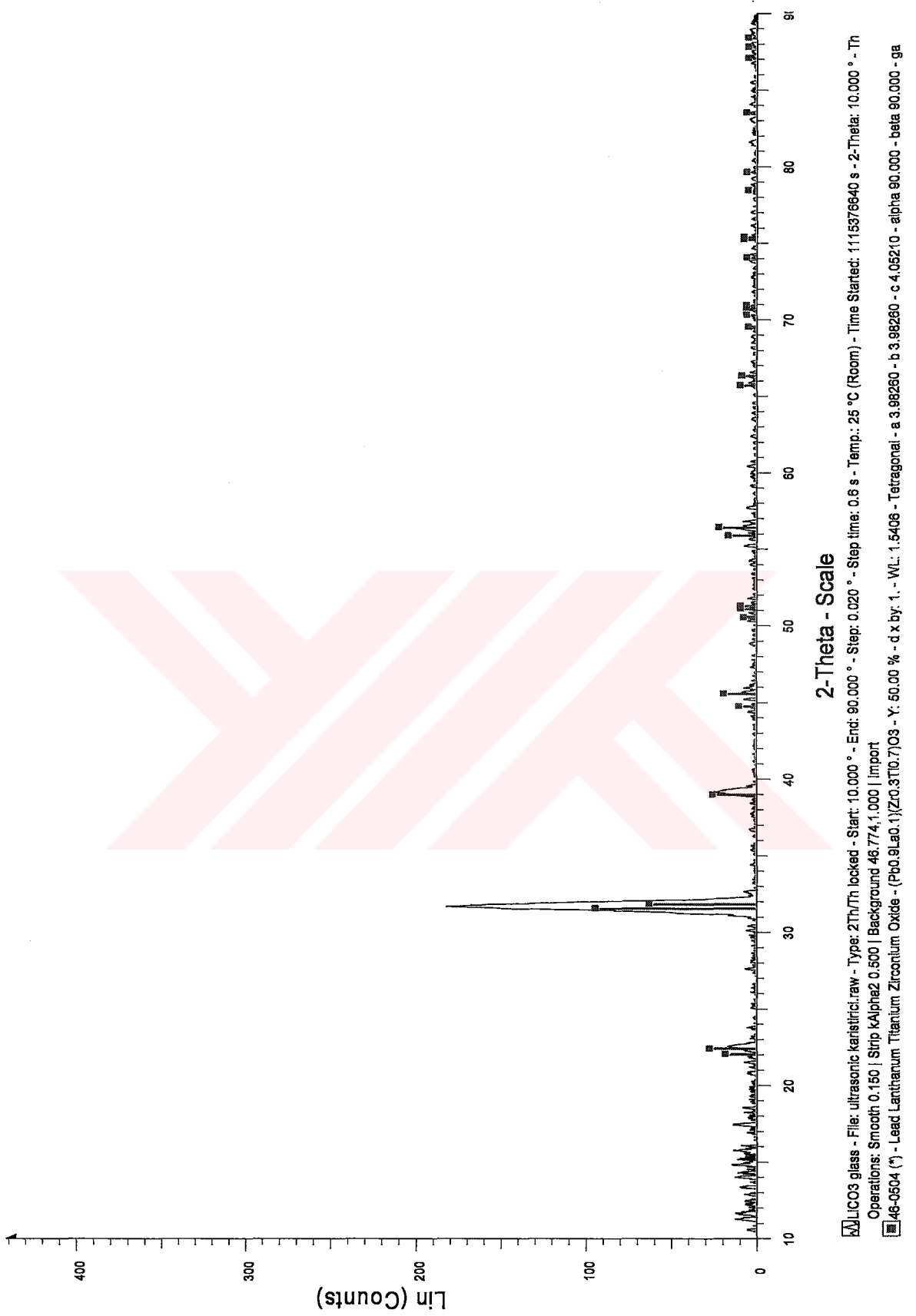
7.3 Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının X-Işını Kırınım Analiz Sonuçları

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin 650°C’de 1 saat kalsinasyonu ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının X-ışını analizleri sonucunda elde edilen pikler Şekil 7.7 ve 7.8’de , pikleri tayin edebilmek için gerekli olan veriler Şekil 7.9’da verilmiştir.

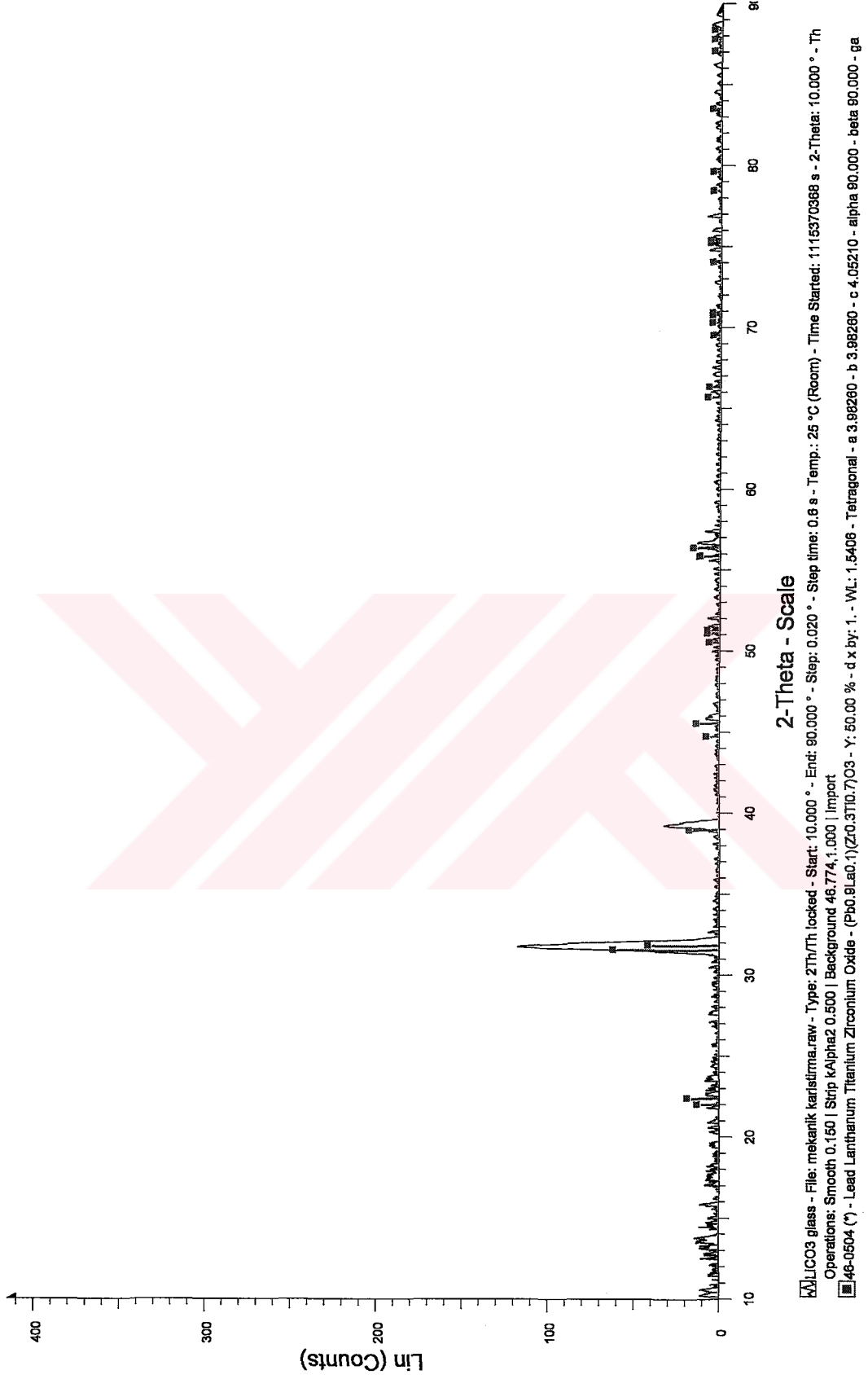
Yapılan incelemeler sonunda elde edilen bileşiğin tek fazlı tetragonal yapıda prerovskit $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ bileşimine sahip kurşun-zirkonat-titanat olduğu belirlendi. Deneyler sonucu elde edilen değerlerin literatürdeki değerlerle uyumluluk gösterdiği görülmüştür.

Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının X-ışınımı kırınım paternlerindeki pik genişlikleri, mekanik yöntemle elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının X-ışınımı kırınım paternlerindeki pik genişliklerinden daha fazladır.

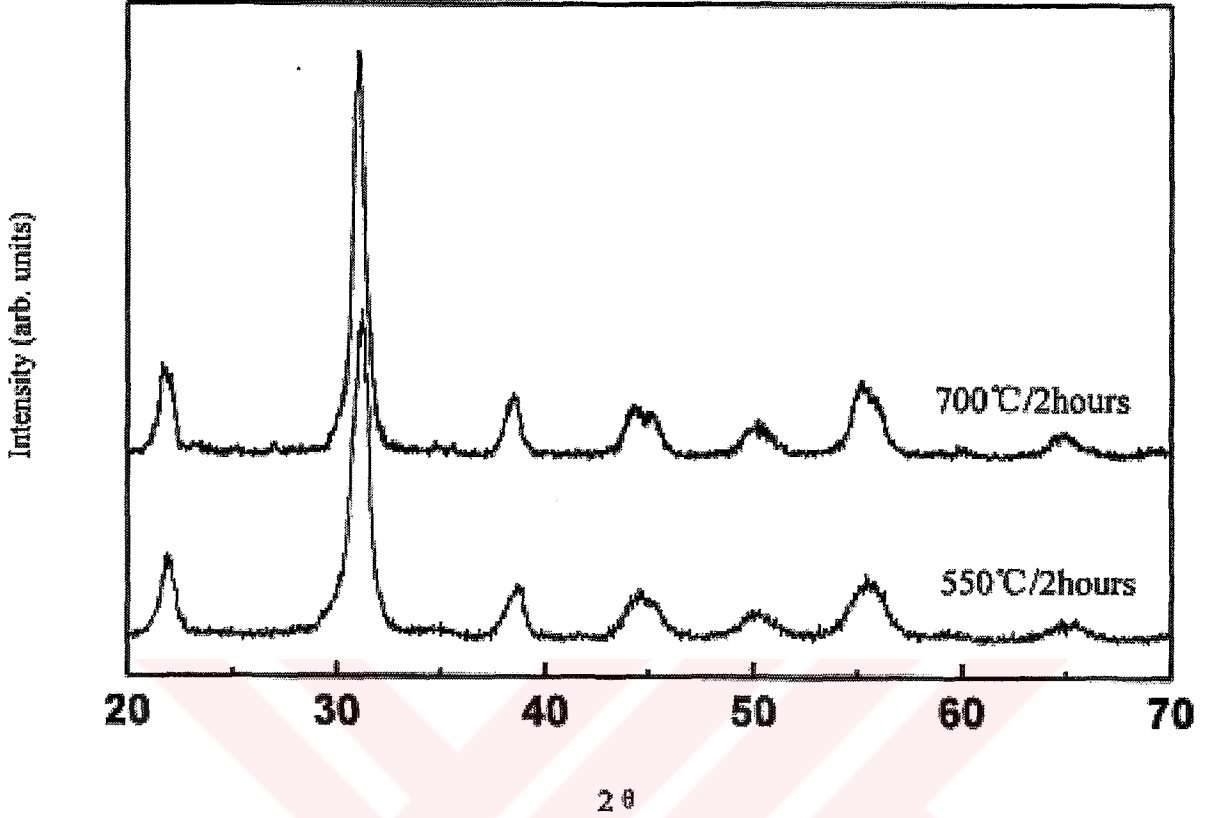




Şekil 7.7 Ultrasonik yöntemle üretilen kurşun-zirkonat-titanatın X-ışını kırınım diyagramı



Şekil 7.8 Mekanik yöntemle üretilen kurşun-zirkonat-titanatın X-ışını kırınım diyagramı



Şekil 7.9 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen PZT tozlarının X-ışını kırınım diyagramı (Xu vd., 2003).

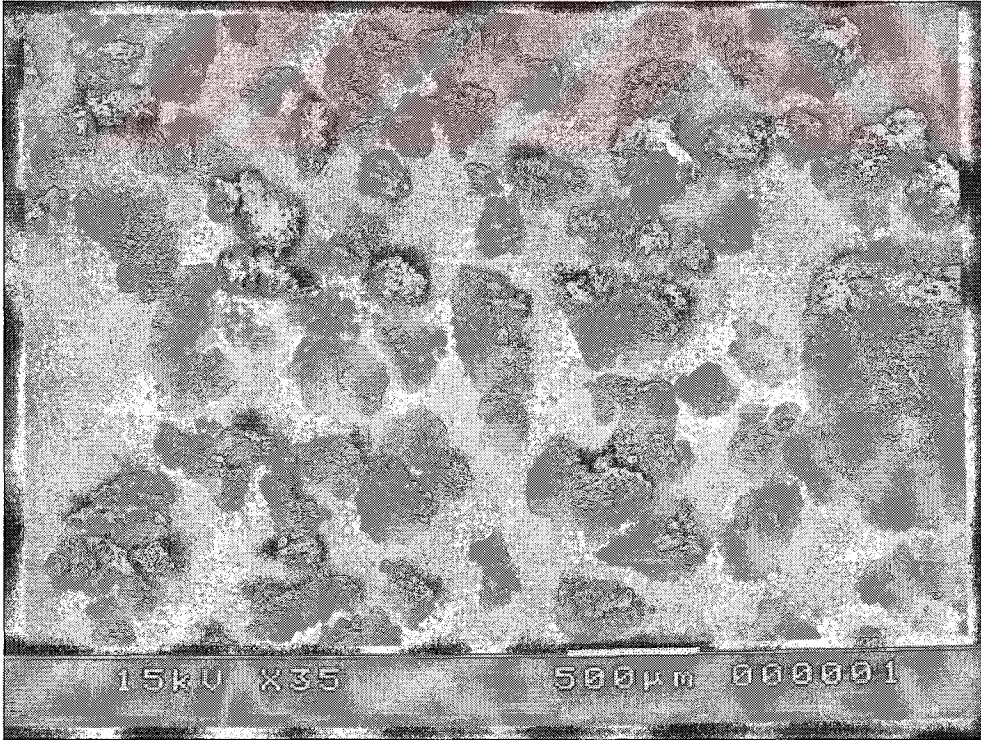
7.4 Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının Morfolojileri

Kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerin 650 °C'de 1 saat süreyle kalsinasyonu ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının SEM mikrografları sırasıyla Şekil 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18 ve 7.19'da verilmiştir. Ultrasonik karıştırmanın kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksitlerde oluşturduğu etkiyi kurşun-zirkonat-titanat tozlarının oluşumunda da gösterdiği görülmektedir.

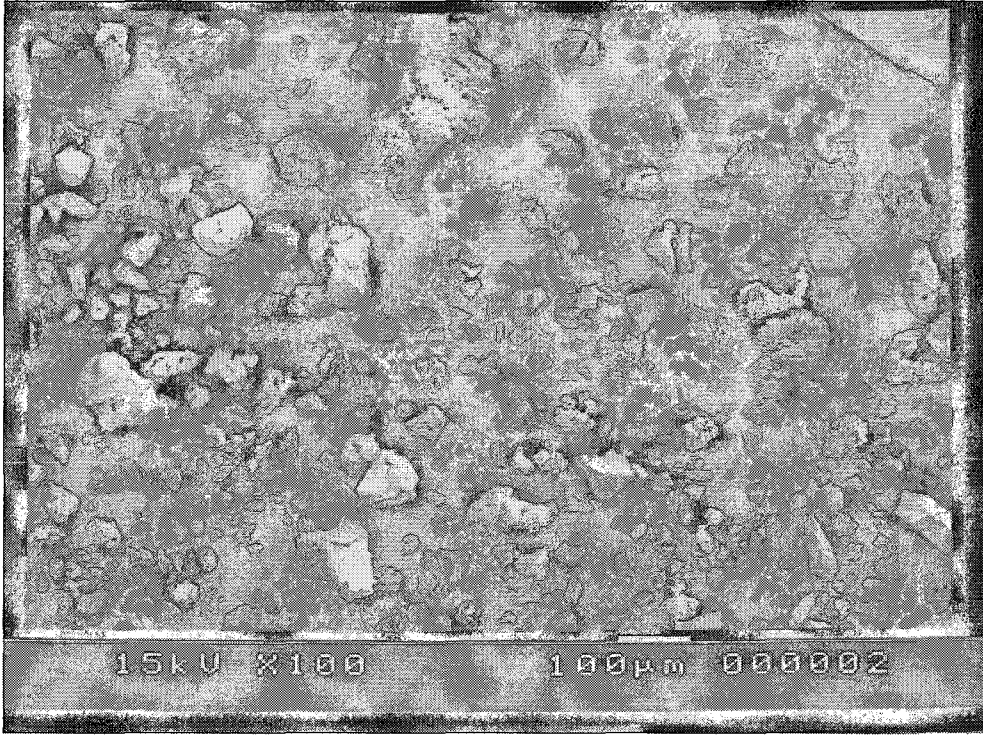
SEM fotoğraflarına bakıldığında her iki yöntemde de tane boyutunun bir miktar küçülme gösterdiği tespit edilmiştir. Ultrasonik yöntemle üretilen tozların mekanik yöntemle elde edilenlere göre daha aglomere olduğu ve daha ince taneli oldukları SEM ile yapılan incelemelerle belirlenmiştir. Ultrasonik yöntemde tozlar birbirinden ayrı bir yapıda oluşmuşken, mekanik yöntemle elde edilen tozlar ise birbirinin üzerine kümelenmiş durumdadırlar.



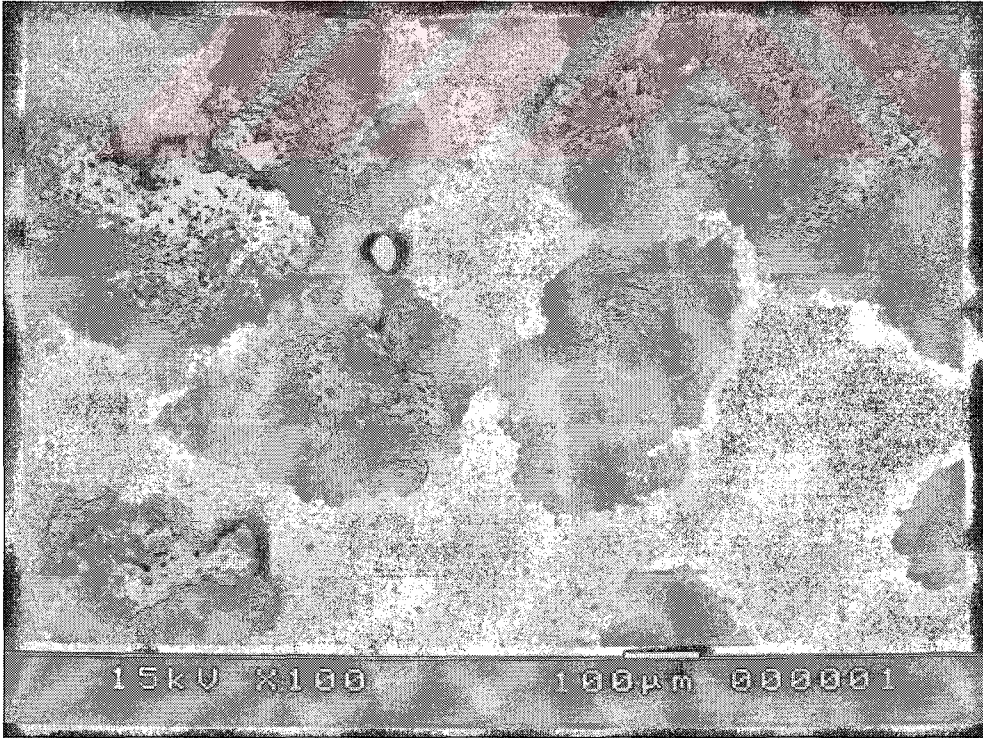
Şekil 7.10 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 35 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



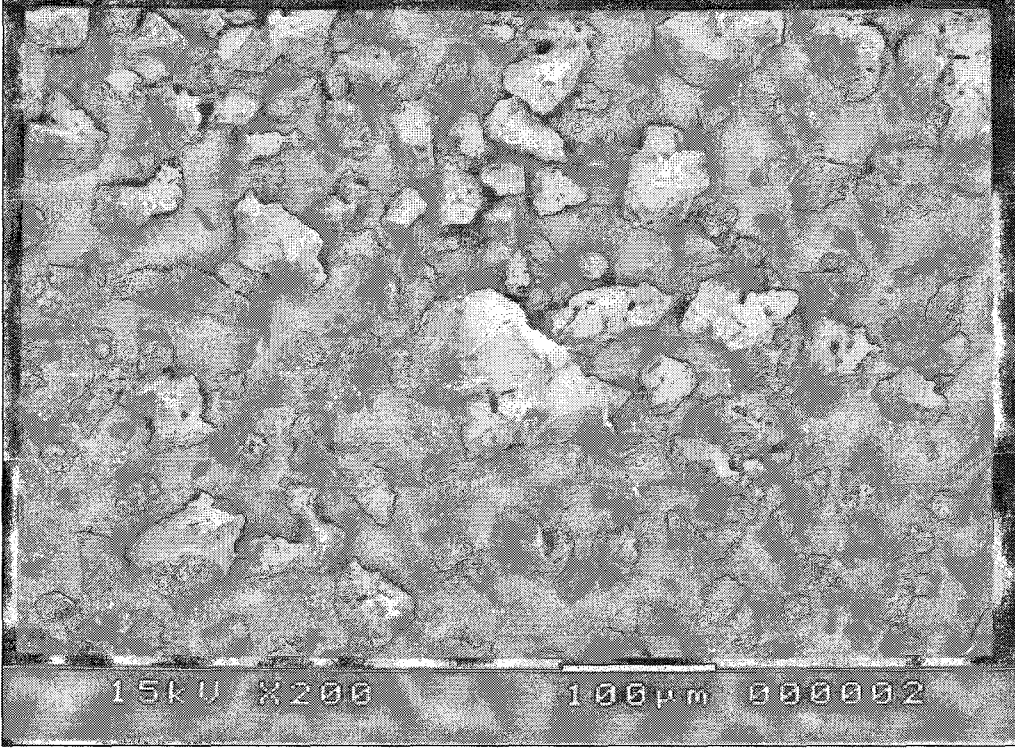
Şekil 7.11 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 35 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



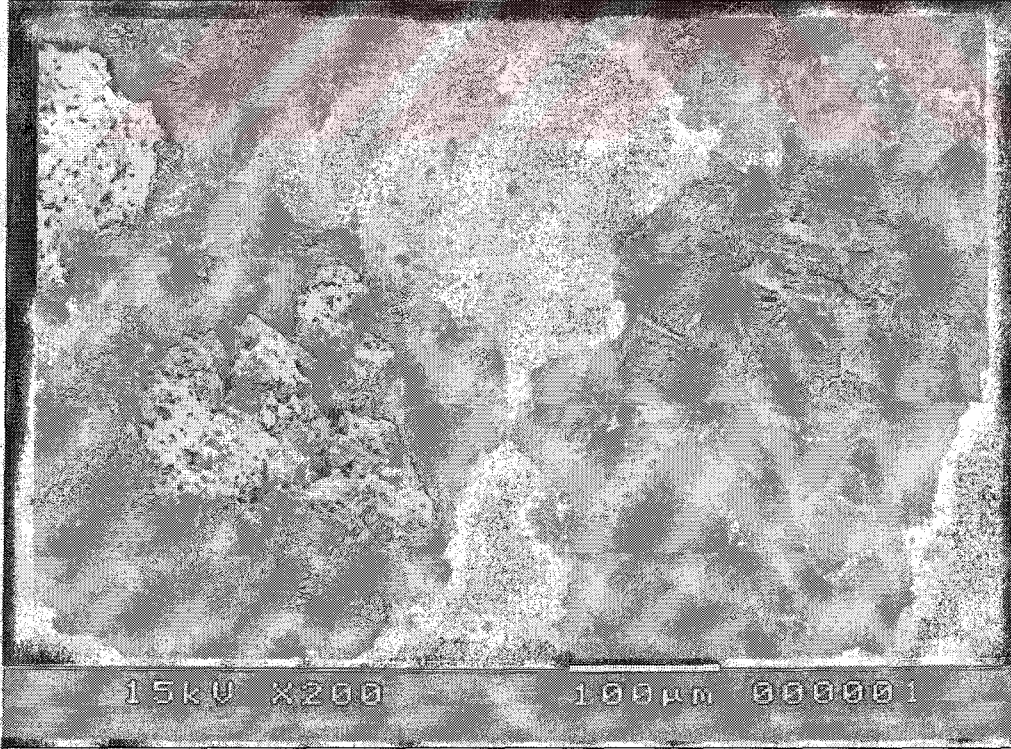
Şekil 7.12 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 100 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.13 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 100 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



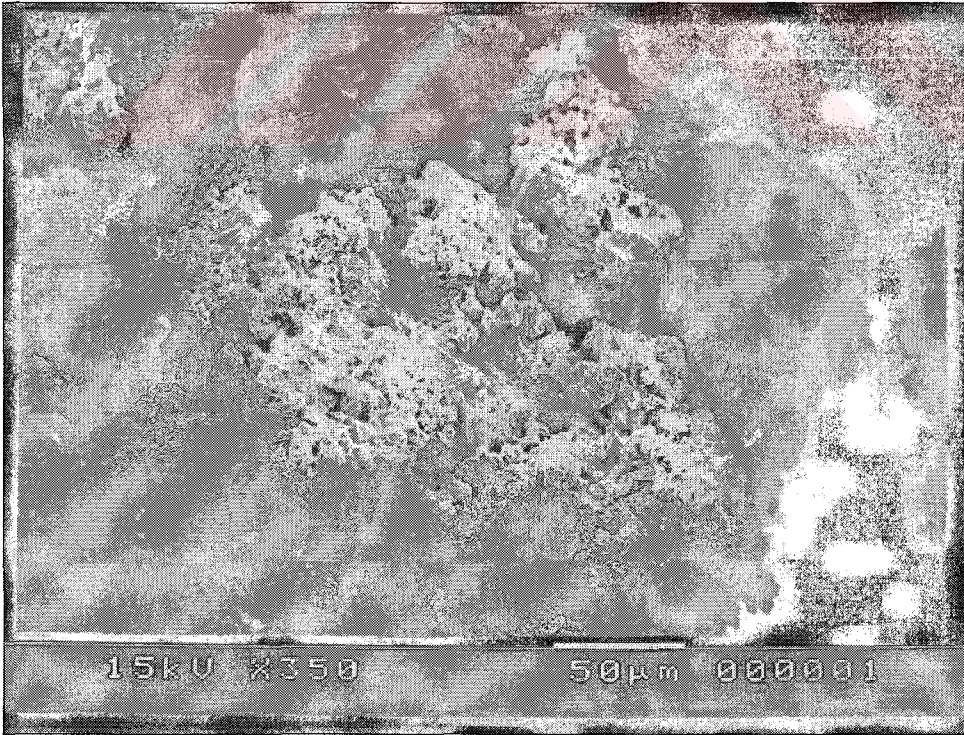
Şekil 7.14 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 200 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



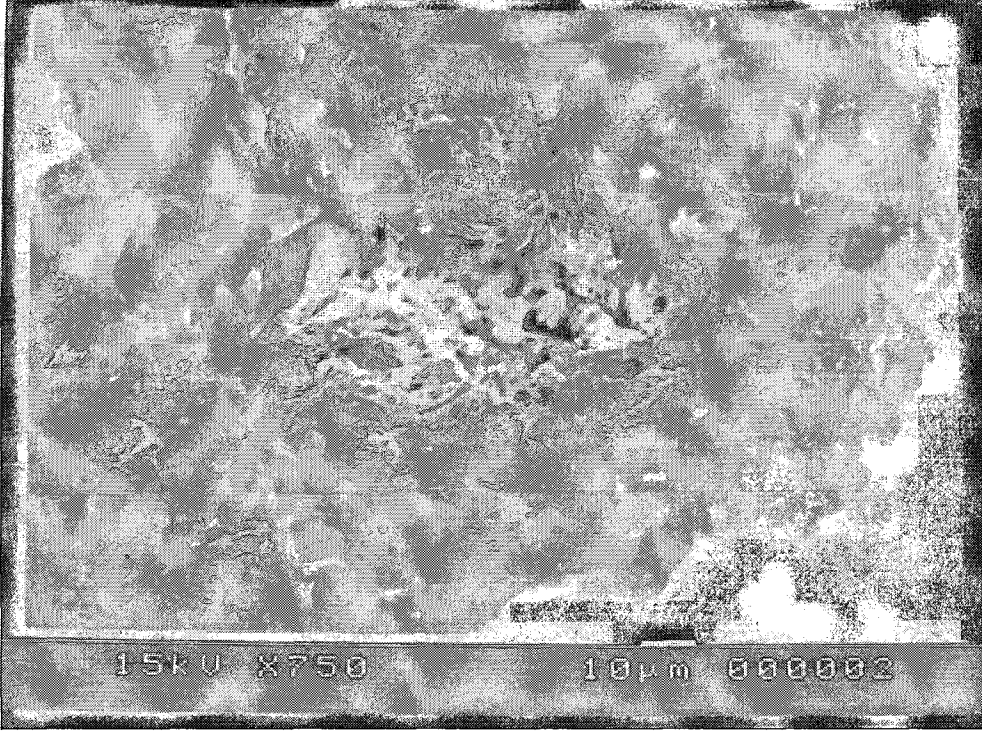
Şekil 7.15 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 200 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



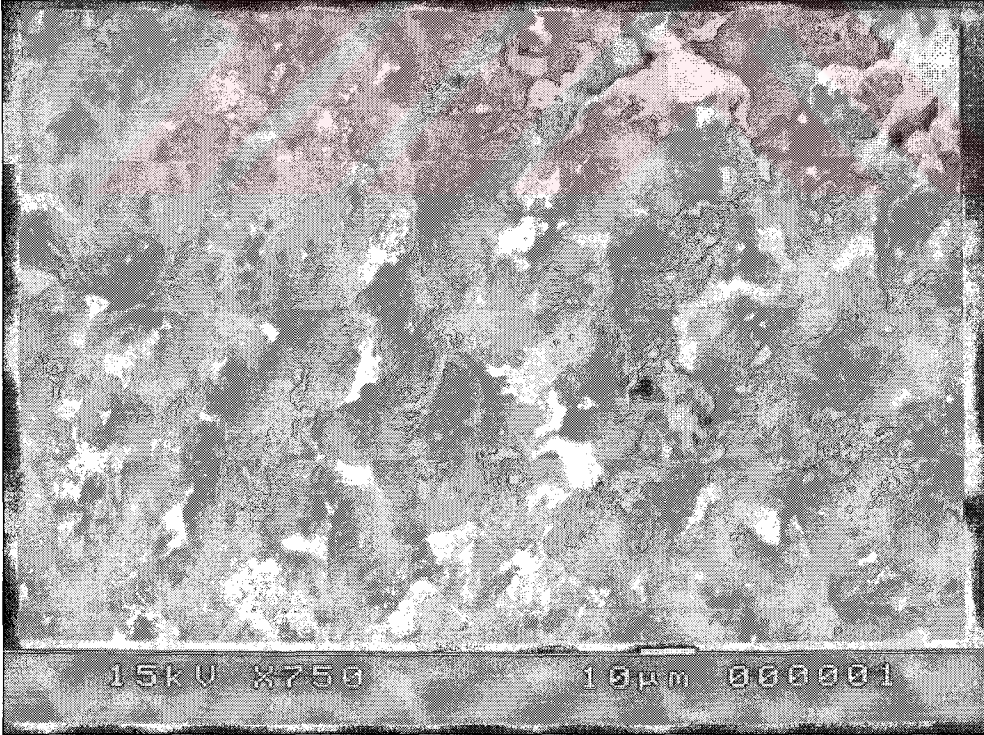
Şekil 7.16 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 350 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.17 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 350 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.18 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Şekil 7.19 Mekanik karıştırma ile elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait 750 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı

7.5 Kalsine Edilmiş Kurşun-Zirkonat-Titanat Tozlarının EDX Analizleri

Pb, Zr ve Ti hidroksit tozlarının 650 ° C sıcaklıkta kalsine edilmesi neticesinde elde edilen Kurşun-zirkonat-titanat tozlarının, JSM-5410 LV SEM cihazına bağlı EDX analiz ünitesinde EDS donatımı ile mikroyapıda noktasal olarak yapılan EDX analizleri Çizelge 7.1 ve 7.2 ‘de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Ultrasonik karıştırma ile elde edilen kalsine edilmiş kurşun-zirkonat-titanat tozlarının EDX analizleri

Element	Ağırlık %
O	4.917 wt.%
Ti	7.178 wt.%
Zr	9.397 wt.%
Pb	78.508 wt.%
100 wt %Toplam	

Çizelge 7.2 Mekanik karıştırma ile elde edilen kalsine edilmiş kurşun-zirkonat-titanat tozlarının EDX analizleri

Element	% Ağırlık
O	4.581 wt.%
Ti	8.815 wt.%
Zr	7.522 wt.%
Pb	79.083 wt.%
100 wt %Toplam	

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

0,026M zirkonyum oksit klorür, 0,005M kurşun nitrat damıtılmış su içerisinde, 0,23M tetra-n-bütil ortotitanat ise etilen glikol monometileter içerisinde çözündürülmüştür. İki çözelti birbirleriyle karıştırılıp, amonyak ilavesi ile çöktürülmüştür. Çökeltilerin kurutulması ile elde edilen kurşun zirkonyum ve titanyum hidroksitler 650 °C'de kalsine edilerek kurşun-zirkonat-titanat tozu elde edilmiştir. Bu işlemler ultrasonik ve mekanik olmak üzere iki farklı yöntem uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

8.1 Sonuçlar

- 1) Birlikte çöktürme yöntemi geleneksel katı-hal reaksiyonuna göre çok düşük reaksiyon sıcaklığında ve daha kısa reaksiyon zamanında PZT tozu sentezlenmesine olanak sağlamaktadır.
- 2) Ultrasonik ve mekanik yöntemle hazırlanan iki ayrı kurşun, zirkonyum ve titanyum hidroksit toz numuneleri karşılaştırıldığında ultrasonik yöntemle elde edilen hidroksitlerin bozunma reaksiyonlarının tüm kademelerde mekanik yöntemle elde edilenlere göre 15 °C kadar daha erken başlayıp bittiği belirlenmiştir. Bu durum ultrason dalgalarının kimyasal proseslere etkisiyle açıklanabilir.
- 3) Her iki yöntemle elde edilen tozların SEM mikrograflarına bakıldığında kalsinasyon sonrasında tane boyutlarında küçülme olduğu tespit edilmiştir.
- 4) Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozlarının daha küçük tane yapısında oldukları SEM mikrografları üzerinde yapılan incelemelerle belirlenmiştir. Bu durum bozunma reaksiyonlarındaki sıcaklık farkının bir sonucu olabilir.
- 5) Kurşun zirkonyum titanyum hidroksit tozları ve kalsinasyon sonrası oluşan kurşun-zirkonat-titanat tozlarına ait SEM mikrografları karşılaştırıldığında her iki oluşumda da ultrasonik yöntemle elde edilen tozların daha belirgin tane yapısında oldukları ve tozların birbirlerinden ayrı ayrı oluştuğu belirlenmiştir. Mekanik yöntemle elde edilen tozların ise birbirlerinin üzerine kümelenmiş bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir.
- 6) Ultrasonik yöntemle elde edilen kurşun-zirkonat-titanat tozunun birbirine yapışık toz tanecik kümeleri şeklinde olmaması, bu tozların akıcılık özelliklerinin daha iyi olduğu sonucunu doğurmuştur.

8.2 Öneriler

Geleneksel yöntemdeki kırma, öğütme, eleme gibi ön işlemler hem teknolojik hem de ekonomik açıdan olumsuzluklar getirmektedir. Birlikte çöktürme yönteminin uygulanması geleneksel yöntemdeki proses adımlarının ortadan kaldırılmasını sağlamış, bunun neticesinde de proses ekonomik ve teknolojik açıdan kolaylaştırılmıştır.

Elde edilen kurşun- zirkonat- titanat toz numuneleri sinterleme işlemine tabi tutularak sonuç ürününün özelliklerinin nasıl etkilendiğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Ultrasonik karıştırma ile çöktürme yöntemi farklı frekanslarda uygulanarak kurşun zirkonyum titanyum hidroksit tozları ve kalsinasyon sonrası oluşan kurşun-zirkonat-titanat tozlarında meydana gelen özellik değişimleri ayrıca incelenmelidir.



KAYNAKLAR

- Askeland, D.R., (1984), "The Science and Engineering of Materials", SI Edition: 604, 605, 607
- Brankovic, Z., Brankovic, G., Jovalekic, C., Maniette, Y., Cilense, M., Varela, J.A., (2002), "Mechanochemical Synthesis of PZT Powders", Materials Science and Engineering, A345: 243-248
- Candan, Ş., (2002), "Çelik Yüzeylerin Silikon Temelli RF Plazma Filmler ile Kaplanması", Mühendis ve Makine, 512
- Caruso, R., Sanctis, O., Frattini, A., Steren, C., Gil, R., (1999), "Synthesis of Precursors for Chemical Solution Deposition of PZT Thin Films", Surface and Coatings Technology, 122: 44-50
- Chaisan, W., Ananta, S., Tunkasiri, T., (2004), "Synthesis of Barium Titanate-Lead Zirconate Solid Solutions by a Modified Mixed-Oxide Synthetic Route", Current Applied Physics, 4: 182-185
- Deng, Y., Liu, L., Cheng, Y., Nan C., Zhao S., (2002), "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanocrystalline PZT Powders", Materials Letters, 57: 1675-1678
- Duran, P., Moure, C., (1986), "Piezoelectric Ceramics", Materials Chemistry and Physics, 192-211
- Euphrasie, S., Minaud, S.M., Pernod, P., (2003), "Lead Zirconate Titanate (PZT) Films Deposited by a Hydrothermal Method", Solid State Sciences, 5: 1499-1504
- Gaffed, E., Michel, D., Mazerolles, L., Berthet, P., (1997), "Effect of High Energy Ball-Milling on Ceramic Oxides", Materials Science Forum, Volume 235-238, Part 1: 103-108
- Galassi, C., Roncart, E., Capıanı, Ç., (2000), "Influence of Processing Parameters on the Properties of PZT Materials", Piezoelectrics Materials:Advences in Science, Tecnology and Applications:75-86
- Guo, D., Cai, K., Li, L., Gui, Z., (2003), "Application of Gelcasting to The Fabrication Piezoelectric Ceramic Parts", Journal of European Ceramic Society, 23:1131-1137
- Günay, V., (1998), "Cam Yüzeylerin Sol-Jel Yöntemiyle Kaplanması", 13. Cam Problemleri Sempozyumu, 132-139, İstanbul
- Huang, O., Bandyopadhyay, A., Bose, S., (2005), "Influence of Processing Parameters on PZT Thick Films", Materials Sciences and Engineering B, 116: 19
- Karahan, T., (2003), "Ultrason Dalgalarının Metalurjik Proseslerin Kinetiğine Etkisi", Metal Dünyası, 117: 65-72
- Karahan, T., (2004), "Piezoelektrik Malzemeler ", Havacılıkta İleri Teknolojiler ve Uygulamaları Sempozyumu, Hava Harp Okulu Komutanlığı, Yeşilyurt, İstanbul
- Karakaya, K., (1998), "Sr Katkılı Kurşun Zirkonat Titanat Tipi Piezoseramiklerin X Işınları Difraksiyonu ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 1, 2, 6, 9, 10, 11, 12, 19, 21

- Kızıllırmak, V., (2000), "Baryum Titanat Yarı iletken Seramikleri", Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, 88, 90, 93, 99, 100
- Kong, L.B., Zhu, W., Tan, O.K., (2000), "Preparation and Characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics from High-Energy Ball Milling Powders", *Materials Letters*, Volume 42, Issue 4: 232-238
- Lach, M., Platte, M., Ries, A., (1996), "Piezoelectric Materials for Ultrasonic Probes", *NDT net*, Vol.1, No.09: 1-9
- Lee, B.W., (2003), "Synthesis And Characterization of Compositionally Modified PZT by Wet Chemical Preparation From Aqueous Solution", *Journal of European Ceramic Society*, 1-5
- Liu, D., Zhang, H., Cai, W., Wu, X., Zhao, L., (1997), "Synthesis of PZT Nanocrystalline Powder by a Modified Sol-Gel Process Using Zirconium Oxynitrate as Zirconium Source", *Materials Chemistry and Physics*, 51: 186-189
- Moon, J., Suvaci, E., Morrone, A., Costantino, A.S., Adair, H.J., (2003), "Formation Mechanism and Morphological Changes During the Hydrothermal Synthesis of BaTiO_3 Particles From a Chemically Modified, Amorphous Titanium (hydrous) Oxide Precursor", *Journal of European Ceramic Society*, 23:2153-2161
- Mutlu, M., Koçum, C., Rad, A.Y., (1997), "Kütle Değişim Esaslı Piezoelektrik-İmmünosensör Tasarımı ve İmalatı", *Türkiye Bilimsel Teknik Araştırma Kurumu Temel Bilimler Araştırma Grubu*, Proje no:TBAG-1534, Ankara, 10, 14, 16
- Noheda, B., Gonzalo, J.A., Guo, R., Prak, S.E., Cross, L.E., Cox, D.E., Shirane, G., (2000), "The Monoclinic Phase in PZT: New Light on Morphotropic Phase Boundaries", *Fundamental Physics of Ferroelectrics*, AIP Conference Proceedings, 535:304-313
- Onaran, K., (1997), "Malzeme Bilimi", *Bilim Teknik Yayınevi*, İTÜ, İstanbul, 100
- Özkan, O., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S., (1984), "Piezoelektrik Seramiklerin İmalat Teknolojilerinin Geliştirilmesi", *TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü*, Malzeme Araştırma Bölümü, Proje No:03 1602 7903, 1, 4, 5, 40, 43, 44, 48
- Peters, D., (1999), Dietmar.pieter@chemie.uni-rostock.de
- Pintilie, L., Boerasu, I., Gomes, M.J.M., Pereira, M., (2004), "Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_3$ Thin Films Deposited by Sol-Gel", *Thin Solid Films*, 458: 114-120
- Potdar, H.S., Deshpande, S.B., Date, S.K., (1999), "Chemical Coprecipitation of Mixed (Ba+Ti) Oxalates Precursor Leading to BaTiO_3 Powders", *Materials Chemistry and Physics*, 58: 121
- Pradhan, S.D., Sathaye, S.D., Patil, K.R., Mitra, A., (2001), "Low Temperature Synthesis of Stoichiometric Lead Zirconate by Coprecipitation in Non- Aqueous Solution", *Materials Letters*, 48:351-355
- Rodriguez-Paez, J.E., Caballero, A.C., Villegas, M., Moure, C., Duran, P., Fernandez, J.F., (2001), "Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles", *Journal of European Ceramic Society*, 21: 925-930
- Song, C., Thomas, H.H., (1994), "Ultrasonic Sol/Jel Processing of Aluminoborosilicate Glass and its Composite with Carbon Fiber Reinforcement", *Journal of American Society*, 77:155-

- Şulan, Ö., (1996), “ZnO-%6 Bi₂O₃ İkilili Sisteminde CoO İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 23
- Tipakontitukul, R., Ananta, S., (2003), “A Modified Two-Stage Mixed Oxide Synthetic Route To Lead Zirconate Titanate Powder”, Materials Letters, 1
- Tipakontitukul, R., Anata, S., (2003), “A Modified Two-Stage Mixed Oxide Synthetic Route to Lead Zirconate Powders”, Materials Letters, 1-6
- Toplan, H.,Ö., (1995), “ZnO-56 Sb₂O₃-xMnO Üçlü Sisteminde MnO Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 12
- Tükel, N., (1982), “Elektriksel Malzemeler”, Elektronikte Malzeme Bilgisi III, Lebib Yalkın Yayınları, Yıldız Üniversitesi, 184, 185
- Wan, D.M., Xue, J.M., Wang, J., (1999), “Synthesis of Single Phase 0.9Pb[Zn_{0.6}Mg_{0.4}]_{1/3}Nb_{2/3}O₃] – 0.1PbTiO₃ by Mechanically Activating Mixed Oxides”, Acta Materials, Volume 47, Issue 7:2283-2291
- Wang, J., Hu, Y., Zhang, R., Song, L., Chen, Z., (2004), “Sonochemical Preparation of Net-Lead Zirconate Titanate (PZT)”, Journal of Crystal Growth, 263: 377-384
- Wang, S.F., Wang, Y.R., Mahalingam, T., Chu, J.P., Lin, K.U., (2004), “Characterization of Hydrothermally Synthesized Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramics”, Materials Chemistry and Physics, 87: 53-58
- Xu, G., Weng, W., Yao, J., Du, P., Han, G., (2003), “Low Temperature Synthesis of Lead Zirconate Titanate Powder by Hydroxide Co-Precipitation”, Microelectronic Engineering, 66: 569, 570
- Yaylı, A., (2000), “Ultrasonik Yöntemle Çöktürülen Toryum Okzalattan Üretilen Toryum Dioksidin Özellikleri”, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programı, Doktora Tezi, 2, 9
- Zhang, R.F., Ma, J., Kong, L.B., Chen, Y.Z., Zhang, T.S., (2002), “PZT Ceramic Derived From Hybrid Method of Sol-Jel and Soli-State Reaction”, Materials Letters, 3512:242-247

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://www.metalurji.org.tr/turk_html/dergi_121/d121_2627.asp
- [2] http://www.research/pidm/pidm_e.html
- [3] <http://www.sensortech.ca/materials.html>
- [4] http://www.intellect.pe.u-tokyo.ac.jp/research/hydrothermal/pzt_e.html
- [5] <http://www.ceranovo.com/products/composit.htm>
- [6] http://www.nrl.navy.mil/lattice/struk/pzt_t.html
- [7] http://www.intellect.pe.u-tokyo.ac.jp/research/probe/probe_e.html
- [8] http://www.research/earphone/earphone_e.html

[9] <http://www.phsikinstrumente.de/products>

[10] <http://www.sensorweb.com>



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	07.10.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1995	Pertevniyal Lisesi
Lisans	1997-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Met. Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2002- Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

