

PİEZOELEKTRİK MALZEMELER VE UYGULAMALARI

PIEZOELECTRIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS

C. Ergun, Ş. Yılmaz & E. Özdemir

İTÜ Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Taksim, İstanbul, Türkiye

Ö. Gül & Ö. Kalenderli

İTÜ Elektrik Elektronik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul, Türkiye

ÖZET: Piezoelektrik malzemeler; elektrik sinyallerini harekete veya hareketi elektrik sinyallerine dönüştüren malzemelerdir. Bu yeteneklerinden dolayı akıllı malzemeler sınıfında değerlendirilmekte ve sensör / aktuator, dönüştürücü vs. gibi bir çok ileri teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Bu makalede, piezoelektrik malzemelerin tanımı, tarihsel gelişimi, teorisi, elektriksel ve mekanik açıdan malzeme özellikleri, tasarımlarında kullanılan esaslar hakkında kısa bir literatür incelemesi sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik malzemeler, Seramikler, PZT, BaTiO₃, Kutuplama.

ABSTRACT: Piezoelectric materials can transform electric signals into mechanical motion and vice versa; mechanical motion into electrical signals. Therefore they are classified as smart materials and find many high technological applications as sensors, actuators, transducers etc. in advanced engineering fields. In this work, a brief overview about the definition, historical background, theory, electrical and mechanical behavior in materials standpoint and some of the design considerations of piezoelectric materials are presented.

Keywords: Piezoelectric materials, Ceramics, PZT, BaTiO₃, Polarization.

1 GİRİŞ

Piezoelektrik özelliğe sahip kristaller, boyutsal olarak şekil değişimine veya titreşime maruz kaldıklarında elektrik sinyali üretirler. Bu durum doğrudan etki (direct effect) olarak adlandırılır. Bu durumun tersine ise dolaylı etki denir (indirect effect). Dolaylı etkide piezoelektrik malzeme kendisine uygulanan bir elektrik alan karşısında boyutsal olarak uzama veya kısalma gösterir. Piezoelektrik malzemeler, doğrudan etki özelliği sayesinde dinamik basınç ve kuvvetlerdeki değişimlerin, şok ve titreşimlerin algılanmasında, dolaylı etki özellikleri sayesinde ise tahrik mekanizmalarının tasarımında kullanılmaktadır (JAFKE, 1971).

Piezoelektrik malzemelerle frekansı Hertz ile megaHertz arasındaki kuvvet ve şekil değiştirmeler, mikrometre seviyelerindeki hareketler, miliNewton ile kiloNewton arasındaki kuvvetler yüksek duyarlılıkla algılanabilir. Uygun tasarlanmış endüstriyel bir piezoelektrik algılayıcı (sensör), kirli, yağlı ve kimyasal ortamlar gibi çok ağır ve kötü koşullarda başarı ile kullanılabilir. Çalışma koşulları geniş bir sıcaklık aralığını ve ani ve şiddetli darbe ve titreşimleri kapsar.

Bu malzemeler doğada doğal olarak (kuvars, rochelle tuzu gibi) bulunabildikleri gibi sentetik olarak PZT (kurşun-titanat-zirkonat), baryum titanat gibi seramik esaslı veya naylon, vinilidin florürün (vnylidene fluoride-VDF), trifloretilen

(trifluoroethylene- TrFE) veya tetrafloretillen (tetrafluoroethylene-TeFE) gibi plastik esaslı olarak da elde edilebilirler. Sentetik olarak elde edilenler doğal piezomalzemelere göre fiziksel, kimyasal, mekanik ve piezoelektrik özellikleri açısından daha kullanışlıdır; kimyasal olarak daha kararlıdır, neme, atmosferik koşullara karşı daha dayanıklıdır. Özel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilirler, karmaşık geometri veya büyük hacim gerektiren uygulamalar için kolay ve ucuz üretim olanağı sağlarlar. Tablo 1’de bazı piezoelektrik malzemeler ve özellikleri verilmektedir (TRESSLER, 1995).

2 TARİHÇE

Pierre ve Jacques Küri, 1880 yılında bazı kristallerin piezoelektrik etkiye sahip olabileceklerini teorik olarak fark etmişler ve daha sonra quartz, turmalin (tourmaline) ve Rochelle tuzu (sodyum potasyum tartarat) üzerinde yaptıkları deneylerde bu etkiyi gözlemlemişlerdir. Bu malzemelerin ilk mühendislik uygulaması ise 1916 yılında Fransa da Paul Langevin’in denizaltıların yerinin belirlenmesinde kullanılmak üzere sualtında ultrasonik dalga üretebilecek piezoelektrik quartz ve çelik levhalarından sandviç şeklinde yaptığı cihaz olmuştur. Daha sonra bu malzemelerin çok yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu ve dielektrik histerisiz gösterdikleri keşfedilmiştir. Bu davranışın ferromanyetizmanın elektrik alanındaki karşılığı

olduğu anlaşılmış ve “ferroelektrik davranış” olarak adlandırılmıştır. Bu konuda I. Dünya Savaşı’na kadar fazla bir çalışma yapılmazken, bu yıllarda Walter G. Cady tarafından Wesleyan Üniversitesinde mekanik rezonanslarda titreşen kristallerin frekansları ile elektrik özellikleri arasındaki ilişki keşfedilmiştir. Bu keşif, quartz kristalleri ile frekans kontrolünün yapılmasını olanaklı kılmıştır. “Kristal frekans kontrolü” olarak adlandırılan bu keşif ile birlikte bu malzemeler radyo vs. gibi haberleşme teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bell laboratuvarlarında 1925’te yapılan çalışmalarda piezoelektrik kristallerin çok kanallı telefonların dalga filtrelerinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. 1930’larda ise Rochelle tuzunun yüksek piezoelektrik etkisinden kaynaklanan ferroelektrik özelliğinden yararlanılarak mikrofonlar ve fonograflar üretilmeye başlanmıştır. 1940’larda ise suda eriyebilen piezoelektrik “dihidrojen amonyum fosfat” keşfedilmiştir ki bu şekilde sonar uygulamaları için ucuz ve basit tek kristal üretimi mümkün hale gelmiştir (HAERTLING, 1999).

Tablo 1. Bilinen piezoelektrik malzemelerin oda sıcaklığındaki özellikleri (TRESSLER, 1995).

Kristal ve Kimyasal Formülü	Maksimum Piezoelektrik Sabiti		Dielektrik Sabiti	
			K_{11}^T	K_{33}^T
Amonyum Dihidrojen Fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	50	(d_{36})	55	15
Baryum Sodyum Neobat ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)	52	(d_{24})	246	51
Baryum Titanat (BaTiO_3)	392	(d_{15})	2920	168
Etilen Diamin Tartarat ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$)	-12,3	(d_{23})	5	6
Kurşun Baryum Niobat ($\text{Pb}_{0,37}\text{Ba}_{0,63}\text{Nb}_2\text{O}_6$)	108	(d_{15})	600	135
Kurşun Potasyum Niobat ($\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$)	470	(d_{15})	1550	129
Kurşun Niobat (PbNb_2O_6)	45	(d_{33})	-	180
Kurşun Zirkonat Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$)	750	(d_{15})	-	3400
Lityum Niobat (LiNbO_3)	68	(d_{15})	84	30
Lityum Sülfat ($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	16,2	(d_{22})	5,6	6,5
Lityum Tantalat (LiTaO_3)	26	(d_{15})	51	45
Kuvarz (SiO_2)	2,3	(d_{11})	4,6	4,7
Potasyum Dihidrojen Fosfat (KH_2PO_4)	23,2	(d_{36})	44	21
Rochelle tuzu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	2300	(d_{14})	1100	9,2
Sodyum klorat (NaClO_3)	1,7	(d_{14})	5,8	-
Triglisin Sülfat (TGS) ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)	25,3	(d_{23})	8,6	5,7
Turmalin ($\text{CaAl}_3\text{Mn}_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_3)_6(\text{OH})_4$)	3,6	(d_{15})	8,2	7,5
Çinko sülfür (ZnS)	3,2	(d_{33})	8,6	8

Asıl ilerleme, 1940 yılında Massachusetts Institute of Technology’de Arthur von Hippel tarafından dielektrik sabiti 1000’in üzerinde olan Baryum

titanatın (BaTiO_3 – barium titanate) bulunması ile gerçekleşmiştir. Bu çok kristalli baryum titanatın kutuplu (polar) yapısı kuvvetli bir elektrik alanda istenilen yöne yönlendirilebilmekte, bu sayede malzeme güçlü bir piezoelektrik özellik kazanabilmektedir. Fakat piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler küri (Curie) sıcaklığı olarak ifade edilen yaklaşık 125°C ’ye kadar korunabilmektedir. 1950’lerde kurşun meta-niyobat (PbNb_2O_6 -lead metaniobate) ve kurşun titanat zirkonat ($\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ –lead titanate zirconate) seramiklerinin keşfi ile Küri sıcaklığı 250°C ye kadar yükseltilebilmiştir.

Rochelle tuzu kadar yüksek duyarlılıkta ve quartz kadar yüksek kimyasal kararlılıkta olan bu malzemelerin kullanımı elektro-akustik ve bazı elektrik devre uygulamalarında yaygın olsa da frekans kontrol ve elektriksel filtre uygulamalarında quartz kadar verimli olmamaktadırlar.

II. Dünya Savaşı sırasında, sadece Amerika Birleşik Devletleri’nde 50 milyonun üzerinde piezoelektrik kristal kullanıldığı tahmin edilmektedir (JAFTE, 1971).

3 TEORİ

Elektrik alan içerisinde bulunmayan katı maddele- rin yapısında içinde pozitif ve negatif yüklerin sayıları birbirlerine eşittir başka bir deyişle elektriksel olarak nötr durum yani denge söz konusudur. Teorik olarak bu dengenin, yapıda boyutsal bir şekil değişimi ile bozulması ve malzeme yüzeylerinde elektriksel yüklerin oluşması beklenir. Kristal simetri, bu elektriksel yüklerin oluşumunu olanaklı kılan en önemli faktördür. (http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html)

Piezoelektrik malzemelerin mekanik etkiye yanıtı, kristal yapılarındaki atomların dizilişi ile belirlenen “kristal yönelme” ve uygulanan mekanik gerilme ile oluşan uzamanın yönü arasındaki açısız değerlere bağlıdır. Yani, mekanik uzamalar tensörel olarak ifade edilir ve aksi yönlerde değer olarak farklılık göstermezler ($\epsilon_{12} = \epsilon_{21}$ gibi). Piezoelektrik malzemelerde oluşan elektriksel kutuplama (polarizasyon) ve elektriksel alan, vektörel büyüklüklerdir ve değerleri yöne bağlıdır. Bu yöne bağlılığı malzemenin kristal yapısı tarafından belirlenir ve malzemenin karakteristik bir özelliğidir. Dolayısıyla mekanik bir gerilmenin malzemede oluşturacağı elektriksel kutuplama, malzemeye bağlı olacaktır ve her piezoelektrik malzeme için kristal yapısına göre karakteristik bir değer alacaktır. İzotropik malzemelerde elektrik alanının neden olduğu mekanik gerilme veya deformasyon ters yönlerde birbirine eşit olacakken izotropik olmayan malzemelerde farklı bir ilişki gözlenecektir. Sadece yüksek dielektrik sabitli malzemelerde yani

ferroelektrik malzemelerde gözlenen bu özellik, kuadratik bir bağıntı ile ifade edilir.

$$S = s^E T + dE \quad (1)$$

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2)$$

$$E = -gT + (\epsilon^T)^{-1} D \quad (3)$$

$$S = s^D T + gD \quad (4)$$

$$g = d / K\epsilon_0 \quad (5)$$

Bu bağıntılarda E elektrik alanı (Vm^{-1}), T mekanik gerilme (Nm^{-2}), S mekanik gerinme (boyutsuz) ve D dielektrik uzama (cm^{-2}) göstermektedir, g piezoelektrik gerilim tensörü, d piezoelektrik tensörü, K dielektrik katsayısı, ϵ_0 boşluğun dielektrik katsayısı (JAFPE, 1971).

Kristal simetriye sahip olmayan malzemelerde gözlenen ve gerilme veya deformasyonun elektrik alanla olan ilişkisini anlatan piezoelektrik etki; toplam 32 adet kristal yapının sadece 21 tanesinde gözlenir. Bu malzemeler; sülfatları, fosfatları, tartaratları, oksitleri ve çeşitli şeker yapıları içerebilir. Bunların 10 tanesi birim kafes yapılarında dipole sahiptirler ve ısı uzamalar veya büzölmeler dahi yüzeylerinde elektrik yükü oluşması için yeterlidir. Bu malzemeler “piroelektrik malzemeler” olarak adlandırılırlar. Her piezoelektrik malzeme piezoelektriktir fakat her piezoelektrik malzeme piezoelektrik değildir (SCHNEIDER, 1991).

Malzemelerde bağıl dielektrik sabiti, malzemede depolanan elektriksel yükün, aynı kalınlıktaki vakumda depolanan yüke oranı (ϵ'/ϵ_0) olarak tanımlanabilir ve birimsiz bir büyüklüktür. Bağıl dielektrik sabiti, çoğu organik malzemeler için 5, çoğu inorganik malzemeler için 20 civarındadır. Piezoelektrik malzemelerde ise bir kaç yüz değerinden bir kaç bin değerine kadar değişir.

Sensör uygulamalarında kullanılan piezoelektrik malzemeler duyarlılıkları oranında mekanik etkileri elektrik sinyaline dönüştürürler. Hidrostatik modda çalışan yani bütün yüzeylerine eşit miktarda basınç etkileyen bir piezoelektrik malzemenin tensör sabiti “ $d_h = d_{33} + 2d_{31}$ ” ve “ $g_h = g_{33} + 2g_{31}$ ” şeklinde hesaplanır. Bu malzemelerde hidrofon vs. gibi uygulamalarda ölçme kalitesi $d_h \times g_h$ değeri ile ifade edilir ve gürültüde göz önüne alınarak en uygun yükselticinin belirlenmesinde yararlanılır. Cihaz hacminin büyümesi olası olan durumlarda ise optimizasyon söz konusu olabilir.

Piezoelektrik sensörlerde diğer önemli bir parametre de elektromekanik çift (electromechanical coupling coefficient) katsayısıdır ve “k” ile aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$k^2 = \frac{\text{Depolanan} \cdot \text{enerji}}{\text{Giren} \cdot \text{elektrik} \cdot \text{eneji}} \quad (5a)$$

veya

$$k^2 = \frac{\text{Depolanan} \cdot \text{enerji}}{\text{Giren} \cdot \text{mekanik} \cdot \text{eneji}} \quad (5b)$$

Kutuplanabilen bütün piezoelektrik malzemeler, yüksek dielektrik sabitine ve elektromekanik çift katsayısına sahiptirler.

K, dielektrik sabitinin değeri malzemenin serbest ve mekanik gerilme altındaki durumlar için ölçülebilir ve iki değer aşağıdaki şekilde birbirinden farklılık gösterir;

$$K^S = K^T (1 - k^2) \quad (6)$$

Bu bağıntıda “T” indisi serbest durumu, “S” indisi gerilmeli durumu ifade eder. Bağıntıda “k” ile ifade edilen elektromekanik çift katsayısı piezoelektrik malzemeler için 0.7 ve daha büyük değerler alır (JAFPE, 1971).

3.1 Ferroelektrik özellik

Piezoelektrik malzemelerde gözlenen ferroelektrik özellik, kristal yapının yüksek elektrik alanı ($\approx 10^6 V/m$) altında ani olarak kutuplanabilme yeteneği olarak özetlenebilir. Perovskit, tungsten bronz, piroklor veya bizmut titanat tabaka yapılarına sahip malzemeler bu özelliğe sahiptirler.

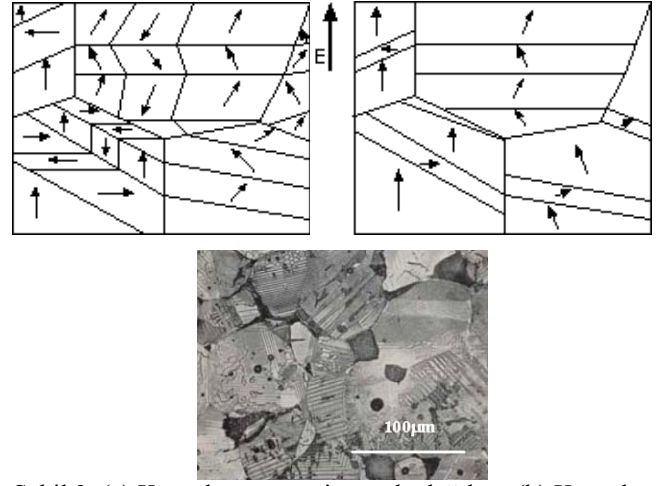
Periyodik tablo esas alındığında, bu davranışta iki çeşit iyon grubunun aktif rol oynadığı söylenebilir (TRESSLER, 1995). Birinci grupta, kafes içerisinde oksijenle oktahedral ağ oluşturan ve birim kafes yapılarının köşelerinde yer alan Ti^{4+} , Nb^{5+} ve W^{6+} vardır. Ti^{4+} iyonu 6 tane O^{2-} komşusuyla $(TiO_6)^{8-}$ kompleksi oluşturabilir. Oktahedral şeklinde olan bu kompleks bağ enerjisini düşürebilmek için daha düşük simetriye sahip olacak şekilde bir miktar bozulmaya (distorsiyona) uğrar. Bu bozulma, malzemenin moleküler dipole sahip olmasını, böylece ferroelektrik ve piezoelektrik özellik göstermesini sağlar.

İkinci grup ise oksijenle piramit koordinasyon oluşturan Pb^{2+} ve Bi^{3+} gibi aktif iyonlar tarafından oluşturulur. Bu yapılar, yüksek Kюри sıcaklığı gösteren $PbTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$ ve $PbNb_2O_6$ gibi oksit ferroelektrik seramiklerde görülür.

3.2 Piezoelektrik malzemelerin elektriksel alana veya mekanik deformasyona verdiği yanıtlar

Baryum titanat (BT) Ti iyonun içerisinde bulunduğu O tetrahedronu gerekenden daha geniştir dolayısıyla Ti iyonu bir dereceye kadar kararlı değildir. Oda sıcaklığında enerjisini minimum tutmak amacıyla yüzey merkezinden yaklaşık $0.12^\circ A$ kadar ötelenmiş olarak durur. Bu şekilde oluşan merkezsiz simetri bozulması elektriksel dipol oluşumunun sebebidir. BT iç yapısında Ti tarafından oluşturulan dipol Şekil 1’de görülebilir (CHIANG, 1996).

Polikristal ferroelektrik seramikler; başlangıçta toplam elastik enerjileri minimum olacak şekilde her bir tane içerisinde dipolleri rasgele doğrultularda polarizasyona sahip bölgeler (domainler) içerirler. Bu rasgele dizilişten dolayı ferroelektrik malzemeler piezoelektrik özellik göstermezler. Ancak, Küri sıcaklıklarının altında, bir eşik değerden daha büyük bir statik elektrik alanına maruz kaldıklarında başka bir deyişle kutuplandıklarında piezoelektrik özellik kazanabilirler. Kutuplama sırasında bölgeler elektrik alan doğrultusunda gerek ters çevrilme ile gerekse belirli bir açı kazanma yoluyla yeniden dizilerek anizotropik duruma gelirler. Kutuplama işlemi sonrasında çok fazla gerilen bölgelerin bir kısmı yeniden eski durumlarına dönebilirler, fakat büyük bir çoğunluğunda kutuplama kalıcıdır. Dolayısıyla kutuplama öncesi özellikleri izotropiktir ve bu durumda piezoelektrik davranış göstermezler. Kutuplama sonrasında ise uygulanan elektrik alanı ile dipoller bir eksene doğru yönlenirler ve polikristallerden oluşan tüm yapıda net bir elektrikselsel dipol momentu oluşur. Bu yapıda aynı yöne yönelmiş izole dipollerin oluşturduğu bölgeler (domain) vardır. Ferroelektrik bir malzemenin kutuplama öncesi ve sonrası iç yapıdaki yönelme Şekil 2’de gösterilmektedir.



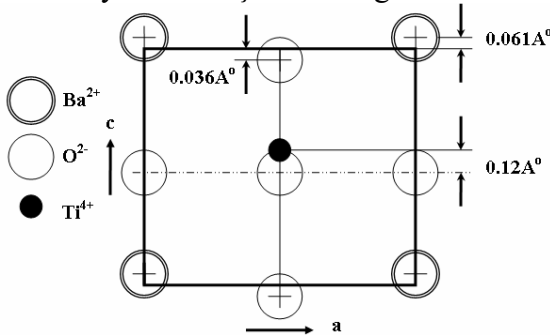
Şekil 2. (a) Kutuplama öncesi rasgele dağılım; (b) Kutuplama sonrası iç yapıda yönelme; (c) BaTiO₃ ta bölge (domain) yapısı (CHIANG, 1996).

Kutuplama işleminden sonra kutuplama geriliminden daha düşük ve aynı yönde verilen elektrik gerilim malzemede kutuplama eksenini yönünde ek bir uzama ve bu eksene dik yönde büzülme, ters yönde verilen gerilim kutuplama eksenini yönünde büzülme ve bu eksene dik yönde kısalma meydana getirir. Boydaki uzama endeki veya genişlikteki büzülmele karşılanırsa bile oran olarak eşit olmayabilir ve bu nedenle net bir hacim değişimi olabilir. Her iki durumda da gerilim kaldırılınca malzeme kutuplanmış durumdaki boyutuna geri döner.

Piezoelektrik özelliğe sahip bir malzemenin iç yapısında mekanik gerilme ile oluşan değişim Şekil 3’te verilmektedir. Dipol momentine paralel etki eden mekanik gerilme toplam kutuplamada P_s ile ifade edilen ani bir artışa neden olur. Bu etki d_{33} ile ifade edilir. Dipol momentine dik etkiyen gerilmelerde ise çapraz yönde elektrik yük artışı gözlenecektir ve bu durum d_{31} ile ifade edilecektir. Eğer dipol bir kesme gerilmesine maruz kalırsa, oluşan elektrik yükü d_{15} ile ifade edilir. Bölge (domain) sınırlarının hareketi piezoelektrik özelliğe yüksek bir değerde ek bir katkı sağlayabilir. Konik ∞m simetriye sahip kutuplanmış seramiklerde piezoelektrik özellikler d_{31} , d_{33} , ve d_{15} tensör sabitleri ile ifade edilir (TRESSLER, 1995).

3.3 Piezoelektrik PZT

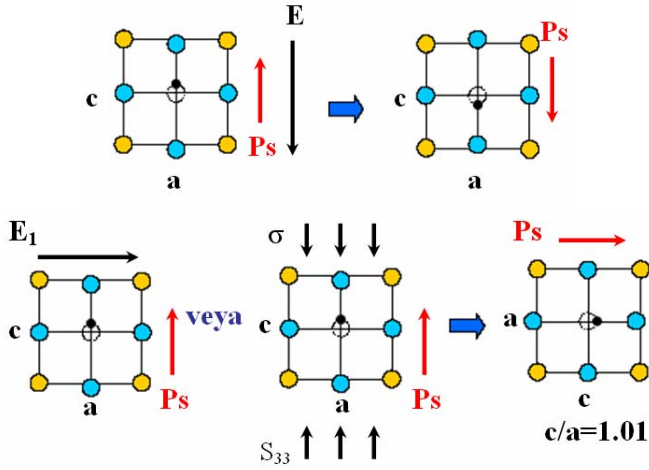
PZT kurşun zirkonat titanat (Lead Zirconate Titanate-Pb(Zr,Ti)O₃) esaslı piezoseramik malzemelere Clevite firması tarafından verilen ticari bir isimdir. Ticari PZT’ler genelde % 52-54 mol kurşun zirkonat, % 46-48 mol kurşun titanat içerirler ve perovskit (Preovskite) yapıya sahiptirler. Birim kafesi içerisinde; Pb iyonları köşelerde, O iyonları ise yüzey merkezlerinde bulunur. Pb ve O iyonlarının boyutları yaklaşık 1.4 Åo dür ve oluşturduğu yüzey merkezli yapının kafes parametresi ise yaklaşık 4 Åo dür. Oktahedral olarak dizili Zr ve Ti



Şekil 1. Baryum titanat dipolü (CHIANG, 1996).

Kutuplama işlemi sırasında malzemenin yüzeylerine yerleştirilen elektrotlar arasına yüksek dc gerilim uygulanarak yüksek bir elektrik alan ($\sim 10^6$ V/cm) oluşturulur ve dipollerin bu alana paralel olarak yönelmesi sağlanır. Bu esnada malzemenin boyutları kalıcı olarak değişir; elektrotlar arası uzaklık artarken elektrotlara dik boyut kısalır. Polikristal malzemelerde yönelen dipol sayısı tek kristal malzemelerdeki kadar çok olmasa bile malzemeyi piezoelektrik hale getirmeye yeterli olmaktadır.

iyonları birim kafesin hacim merkezlerinde bulunurlar (TRESSLER, 1995).



Şekil 3. Dipolün (a) Elektrik alanı içindeki davranışı; (b) Elektrik alanı ve gerilme altında davranışı.

E: Elektrik alanı; Ps: Polarizasyon vektörü; σ: Gerilme; a ve c: Kafes parametresi

0°K ile Küri sıcaklığı arasında tetragonal 4mm yapı kararlı iken Küri sıcaklığının üzerinde kübik m3m yapı kararlı hale gelir. Tetragonal faz, kübik fazda titanyumca zengin kompozisyonlu bölgelerde bazı iyonların 0.1 Å kadar ötelenmesi ile oluşur. Piezoelektrik özelliğe sahip olan tetragonal faz [001] doğrultusunda uygulanacak bir kutuplamasını 0°K ile Küri sıcaklığı arasında koruyabilir. Şekil 4'te PZT'nin Küri sıcaklığı civarında maruz kaldığı faz dönüşümleri gösterilmektedir. PZT'lerde yüksek kutuplama yeteneğinden yararlanmak için iki faz dönüşümünü mümkün kılan kompozisyonlar seçilir. Küri sıcaklığının üzerinde kübik perovskit yapıya sahip PZT paraelektrik özellik gösterirken, bu sıcaklığın altında kararlı olan tetragonal / rhombohedral karışımı morfortropik faz yapısı ferroelektrik özellik gösterir (STOTZ, 1987). Aynı zamanda bu faz yapısının piezoelektrik çift (coupling) katsayısı oldukça yüksektir.

Şekil 4. Morfortropik faz yapısına sahip PZT'nin Küri sıcaklıklarında yapısal dönüşümü.

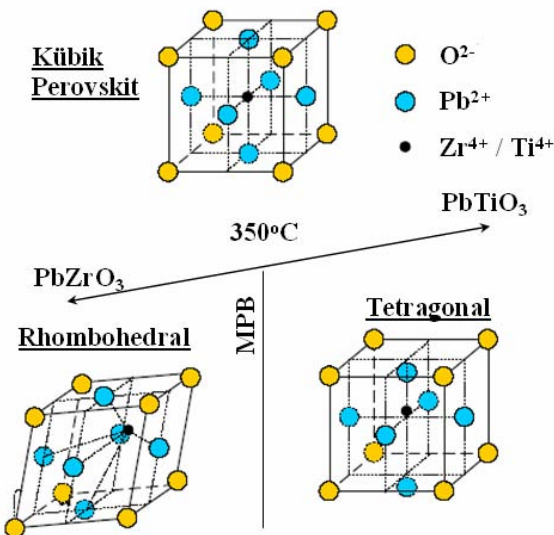
Titanyumca zengin PZT kompozisyonlarının kutuplaması, tetragonal yapının [001] yönünde önemli miktarda uzamasıyla gerçekleşir. Tetragonal yapı içerisinde bu doğrultu toplam 6 adettir. Zirkonyumca zengin kompozisyonlarda ise rhombohedral ferroelektrik yapı gözlenir. Bu yapılarda ise kutuplama ve distorsiyon 8 adet bulunan [111] yönünde gerçekleşir. En iyi kutuplanabilirlik özelliği ve dolayısıyla en iyi piezoelektrik katsayı tetragonal ve rhombohedral ferroelektrik fazları ikisini de içeren morfortropik bölgedeki kompozisyonlarda elde edilir. Böylece bu kompozisyonlarda -50°C ile +200°C arasında toplam 14 adet kutuplama yönü mevcuttur. Ayrıca kutuplama esnasında rhombohedral ve tetragonal fazlar arasında dönüşüm olabilir.

Ayrıca dopantlar (kayışkılar), piezoelektrik özelliği önemli ölçüde etkileyebilir. Donor dopantlar kristal yapıda katyon (metal) boşluklarına sebep olurlar; bu durum bölgelerin (domainlerin) yeniden yönelmesini kolaylaştırır ve piezoelektrik katsayıya ek katkı sağlar. Bu tür PZT'ler "yumuşak (soft) PZT" olarak adlandırılırlar ve 5H ile ifade edilirler. Yumuşak PZT'lerin piezoelektrik sabitleri, dielektrik katsayıları, elektrik kayıpları, elektromekanik çift faktörleri ve elektriksel dirençleri yüksektir. Ancak mekanik özellikleri düşüktür ve küçük koersif alan gösterirler. Diğer taraftan, akseptör dopantlar, oksijen boşluklarına neden olurlar. Bu boşluklar domain sınırlarının hareketlerini engellediği için kutuplamayı zorlaştırırlar. Bu nedenle "sert (hard) PZT" olarak adlandırılırlar ve 4 ve 8 ile ifade edilirler. Sert PZT'lerin piezoelektrik katsayıları, dielektrik katsayıları, elektrik kayıpları ve elektriksel dirençleri düşüktür. Ancak mekanik özellikleri, Qm değerleri ve koersif alan değerleri yüksektir (SCHNEIDER, 1991).

Genel olarak tek valanslı dopantlar Küri sıcaklıklarını düşürür ve oda sıcaklığındakine göre dielektrik sabiti değerlerini yükseltirler. Çok valanslı dopantlar kristal yapı içerisinde Ti^{4+} ve Zr^{4+} pozisyonlarına yerleşebilir ve yaşlanma etkisini azaltabilirler. PZT'lerde yaygın olarak kullanılan dopantlar Tablo 2'de verilmektedir (TRESSLER, 1995).

Tablo 2. Yaygın iyon dopantların listesi

Pb için donörler	La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} , Th^{4+}
Ti-Zr için donörler	Ni^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+}
Pb için akseptörler	K^{+} , Na^{+} , Rb^{+}
Ti-Zr için akseptörler	Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}
Tek valanslı sabstitütler	Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} for Pb^{2+} , Sn^{4+} for Ti^{4+} and Zr^{4+}



3.4 Piezomalzemelerde yaşlanma

Her piezoelektrik malzeme çalışma sıcaklığına, elektrik ve mekanik gerilim sınırlarına sahiptir. Bu sınırların üzerinde çalışması kısmen veya tamamen kutuplamasını yitirmesine veya dielektrik, elektromekanik çift ve piezoelektrik sabiti gibi piezoelektrik malzeme özelliklerinin zamana bağlı olarak azalmasına sebep olabilmektedir. Bu olay “yaşlanma” olarak adlandırılır. Kutuplama işleminden sonra bu değişim hızı malzeme kompozisyonuna ve üretim yöntemine bağlı olarak logaritmik dahi olabilmektedir. Dolayısıyla piezo özellikleri ifade eden değerler belli süreler için geçerlidirler. Yaşlanma aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Mekanik gerilim seviyeleri
- Elektrik alan seviyeleri
- Sıcaklık (Küri sıcaklığının üstünde sıcaklığa maruz kalma) seviyeleri.

Çalışma sıcaklığı arttıkça piezoelektrik özellikler artan sıcaklığa bağlı olarak azalma gösterir. Bu kutuplamanın tamamen kaybolduğu Küri sıcaklığına kadar devam eder. Bu sıcaklığa maruz kalan piezoelektrik malzeme oda sıcaklığına dönse bile piezoelektrik özelliklerini tamamen yitirmiş olur. Dolayısıyla piezoelektrik malzemelerin çalışma sıcaklıkları Küri sıcaklıklarının altında olmak zorundadır. Uzun zamanlı çalışmalar için sıcaklık sınırının düşük tutulması daha güvenlidir, aksi halde artan çalışma sıcaklıkları ile yaşlanma hızlanacak ve malzemenin taşıyabileceği güvenli gerilme seviyeleri düşecektir.

Eğer piezoelektrik malzemeler kutuplandıkları gerilimlerin ters yönünde yüksek elektrik alanına maruz kalırlarsa yine kutuplamalarını yitirebilirler. Güvenli olarak uygulanabilecek en yüksek gerilim değeri, malzemenin tipine, gerilime maruz kalacağı süreye ve çalışma sıcaklığına bağlıdır.

Aynı şekilde piezoelektrik malzemenin maruz kalabileceği yüksek statik mekanik gerilmeler; malzemenin tipine, etki ettiği toplam süreye ve çalışma sıcaklığına bağlı olarak malzemenin kutuplamasını zamanla yitirmesine sebep olabilmektedir. Buna karşın dinamik gerilmeler daha az zararlıdır. Etki eden gerilmenin frekansı gerilmenin dinamik veya statik olarak değerlendirilmesinde önemlidir; birkaç milisaniye veya daha yüksek frekans değerleri için malzeme lineer olmayan bir davranış sergilerken mikrosaniye değerleri için lineer davranış sergileyebilir. İki davranış arasındaki fark malzemenin gevşeme zamanı (relaxation time) tarafından belirlenir.

Sonuç olarak, piezoelektrik malzeme seçimi, çalışma koşulları göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Malzemenin bozulma veya değişime uğrama süresi ne kadar uzunsa malzeme o kadar kararlı olacaktır.

3.5 Bazı Piezoseramikler ve Özellikleri

Şu an piyasada farklı malzemelerden üretilmiş gerek seramik esaslı tek veya çok kristalli piezoelektrik malzemelere gerekse polimerik piezoelektrik malzemelere ulaşmak mümkündür. Bunlar üretildiği malzemelerin cinsine, üretim yöntemlerine ve birleşim oranlarına bağlı olarak farklı güçlerde, kayıp seviyelerinde, elektromekanik çift değerlerde, dielektrik katsayılarında, şekil değiştirme yeteneklerinde, sıcaklık kararlılıklarında, yaşlanma özelliklerinde olabilmektedirler. Genel olarak sert (hard) malzemeler, yumuşak (soft) malzemeler olarak ikiye ayrılırlar. Sert tip malzemeler yüksek elektriksel uyarımlara ve mekanik gerilmelere dayanabilirler; bu nedenle yüksek gerilim ve yüksek güç üretici ve dönüştürücü (transducer) uygulamalarına elverişlidirler. Yumuşak tip malzemeler ise, yüksek duyarlılık ve dielektrik sabitine sahiptirler. Fakat bu malzemelerde iç ısınmalar meydana gelebileceğinden ağır koşullarda kullanıma elverişli değildir. Çeşitli sensör, düşük-güç motor tipi dönüştürücülerde ve düşük güç üreticilerde kullanıma elverişlidirler (<http://www.morganelectroceramics.com/pzmat1.htm>).

Baryum titanat (BaTiO_3) 1940’larda kullanılmaya başlanmıştır. O günden bu yana kondansatör, ultrasonik dönüştürücü, piroelektrik kızılötesi algılayıcı, pozitif sıcaklık sabitli (positive temperature coefficient-PTC) direnç gibi bir çok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanımı sürekli artmıştır (HAERTLING, 1999). Baryum titanatın Küri sıcaklığı yaklaşık 120°C dir. Küri sıcaklığının altında tetragonal yapı kararlıdır ve bu yapı dielektrik ve piezo özellikler gösterir. Küri sıcaklığının üzerinde ise kübik yapı kararlıdır ve bu yapı çok düşük dielektrik sabitine sahiptir. Baryum titanat, yüksek toksit etkiye sahip olan kurşunu içermediği için tıbbi uygulamalar dahil olmak üzere çevreye daha uyumlu kabul edilmektedir (HWANG, 2002). Kurşun titanate (PbTiO_3) piezo seramikler yüksek bir Küri sıcaklığına (490°C), düşük dielektrik sabitine (~ 200) ve büyük bir anizotropiye sahiptir. Bu nedenle kalınlık yönünde titreşim modunda çalışan yüksek frekans ve yüksek sıcaklık piezoelektrik dönüştürücü kullanımlarına uygundur. Fakat geniş yapısal anizotropisi ($c/a = 1.064$) sebebiyle sinterlenmesi zordur. Bu nedenle kafes içi Pb^{2+} pozisyonlarına Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} gibi katışkılar yapılarak kafes anizotropisi ayarlanabilir (TAKEUCHI, 1982). Bu şekilde sinterlenebilirlik, elektromekanik çift gibi piezo özellikleri geliştirilebilir.

Kurşun zirconat titanat ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ -PZT) esaslı piezoelektrik malzemeler birleşim oranlarına göre farklı özellikler göstermektedir. Bu malzeme önceki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. İçerisine konan Ba, Sr, Ca, La vs. gibi katışkılar ile

Küri sıcaklığı, duyarlılıkları ve dayanımları gibi piezoelektrik özelliklerinin iyileşmesine olanak sağlamakta, böylece arzu edilen tasarım gereksinimlerine uygun olan geniş bir yelpazede özelliklere sahip ürünlerin üretimi mümkün olmaktadır (PRESTON, 1992) (HIMERATH, 1983).

Kurşun nikel niobatlar ($\text{Pb}(\text{NiNb})\text{O}_3$ - Lead nickel niobate) PZT'lerden daha büyük deplasman değerlerine, (daha yüksek d_{33}) ve dielektrik sabitlerine sahip olabilmektedirler. Böylece daha küçük ölçekte cihaz üretimi için optimum değerler sağlayabilmektedirler. Özelliklerinin dopantlar vs gibi kompozisyon ayarlamaları ile modifikasyonu mümkündür.

Kurşun çinko niobatlar ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZN) kurşun esaslı kompleks perovskit yapıya sahip ferroelektrik seramik malzemedir. Çok tabakalı seramik kapasitör, elektrostriktif aktüatör (actuator-tahrikçi), ve elektromekanik dönüştürücü uygulamaları için çok uygun malzemelerdir. Diğer normal ferroelektrik malzemelere göre polarizasyona çok yavaş cevap verirler ve bu durum polarizasyonlarının ani olarak kabetmemelerini sağlar.

3.6 Uygulama alanları

Piezoelektrik malzemelerin mekanik hareket ile elektrik sinyalini birbirine dönüştürebilme kabiliyetleri bu malzemeleri sensör ve aktüatör olarak mekanik, elektrik ve elektronik gibi alanda kullanılabilmelerine imkan sağlamıştır.

Aktüatör uygulamaları; elektrik enerjisinin mekanik harekete dönüştürülmesi (transformator), nanometre boyutlara kadar çok hassas hareket, ultrasonik enerji, sonar sinyal üretimi, yüksek güç sonar projektörler, kimya ve gıda endüstrisinde kimyasal reaksiyonların kontrolü ile ilgili sonokimyasal uygulamalar, gaz alma, ultrason temizleyiciler, cüruf kırma, ink-jet baskı, ultrason kaynak cihazları, dönme ve ötelemede çalışabilen piezoelektrik motorlar, mems ve nems cihaz uygulamalarını kapsar. Statik olarak çalışanlar; nanometre duyarlılığında pozisyon ayarlayıcılarda bu sınıfa girer.

Sensör uygulamaları; mekanik hareketinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi, tıbbi görüntüleme, akışmetreler, seviye ölçerler, hidrofonlar, hızlandırıcılar, ivme ölçerler, sonar algılayıcılar, tahribatsız test cihazları vs uygulamaları kapsayan geniş bir yelpazeyi içerir.

Dönüştürücülerde deformasyon miktarı uygulanan elektrik alanıyla orantılıdır. Yüksek miktarlarda deplasmanlar için yüksek miktarlarda elektrik alan gerekmektedir. Buna karşın düşük güçte elektrik enerjisi daha ucuz, güvenli ve kolayca elde edilebilir. Çok tabakalı piezo transduserler düşük gerilim değerlerinde yüksek deplasman oranları verebilecek şekilde tasarlanmakla beraber mikrometre ve mikron altı mesafelerde çok hassas ve yüksek tek-

rarlanabilirlikte sonuçlar alınabilmektedir. İnce tabakalardan imal edilmiş çok tabakalı transduser ile mikron mertebelerinde hareketlerle kN mertebelerinde kuvvetler 10 μs daha kısa zaman aralıklarında cevaplar üretebilir.

4 SONUÇ

Piezoelektrik malzemeler teknolojik değere sahip önemli stratejik malzemelerdir. Etkisi altında kaldığı mekanik gerilmeyi elektrik sinyaline veya elektrik sinyalini mekanik harekete dönüştürebilmesi endüstri, askeri ve tıp gibi bir çok alanda kullanımını olanaklı kılmıştır. Bu malzemelerin halen dönüştürücülerde (transducers), piezoelektrik titreştiricilerde (vibrator), yüzeysel akustik dalga üreticilerinde, piezo tahrikleyicilerde (actuator), piezo motorlarda, sensörlerde, bellek ve optik cihazlarda, elektro-optik modülatörlerde, MEMS üretiminde vs. gibi bir çok uygulama alanında kullanımı söz konusudur.

Devam etmekte olan araştırmalarda, kurşun esaslı olmayan piezomalzemelerin geliştirilmesi, değişik geometriye sahip makro / mikro / nano formların ve ince kaplamaların üretimi, piezomalzeme / seramik, piezomalzeme / metal, piezomalzeme / polimer kompozitlerin, çok düşük sıcaklık veya yüksek sıcaklıklarda çalışabilen piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi gibi bir çok alanlarda çalışmalar sürmektedir (HALE, 2004)(COTTON, 2004). Bu malzemelerdeki ve üretim yöntemlerindeki bu gelişmeler, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerin daha iyi anlaşılması ile piezomalzemelerin ileri teknolojiler yardımıyla günlük yaşamımıza olan etkileri daha da artarak devam edecektir. Bu bağlamda, ülkemizde bu tür malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi, üretim yöntemlerindeki bilgi ve becerinin artırılması ve karakterizasyon yöntemlerinin geliştirilmesine dayalı arge çalışmalarının oluşturulması ve elde edilen teknolojinin ülkemiz elektronik, otomasyon, haberleşme vs. gibi kullanım alanlarına aktarılabilmesi çok önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] CHIANG, Y. M., 1996. Physical Ceramics, p. 39, Publication No. 59873-9, John Wiley & Sons, NY, USA.
- [2] COTTON, D., CRANNY, A., WHITE, B., BEENY, S., CHAPPELL, B., 2004. Design and development of integrated thick film sensors for prosthetic hands, 7th Biennial ASME Conference on ESDA, July 2004, Manchester, UK.
- [3] HAERTLING, G. H., 1999. Ferroelectric ceramics: History and technology, Journal of the American Ceramic Society, 82, 797.
- [4] HALE, J., 2004. Piezoelectric paint: Thick film sensors for structural monitoring for shocks and vibrations, 7th

- Biennial ASME Conference on ESDA, July 2004, Manchester, UK.
- [5] HE, L., WANG, F. W., MAPPS, D. J., ROBINSON, P., JENKING, D., CLEGG, W. W., 2000. Nanoscale positioning for magnetic recording, *Sensors and Actuators*, 81, 313-316.
 - [6] HIMERATH, B. V., I KINGON, A., BIGGERS, J. V., 1983. Characterization and sintering of lead zirconate-titanate powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 790.
 - [7] HWANG, K. S., SONG, J. E., JO, J. W., YANG, H. S., PARK, Y. J., ONG, J. L., RAWLS, H. R., 2002. Effect of poling on growth of calcium phosphate crystal in ferroelectric BaTiO₃ ceramics, *Journal of Materials Science*, 13, 133-138.
 - [8] JAFFE, B., 1971, *Piezoelectric Ceramics*, Publication No. 0-12-379550*8, Academic Press, N.Y., USA.
 - [9] KAWAGUCHI, T., ADACHI, H., SETSUNE, K., YAMAZAKI O., WASA, K., 1984. PLZT Thin-Film Waveguides, *Applied Optics*, 23, 2187.
 - [10] KUROSAWA, M. K., 2000. State of the art surface acoustic wave linear motor and its future applications, *Ultrasonics*, 38, 15-19.
 - [11] MAEDA, R., TSAUR, J. J., LEE, S. H., ICHIKIM, 2004. Piezoelectric microactuator device, *Journal of Electroceramics*, 12, 89-100.
 - [12] PRESTON, K. D., HAERTLING, G. H., 1992. Comparison of electrooptic lead-lanthanum zirconate titanate films on crystalline and glass substrates, *Applied Physics Letters*, 60, 2831.
 - [13] REMBOLD, U., FATIKOW, S., 1997. Autonomus Microrobots, *Journal of Intelligent and Robotic Systems*, 19, 375-391.
 - [14] SCHNEIDER, J. S., 1991. Ceramic and Glasses, p. 1119, *Engineered Materials Handbook V4*, ASM 1991, Ohio, USA.
 - [15] STOTZ, S., 1987. Shift of the morphotropic phase-boundary in the PZT system under the influence of electric-fields and uniaxial stresses, *Ferroelectrics* 76, 123.
 - [16] TAKEUCHI, H. J., YOMURA, S., YAMAMOTO, E., ITO, Y., 1982. Electro-Mechanical Properties of (Pb, Ln) (Ti, Mn) O₃ Ceramics (Ln = Rare Earths), *Journal of the American Ceramic Society*.
 - [17] TAKAHASHI, T., 1990. Lead titanate ceramics with large piezoelectric anisotropy and their applications, *American Ceramic Society Bulletin*, 69, 4, 691-695.
 - [18] TRESSLER, J. F., ALKOY, S., NEWHAM, R. E., 1995. Piezoelectric sensors and sensor materials, *Journal of Electroceramics* 2,4, 277-272.
 - [19] UCHINO, K., 1986. Electrostrictive actuators - materials and applications, *American Ceramic Society Bulletin*, 65, 647.
 - [20] VENKATARAMANI, S., BIGGERS, J. V., 1980. Low-temperature fired PZT, *American Ceramic Society Bulletin*. 59, 462.
 - [21] WOOD, V. E., BUSCH, J. R., RAMAMURTHI, S. D., SWARTZ, S. L., 1992. Guided-wave optical-properties of sol-gel ferroelectric-films, *Journal of Applied Physics*, 71, 4557.