

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM POTASYUM NİOBAT PİEZOSERAMİKLERİN SPARK PLAZMA  
SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Canhan ŞEN**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği**

**Programı : Malzeme Mühendisliği**

**OCAK 2010**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM POTASYUM NİOBAT PİEZOSERAMİKLERİN SPARK PLAZMA  
SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Canhan ŞEN  
(506071427)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009  
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Gültekin GÖLLER (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)  
Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)**

**OCAK 2010**



## ÖNSÖZ

Bugüne kadar yapmış olduğum çalışmalarda hiç bir zaman desteğini esirgemeyen, bir yol gösterici olarak gördüğüm değerli bilim adamı, danışmanım Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e, katkılarından dolayı Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Prof. Dr. Onuralp YÜCEL, Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN' e ve Doç. Dr. Sedat ALKOY' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bana değerli zamanlarını ayırarak, bu çalışmanın oluşmasında emeği geçen Araş Gör. Berk ALKAN, Araş. Gör. İpek AKIN, Hüseyin SEZER, Talat Tamer ALPAK ve Hasan DİNÇER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda hiç bir yardımdan kaçınmayan çalışma arkadaşlarım Mehmet Mümtaz DOKUR, Elif YILMAZ, Özden ORMANCI ve Ayhan ERAY' a teşekkür ederim.

Beni hiç bir zaman yalnız bırakmayıp her şeyi beraberce paylaştığım dostlarıma, meslektaşlarıma ve dostlarıma Aziz GENÇ, Araş. Gör. Ahmet Umut SÖYLER, Eren SEÇKİN'e, Mithat Cem ELBİZİM' e, sahip olduğum değerler bütünü kazandıran,bugüne kadar hiç bir fedakarlıktan kaçınmayıp, attığım her adımda yanımda olan annem Armağan ŞEN ve babam Serdar ŞEN'e, teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2009

Canhan ŞEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti.....	2
1.2.1 Piezoelektrik Etki.....	2
1.2.2 Piezoelektrik Malzemeler.....	9
1.2.3 Perovskit Yapılı Piezoelektrikler.....	10
1.2.4 Niobat Temelli Piezoelektrik Seramikler.....	11
1.2.4.1 Katkılı Potasyum Sodyum Niobat Seramikleri.....	14
1.3.1 Sinterleme Teorisi.....	17
1.3.2 Spark Plazma Sinterleme Yöntemi.....	20
<b>2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>23</b>
2.1 Amaç ve Deneysel Yöntem.....	23
2.2 Deneylerde Kullanılan Malzeme, Alet ve Cihazlar.....	24
2.2.1 Kullanılan Malzemeler.....	24
2.2.2 Kullanılan Aletler ve Cihazlar.....	25
2.3 Deneyler ve Karakterizasyon.....	27
2.3.1 Toz Sentezi.....	27
2.3.2 Spark Plazma Sinterleme.....	28
2.3.3 Tavlama İşlemleri.....	29
2.3.4 Numune Hazırlama.....	29
2.3.5 Karakterizasyon.....	29
<b>3.SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....</b>	<b>31</b>
3.1 Yoğunluk Tayini.....	31
3.2 Mikrosertlik Tayini.....	32
3.3 Kristalografik İnceleme.....	32
3.4 Sinterleme Davranışının İncelenmesi.....	38
3.5 Mikroyapı İncelemesi.....	40
3.6 Ferroelektrik Özelliklerin İncelenmesi.....	44
<b>4.GENEL SONUÇLAR, YORUM VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>55</b>





## **KISALTMALAR**

<b>EPAC</b>	: Electric Pulse Assisted Consolidation
<b>KNN</b>	: Potasyum Sodyum Niyobat
<b>PAS</b>	: Plasma-Assisted Sintering
<b>PECS</b>	: Pulsed Electric Current Sintering
<b>PZT</b>	: Kurşun Zirkon Titanat
<b>SPS</b>	: Spark Plasma Sintering



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Gerilme ve piezoelektrik katsayılarının üç indisli sistemden iki indisli sisteme indirgenmesi.....	6
Çizelge 1.2 : Piezoelektrik matrisler için kristalografik ve sınırlayıcı nokta grupları.....	8
Çizelge 1.3 : KNN tipi piezoseramiklerin farklı üretim yöntemleri ile üretim sonuçları.....	13
Çizelge 2.1 : Deneilerde kullanılan kimyasallar.....	25
Çizelge 2.2 : Çeşitli KNN bileşimleri için başlangıç toz miktarları.....	27
Çizelge 2.3 : Katkılı ve katkısız KNN seramikleri için sinterlem sıcaklıkları ve süreleri.....	28
Çizelge 3.1 : KNN seramiklerine ait yoğunluk ölçümleri.....	31
Çizelge 3.2 : KNN seramiklerine ait mikrosertlik değerleri.....	32
Çizelge 3.3 : KNN numunelerine ait hesaplanmış latis parametreleri.....	37
Çizelge 3.4 : $\text{KNbO}_3$ ait ortorombik ve tetragonal faz özellikleri.....	38
Çizelge 3.5 : Rietveld metodu ile yapılan faz analizi.....	38



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Heckmann Diyagramı.....	3
Şekil 1.2 : Elektrik geçirgenlik altında polarizasyon mekanizmaları.....	4
Şekil 1.3 : Seramik tek kristal ve polikristalin haldeki tekstür edilmiş ve edilmemiş yapıları .....	9
Şekil 1.4 : Farklı fazların eşdeğer kutup eksenleri a)tetragonal için 6 b)ortorombik için 12 adet, c) rombohedral için 8 adet.....	10
Şekil 1.5 : Perovskit yapılı Baryum titanat yapısı .....	11
Şekil 1.6 : Sıcaklığa bağlı olarak KNN yapısında meydana gelen faz dönüşümleri .	12
Şekil 1.7 : (1-x)KNbO <sub>3</sub> (x)NaNbO <sub>3</sub> faz diyagramı .....	12
Şekil.1.8 : Geliştirilmiş olan katkılı piezoelektrik seramiğin kompozisyonun bir fonksiyon olarak piezoelektrik özelliklerindeki değişim ve diğer piezoelektrik gruplarıyla karşılaştırılması.....	14
Şekil 1.9 : Li katkısının bir fonksiyonu olarak KNN yapısında faz dönüşümleri .....	15
Şekil 1.10 : Li katkısının değişimine bağlı olarak latis parametresindeki değişim ...	15
Şekil 1.11 : (a) 180°ve (b) 90 domain duvarları .....	16
Şekil 1.12 : Sinterleme üretim şeması .....	17
Şekil 1.13 : Sinterleme türleri.....	17
Şekil 1.14 : Sinterleme esnasında meydana gelen temel olaylar .....	20
Şekil 1.15 : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik gösterimi .....	21
Şekil 2.1 : KNN seramiklerinin üretim ve karakterizasyon akış şeması .....	23
Şekil 2.2 : Nabertherm P320 yüksek sıcaklık fırını .....	25
Şekil 2.3 : SPS-7.40 MK-VII, SPS Syntex Inc Spark plazma sinterleme cihazı.....	25
Şekil 2.4 : JEOL JFM-7000 tarama elektron mikroskobu.....	26
Şekil 2.5 : Leica VMHT MOT mikrosertlik cihazı .....	26
Şekil 2.6 : Radiant Precision ferroelektrik test sistemi.....	26
Şekil 2.7 : Kalsinasyon aşamasında ağırlık CO <sub>2</sub> çıkışına bağlı ağırlık kaybı.....	28
Şekil 3.1 : (a)Saf ve (b) %2 Likatkısı yapılan KNN yapılarının XRD verileri .....	33
Şekil 3.2 : (a) %4ve (b) %6 Likatkısı yapılan KNN yapılarının XRD verileri.....	34
Şekil 3.3 : %8(a) ve %10(b) Li katkılı KNN seramikleri için XRD verileri.....	35
Şekil 3.4 : Sırasıyla hazırlanan tüm bileşimlerin bir arada XRD verileri (a)Kalsinasyon sonrası, (b)Sinterleme sonrası (c)Tavlama sonrası .....	36
Şekil 3.5 : (a) Katkısız ve (b)%2 Li içeren numunelere ait sıcaklık- yer değiştirme eğrileri .....	39
Şekil 3.6 : (a) %4 ve (b) %6 Li içeren numunelere ait sıcaklık- yer değiştirme eğrileri.....	39
Şekil 3.7 : (a) %8 ve (b) %10 Li içeren numunelere ait sıcaklık- yer değiştirme eğrileri.....	40
Şekil 3.8 : (a) saf KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	41

<b>Şekil 3.9 :</b> (a) Atomik oranda %2 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	41
<b>Şekil 3.10 :</b> (a) Atomik oranda %4 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	42
<b>Şekil 3.11 :</b> (a) Atomik oranda %6 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	42
<b>Şekil 3.12 :</b> (a) Atomik oranda %8 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	43
<b>Şekil 3.13 :</b> (a) Atomik oranda %10 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.....	43
<b>Şekil 3.14 :</b> (a) Katkısız ve (b) %2 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.....	44
<b>Şekil 3.15 :</b> (a) %4 ve (b) %6 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.....	45
<b>Şekil 3.16 :</b> (a) %8 ve (b) %10 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.....	45

## **SODYUM POTASYUM NİOBAT PİEZOSERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

### **ÖZET**

Yeni kurşun içermeyen malzemeler alanındaki çalışmalar, yüksek performanslarına karşın çevre üzerindeki yıkıcı etkilerinden dolayı kurşun içeren piezoseramiklerin yerini alması için 1960'lu yıllardan bu yana artan bir ivmeyle sürdürülmektedir. Bu malzemeler arasında potasyum sodyum niobat (KNN) seramikleri, en çok gelecek vaad eden piezoelektrik malzemelerdir. Potasyum ve sodyumun sinterleme sırasında kaybindan dolayı oluşan stokiometri değişimi ve zayıf sinterleme davranışları nedeniyle konvansiyonel sinterleme yöntemleri kullanılarak yüksek rölatif yoğunluklu sodyum potasyum niobat seramiklerinin elde edilmesi mümkün olmamıştır. Sinterleme davranışını iyileştirmek amacıyla yapıya çeşitli katkı elemanları eklendiği gibi, farklı üretim teknikleri uygulanarak yüksek yoğunluklu yapı eldesi için çalışılmaktadır.

Bu çalışmada, katkısız ve lityum katkılı potasyum sodyum niobat seramikleri sinterleme özelliklerinin artırılması için toz sentezi esnasında başlangıç tozlarının nem tutma özellikleri göz önünde bulundurularak, sinterleme esnasında potasyum ve sodyum kayıplarının engellenmesi amacıyla spark plazma sinterleme yöntemiyle üretim gerçekleştirilmiştir.

Üretilen bu seramiklerin lityum katkısına bağlı sertlik ve yoğunluk değişim yanı sıra alan emüsyonlu taramalı elektron mikroskobu analizleri ile tane boyutları ve kırılma davranışları belirlenmiştir. Lityum katkısı ile seramiklere ait X ışını kırınım paternleri, kalsinasyon, sinterleme ve tavlama aşamalarında incelenerek kristalografik yapısı ve lityum katkı oranına bağlı olarak meydana gelen faz dönüşümleri gözlemlenmiştir. Rietveld analizi ile ortorombik ve tetragonal faz oranları belirlenmiştir. Elde edilen farklı oranlarda lityum katkılı seramiklerin ferroelektrik davranışlarının incelenmesi amacıyla elektrik alan-polarizasyon eğrileri çizdirilerek hem yapısal hem de elektronik özellikleri en yüksek kompozisyonun ( $K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$  olduğu anlaşılmıştır.





## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POTASSIUM SODIUM NIOBATE PIEZOCERAMICS PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING**

### **SUMMARY**

Studies to replace high performance lead-based piezoceramics with new lead-free materials due to their harmful effects on environment have been studied with increasing momentum since 1960s. Among these lead-free materials, potassium-sodium niobate ceramics are the most promising ones. Due to stoichiometry changes and low sintering ability of potassium and sodium, it has not been possible to develop high density potassium-sodium niobate ceramics using conventional sintering techniques. Various substitution to the structure are being made in order to increase the sintering ability. Also different production techniques are being implemented to achieve a high density structure.

In this study, Spark Plasma Sintering production technique has been utilized to increase the sintering ability of pure and Li substituted potassium sodium niobate ceramics; by taking into account the moisture absorption and volatility characteristics of initial powders during powder synthesis.

Lithium substitution-related hardness and density changes have been examined. Also FE-SEM analyses have been utilized to identify the grain size and fracture behaviour of these ceramics. Crystallographic structure and phase transitions of lithium substituted potassium sodium niobate ceramics were examined by X-ray diffraction patterns after calcination, sintering and annealing processes respectively. Orthorhombic-tetragonal phase ratios were determined by Rietveld analysis. Ferroelectric behaviour of Li modified KNN ceramics were determined by electric field polarization hysteresis loops and It was understood that  $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$  is peak point of both structural and electronics characteristics.



# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Piezoelektrik etkinin 1880 yılında Pierre Curie tarafından keşfedildiği günden bu yana piezoelektrik kristaller, bir çok araştırmanın merkezinde yer alıp, gelişimini günümüze kadar devam ettirmiştir. Günümüzde dönüştürücü aktuator, osilatör veya sensor gibi kullanım alanları bularak atomik çözünürlükte görüntüleme, akustik algılama, medikal görüntüleme, dijital veri depolama, elektro optik ve optik modülasyon gibi bir çok ileri uygulamanın vazgeçilmez parçası konumundadırlar [1]. İlk keşfedilen piezoelektrik seramiğin baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) olmasıyla beraber kurşun bazlı piezoseramikler (PZT) sahip oldukları yüksek performans nedeniyle en yaygın kullanılan piezoelektriklerdir. Kurşun bazlı seramiklerin üretim süreçleri ve kullanım şartlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki yıkıcı etkilerinden dolayı bu seramiğin üretimi ve kullanımı kısıtlanmakta, bu sektörler ve çalışma alanları için ise geliştirilmekte olan kurşun içermeyen seramikler bulunmaktadır.

Kurşun içeren piezoseramikler yaklaşık olarak ağırlıkça %60 oranında kurşun içerirler. Kurşun, insan sağlığına ve doğaya telafi edilmesi güç hasarlar vermektedir. Kurşun içeren malzemelerin üretimi esnasında kurşun oksit buharının kontrolü oldukça zor olduğundan doğaya yayılmakta ve kalıntılarının uzaklaşması oldukça uzun zaman almaktadır.

Avrupa Birliği, çevresel önlem kararları çerçevesinde kimyasal olarak zararlı malzemelerin kullanımının saf dışı bırakılması ya da en aza indirgenmesini hedeflemektedir. 5. Çerçeve Programı (The 5th Framework Programme) çerçevesinde, amaçlar göz önünde bulundurularak, kurşun zirkon titanatın (PZT) yerini büyük ölçüde alacak yeni kurşun içermeyen seramiklerin geliştirilmesine önem verilmiştir. Bu çerçevede G5RD-CT-2001-00431(LEAF) alkali niyobat temelli kurşun içermeyen seramikler ve G5RD-CT-2001-00546 (PIRAMID) ileri uygulamalar için tekstürlü, kalın filmler ve çok tabakalı yüksek hassasiyetli yeni piezoseramikler adı altında gerçekleştirilmiştir [2,3]. Kurşun içermeyen

piezoseramiklerden günümüzde öne çıkan potasyum sodyum niobat (KNN) seramikleridir. Bu seramikler son yıllarda elektriksel özellikleri bakımından kurşun bazlı seramiklerle karşılaştırılabilecek seviyeye gelmişlerdir. Bu seramiklerin sahip olduğu bu özelliklere karşın, karşılaşılan en önemli sorun ise potasyum sodyum niobat seramiklerinin üretim prosesinde meydana gelen zorluklardır. İçindeki bileşenlerin neme karşı hassasiyetinin, sinterlenme davranışının düşük olması yeni yöntemler üzerine yoğunlaşılmasını sağlamıştır. Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme yöntemlerin kullanılarak üretilen bu seramiklerde bahsedilen problemlerin birçoğu aşılabilmektedir [4]. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemlerinde numune dışarıdan bir ısı kaynağı ile ısıtılırken, spark plazma sinterleme yönteminde ise numune elektrik akımı ile ısıtılmaktadır. Böylece malzemenin sinterleme prosesi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında hem daha düşük sıcaklık hem de daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu iki parametre doğrultusunda, malzeme tane kabalaşması en aza indirgenmektedir.

Bu çalışmada, potasyum sodyum niobat (KNN) tipi piezoelektrik seramiklerin bir diğer alkali element ile katkılanarak yüksek rölatif yoğunlukta üretilmesi ve mikroyapısal, kristalografik ve ferroelektrik özellikleri karakterize edilerek araştırılması amaçlanmaktadır.

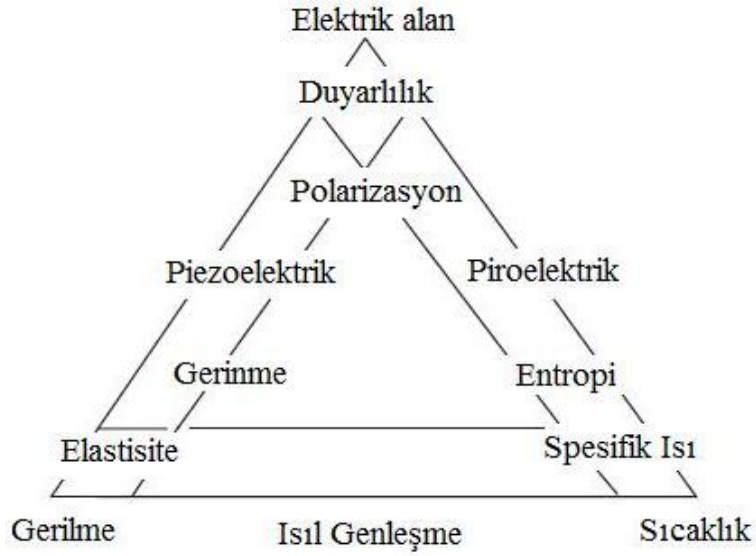
Bu amaç doğrultusunda, lityum katkılı KNN tipi piezoseramiklerin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmesi konu edinilmiştir.

## **1.2 Literatür Özeti**

### **1.2.1 Piezoelektrik Etki**

Malzemelerin elastisite, spesifik ısı ve elektrik alan geçirgenliğini de içeren elektrik alan duyarlılığı gibi temel özellikleri, sıcaklık, elektrik alan, gerilme gibi fiziksel etkilere karşı gösterecekleri davranışları belirler ve açıklarlar. Kristal yapılar için bu davranışlar, kristal fiziğinin bazı temel öğelerini ortaya koymaktadır. Bu temel öğeler, fiziksel etkilere karşı malzemenin gösterdiği entropi, polarizasyon, deformasyon gibi doğrudan tepkileri ve fiziksel etkilerin malzeme üzerindeki lineer ilişkisinin piroelektrik, piezoelektrik, ısıl genleşme gibi sonuçlarıdır. Fiziksel etkiler ile malzeme özellikleri arasındaki bu etkileşim Şekil.1.1' de verilen Heckmann

Diyagramı'nda en iyi şekilde gösterilmektedir. Piezoelektrik kavramı, malzemeye etkileyen gerilme altında elektrik alan oluşması ya da tam tersini ifade etmektedir. Bu durum elektrik alan ve gerilmenin malzeme üzerindeki lineer ilişkisinin temel sonucudur. Aynı zamanda malzemenin temel özellikleri olan polarizasyon ve gerilme arasındaki lineer ilişkiyi de tanımlar [5].



**Şekil 1.1** : Heckmann Diyagramı [5].

Piezoelektrik kavramında, malzemenin gerilme ( $X$ ) ve elektrik alan ( $E$ ) ile olan ilişkisi matematiksel bir fonksiyona dönüştürüldüğünde malzemenin özelliğini tanımlayan piezoelektrik katsayısı ( $d$ ) karşımıza çıkmaktadır. Malzeme üzerine etkileyen gerilme malzeme içerisinde dipollerin oluşumuna ve dolayısıyla malzemenin polarizasyonuna ( $P$ ) neden olmaktadır. Fiziksel etkilerle malzemenin piezoelektrik özelliği arasındaki ilişki aşağıdaki fonksiyonda ifade edilmiştir **(1.1)**.

$$P=dX \quad (1.1)$$

Ayrıca deformasyonun ( $x$ ) elektrik alanına bağlılığı da matematiksel olarak aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir **(1.2)**.

$$x=dE \quad (1.2)$$

Bu iki fonksiyon elektrik alan ve gerilmenin malzeme üzerindeki lineer ilişkisini açıklamaktadır. Dielektrik sabiti  $K$ , malzemenin elektrik yükünü biriktirebilme kabiliyetidir. Dielektrik sabiti skalar formda yazılışı denklemde görülmektedir **(1.3)**.

$$D=\epsilon E \quad (1.3)$$

Birimi  $C/m^2$  olan elektrik yer değişimi ( $D$ ), birimi  $F/m$  olan elektriksel geçirgenlik ve gösterilen elektrik alanın ( $E$ ) birimi  $V/m$  ile ifade edilir. Dielektrik sabiti ( $K$ ) ise relatif geçirgenlik denklemde gösterilmektedir (1.4).

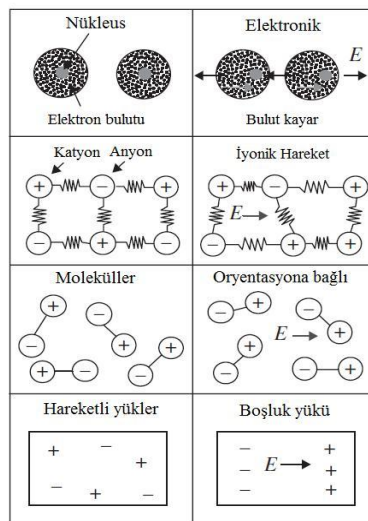
$$K = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1.4)$$

Boşluğun geçirgenliği  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} F/m$  dir. Denklemde, elektrik yer değişimi ( $D$ ) elektrotta biriktirilen yükün yanı sıra polarizasyon,  $P(C/m^2)$  ile oluşan yklerin toplamına eşittir (1.5).

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.5)$$

Havanın dielektrik sabiti 1 atm basıncı altında 1,0006'dır. Çoğu seramik ve polimer için bu değer 2 ile 10 arasındadır. Bu tip düşük yoğunluklu polietilen için bu değer 2,3, silika camı için ise 3,8' dir. NaCl ve  $Al_2O_3$  gibi iyonik bağlı seramikler için  $K$  değeri 6 ile 10 arasındadır.  $K$  değeri yüksek olan malzemelerden su için bu değer yaklaşık 80 iken  $BaTiO_3$  gibi özel dipol hareketleri ve ferroelektrik faz dönüşümleri içeren polarizasyon mekanizmasına sahip seramikler için bu değer 1000 kadardır [5,6].

Her atomun etrafındaki elektron bulutu indirgenmiş değişimde meydana gelen polarizasyon elektronik katkı tüm malzemelerde görülür. İyonik katkı ortak olup, elektrik alandaki anyonlar ve katyonların relatif hareketleri ile ilgilidir. Oryantasyona bağlı polarlanabilirliği, alandaki moleküler dipollerdeki değişime bağlı meydana gelir. Çoğu malzemelere uygulanan alanlar altında elektronlar veya iyonlar g edilebilirliği şeklindeki mobil yük taşıma şeklinde oluşur.



şekil 1.2 : Elektrik geçirgenlik altında polarizasyon mekanizmaları [6].

Dielektrik yer değiştirme ( $D$ ), birim alana etkiyen elektriksel akı yoğunluğunun ifade olup, aşağıdaki denklemde verilmiştir **(1.6)**.

$$D = dX + \epsilon^X E \quad (1.6)$$

Buradan da birim gerilme için indirgenmiş polarizasyon net olarak anlaşılabilir.  $\epsilon^X$  ise gerilim sabit kaldığında geçirgenlik miktarıdır. Zıt piezoelektrik etki için, indirgenmiş gerilme  $x$  uygulanan elektrik alan altında řu şekilde tanımlanabilir **(1.7)**.

$$X = X^E x + dE \quad (1.7)$$

Bu durumda,  $d'$  nin birimi, metre/Volt,  $X^E$  elastik komplians ve elektrik alan altında sabit kalır. Buna karşın,  $d$  birimi, direk etki için kullanılanı farklıdır.

Piezoelektrik bir elemanın elektriksel-mekanik enerji dñuřümü etkisi, elektromekanik eşleme etkisi  $k$  ile tanımlanmaktadır.  $k'$  nin karesi, elektriksel enerjiye dñuřtürülen mekanik enerjinin kesiridir **(1.8), (1.9)**.

$$k^2 = \frac{\text{elektriksel enerjiye dñuřtürülen mekanik enerji girdisi}}{\text{mekanik enerji girdisi}} \quad (1.8)$$

$$k^2 = \frac{\text{mekanik enerjiye dñuřtürülen elektrik enerjisi girdisi}}{\text{elektrik enerjisi girdisi}} \quad (1.9)$$

$k^2$  iki enerji arasındaki dñuřüm sebebiyle oluşan kayıplardan her zaman 1' den küçüktür [5,6].

Piezoelektrik etki yöne ve simetriye bağımlıdır. Polarizasyonun bir vektör ve gerilmenin ikinci dereceden bir tensör olduğu göz önünde bulundurularak, piezoelektrik katsayısı iki değişken ve üç yöne bağımlıdır. Üç boyutlu koordinat sisteminde polarizasyon aşağıdaki gibi ifade edilir **(1.10)**.

$$P_j = d_{jkl} X_{kl} \quad (1.10)$$

Ancak bu yeni koordinat sistemine geçildiğinde polarizasyon gerilmeye bağlı ifade edilirken piezoelektrik katsayısının bir düzeltme çarpanına ( $a$ ) ihtiyacı vardır **(1.11)**.

$$P'_i = a_{ij} P_j = a_{ij} d_{jkl} X_{kl} \quad (1.11)$$

Gerilme yeni koordinasyon sistemine göre dñuřtürüldüęü takdirde aşağıda verilen ifade yazılabilir **(1.12)**.

$$P'_i = a_{ij} d_{jkl} a_{mk} a_{nl} X'_{mn} = d'_{imn} X'_{mn} \quad (1.12)$$

Böylece piezoelektrik etki, polar üçüncü dereceden tensöre dönüşür **(1.13)**.

$$d'_{imn} = a_{ij} a_{mk} a_{nl} d_{jkl} \quad (1.13)$$

$3^3=27$  tensör komponenti içeren bu yapı, gerilme tensörleri simetrik olduğundan ( $X_{ij}=X_{ji}$ ) yalnızca 18 komponenti bağımsızdır. Bu yüzden piezoelektrik etki  $6 \times 3$ ' lük matris ile gösterilebilir. Piezoelektrik etki için matris formunda sadece iki alt indis kullanılır **(1.14)**.

$$P_i = d_{ij} X_j \quad (1.14)$$

Bu indislerden  $i$ , 1 ile 3 arasındaki değişirken,  $j$  ise 1 ile 6 arasında değişmektedir.

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13}d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23}d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33}d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Tensör katsayıları  $d_{ijk}$  ve matris katsayısı  $d_{ij}$  arasındaki ilişkinin belirlenmesi için,  $P_1$  ilk tensör formunda aşağıda verildiği gibi matriste yazılır **(1.16)**.

$$P_1 = d_{1jk} X_{jk} = d_{111} X_{11} + d_{121} X_{12} + d_{113} X_{13} + d_{121} X_{21} + d_{122} X_{22} + d_{123} X_{23} + d_{131} X_{31} + \\ d_{132} X_{32} + d_{133} X_{33} \quad (1.16)$$

Gerilme ve piezoelektrik katsayıları iki indisli sistemi indirgenebilir. Burada  $j=1,2,3$  matris katsayıları  $d_{ij}=d_{ijj}$  ve  $j=4,5,6$  ise  $d_{ij}=2d_{ikl}$  şeklinde oluşur ve bu katsayıların denkliği Çizelge 1.1' de verilmiştir.

**Çizelge 1.1 :** Gerilme ve piezoelektrik katsayılarının üç indisli sistemden iki indisli sisteme indirgenmesi.

Gerilme	Piezoelektrik katsayısı
$X_{11} = X_1$	$d_{111} = d_{11}$
$X_{22} = X_2$	$d_{122} = d_{12}$
$X_{33} = X_3$	$d_{133} = d_{13}$
$X_{23} = X_{32} = X_4$	$d_{123} + d_{132} = 2d_{123} = d_{14}$
$X_{13} = X_{31} = X_5$	$d_{131} + d_{113} = 2d_{113} = d_{15}$
$X_{12} = X_{21} = X_6$	$d_{112} + d_{121} = 2d_{112} = d_{16}$



Bu durumda, 1 yönündeki polarizasyon aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir (1.17).

$$P_1 = d_{1j} = d_{11}X_{11} + d_{12}X_2 + d_{13}X_3 + d_{14}X_4 + d_{15}X_5 + d_{16}X_6 \quad (1.17)$$

Ters piezoelektrik etki için ise, deformasyon ( $x$ ) elektrik alanı ( $E$ ) ile ilgilidir (1.18).

$$x_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (1.18)$$

Matris formunda yazıldığında denklem aşağıdaki şeklini alır (1.19).

$$(x) = (d)_t(E) \quad (1.19)$$

Ters piezoelektrik etki de polarizasyon gibi matris halinde aşağıdaki gibi ifade edilebilir (1.20).

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11}d_{21}d_{31} \\ d_{12}d_{22}d_{32} \\ d_{13}d_{23}d_{33} \\ d_{14}d_{24}d_{34} \\ d_{15}d_{25}d_{35} \\ d_{16}d_{26}d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Belli bir yöndeki polarizasyon sadece gerilmenin uygulandığı yönde değil, farklı yönlerdeki piezoelektrik katsayılarına da bağlı olduğu ve tersinir durumda, belli bir yönde oluşan gerilmenin de sadece uygulanan elektrik alan yönünde değil, diğer yönlerdeki piezoelektrik katsayılarına da bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum uygulamada, piezoelektrik malzemelerin anizotropik davranışlarına sebep olmaktadır. Farklı yönlerde uygulanan elektrik alan veya mekanik etki ile değişme gözlenmektedir. Bu yüzden  $d$  bir tensördür ve piezoelektrik malzemelerin sahip olduğu iki alt indis 1, 2 veya 3 ile bir çok fiziksel özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. 3 yönü, malzemenin kutuplama yönünü göstermektedir. 1 ve 2 ise düzlem normalinden 3 yönüne olan ortogonal eksenlerdir. Piezoelektrik şarj sabiti,  $d_{ij}$  ilk alt indis, malzemedeki ortaya çıkan polarizasyon yönü veya uygulanan elektrik alanı yönüdür. İkinci alt indis, uygulanan gerilme veya indirgenen deformasyondur.  $d_{33}$ , her birim 3 yönünde uygulanan gerilmeye karşılık 3 yönünde indirgenmiş polarizasyonu temsil etmektedir.  $d_{31}$ ' de ise yine her birim 3 yönünde uygulanan elektrik alanı için 1 yönündeki indirgenen deformasyonu temsil etmektedir. Piezoelektrik etki, yalnızca 3 kristal sınıfında görülmektedir. Piezoelektrik özellik göstermeyen gruplardan ikisi sentrosimetriktir. Simetri merkezi varlığı, tüm

piezoelektrik katsayıları ortadan kaldırmaktadır. Çizelge 1.2' de nokta gruplarına bağlı olarak piezoelektrik matrisler yer almaktadır [5-7].

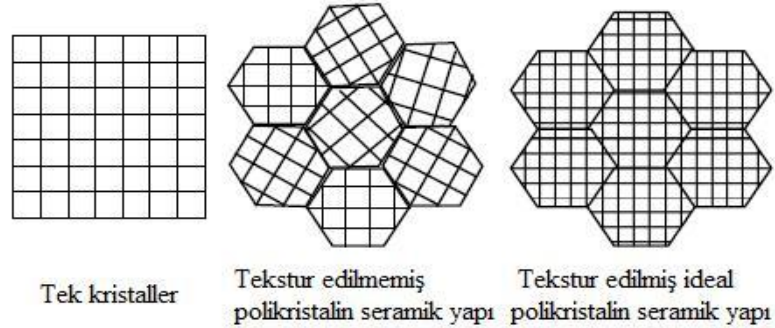
**Çizelge 1.2 :** Piezoelektrik matrisler için kristalografik ve sınırlayıcı nokta grupları.

Nokta grupları $\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m\bar{3}, 432, m\bar{3}m, \infty/m, \infty/m\bar{m}, \infty\infty, \infty\infty m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Nokta grubu 1	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$ (18)
Nokta grubu 2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (8)
Nokta grubu $m$	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$ (10)
Nokta grubu $mm\bar{2}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (5)
Nokta grubu 222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (3)
Nokta grubu 3	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (6)
Nokta grubu $3\bar{2}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (2)
Nokta grubu $3m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (4)
Nokta grubu 4, 6, $\infty$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (4)
Nokta grubu $\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & -d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (3)
Nokta grubu $4mm, 6mm, \infty m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (3)
Nokta grubu $422, 622, \infty 2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (1)
Nokta grubu $\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$ (2)
Nokta grubu $\bar{6}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (2)
Nokta grubu $\bar{6}m2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ (1)
Nokta grubu $\bar{4}3m, 23$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$ (1)

## 1.2.2 Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrikleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özellikleri, kutuplanma davranışlarıdır. Ferroelektrik malzemeler olarak tanımlanan bir grup piezoelektrik malzeme, elektrik alan olmadığı durumda da kendiliğinden polarize olurlar. Bu kendiliğinden polarizasyon, Curie sıcaklığının altında ( $T_C$ ) birim kafes içinde katyon ve anyonların yerleşiminin bir sonucu olarak meydana gelir. Kendiliğinden oluşan polarizasyonun yönü, dışarıdan uygulanan elektrik alan ile değiştirilebilir.

Curie sıcaklığının altında, ferroelektrik bir seramik, kutuplama eksenine yönü boyunca uzamaktadır, böylece dipoller her bir tane içerisinde şekillenir. Ancak her tane içerisinde rastgele oryantasyonu ile her bir taneden polarizasyonun engellenmesi sonucu seramik yapı her ne kadar kuvvetli bir piezoelektrik olsa da net kutuplanma sıfırdır. Bu sebeple, piezoelektrik bir seramiğin kutuplanma eksenine uygulanan elektrik alanına en yakın yönde oluşur ve tanelerin bu yönelimi kristalin simetrisinden kaynaklanmaktadır. Bu proses kutuplama olarak adlandırılır. Şekil 1.3’te görüleceği gibi polikristalin seramikler kutuplama sonrasında, tek kristale benzerlik göstermektedir ve net bir kutuplamaya sahiptir.



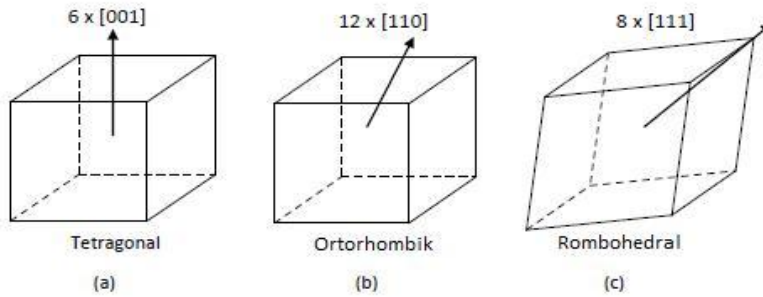
**Şekil.1.3 :** Seramik tek kristal ve polikristalin haldeki tekstür edilmiş ve edilmemiş yapıları.

Tipik bir perovskit kristal olan,  $BaTiO_3$  ferroelektrik davranışı ilk olarak keşfedilen piezoelektrik seramiktir. Sahip olduğu görece yüksek eşleme faktörü ve işlem sıcaklığı aralığı sebebiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Sonrasında ise daha yüksek piezoelektrik özelliklere sahip malzeme arayışı söz konusu olmuştur.

1954 yılında, Jaffe ve ekibi tarafından sürdürülmekte olan araştırmalar sonucu meydana çıkan PZT (kurşun zirkonat titanat) katı çözeltileri, o güne dek var olan malzemeleri saf dışı bırakacak düzeyde öne çıkmıştır. Ancak göz önünde

bulundurulması gereken bir diğer husus ise, bu bileşiğin ağırlıkça %60 ve üstünde kurşun içermesidir [8].

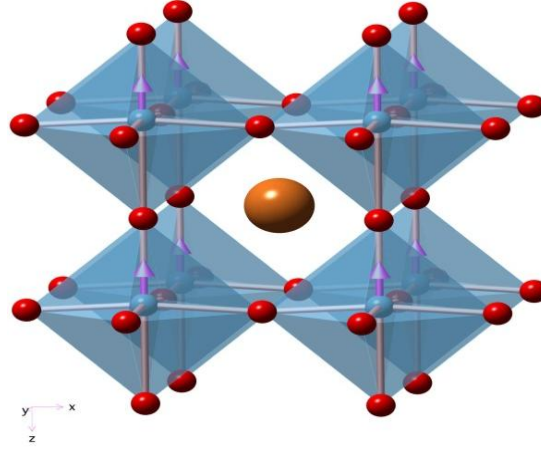
Bir diğer kurşun içeren malzeme grubu ise bilinen en yüksek piezoelektrik katsayısına sahip olan  $Pb(Zn,Nb)O_3$ - $PbTiO_3$  (PZN-PT) and  $Pb(Mn,Nb)O_3$ - $PbTiO_3$  (PMN-PT) ferroelektrik relaksörler ailesidir. Belirli kompozisyon ve kristal oryantasyonunda, piezoelektrik katsayı, 2500 pC/N' ye kadar yükselmektedir [9]. Bu mertebedeki yüksek piezoelektrik özellikler, morfotropik faz sınırına bağlıdır. Morfotropik faz sınırına bağlı sağlanan yüksek elektromekanik özellikler kurşun içermeyen piezoelektrik seramikler için de uygulanmaktadır. Morfotropik faz sınırında malzemenin gösterdiği yüksek özellikler, istatistiksel olarak kutuplama prosesinde kutup eksenlerinin değişmesi olarak tanımlanabilir. Bir piezoelektrik seramik kutuplandığında, taneler içinde farklı kutup eksenleri kristalografik simetrisinin izin verdiği yönlere doğru değişmeye zorlanır. Şekil 1.4'te de görüleceği üzere verilen belirli bir kristalografik simetride, dipollerin değişebildiği sabit sayıda eşdeğer kutup eksenleri vardır.



**Şekil 1.4 :** Farklı fazların eşdeğer kutup eksenleri (a)tetragonal için 6, (b)ortorombik için 12 adet, (c) rombohedral için 8 adet [9].

### 1.2.3 Perovskit Yapılı Piezoelektrikler

Perovskit yapılı piezoelektrikler, tüm piezoseramikler içinde büyük bir öneme sahiptir. Günümüzde kullanılmakta olan piezoelektrik malzemelerin büyük çoğunluğu bu ailenin içindedir. Bu yapı  $ABO_3$  şeklinde olup, basit kübik birim hücre olarak adlandırılmaktadır. Hücrenin köşe noktaları olarak verilen  $A(0,0,0)$ ,  $Pb$ ,  $Ba$ ,  $K$ ,  $Na$  gibi büyük çaplı katyon, merkezinde  $B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$   $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Mg$ ,  $Zr$  gibi daha küçük çaplı bir katyon, hücrenin yüzeylerinde  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ise oksijen atomları bulunmaktadır [10, 11].



**Şekil.1.5** : Perovskit yapılı Baryum titanat yapısı [12].

Şekil 1.5’ te köşe bağlantılı oksijen oktahedra ile oktahedronun merkezinde(B) bulunan küçük katyon ve dodekahedral boşlukları ile oksijen oktahedralin arasını doldurmakta olan büyük çaplı katyon(A) görülmektedir.

Perovskit oluşturacak çeşitli katyonların kafes içinde ne kadar uyum sağlayacakları aşağıdaki Goldschmidt faktörü vasıtasıyla öngörülmektedir **(1.21)**.

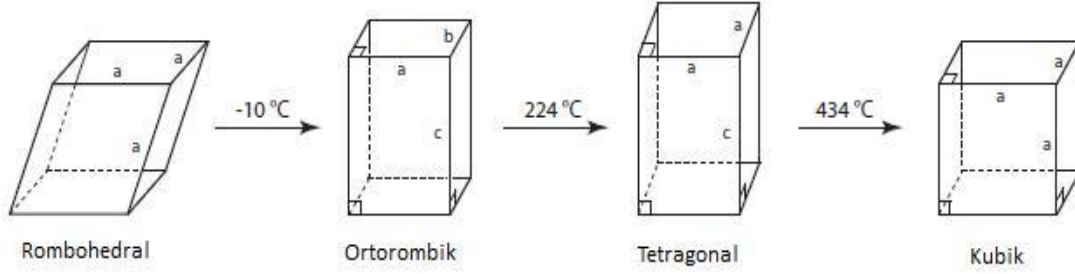
$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.21)$$

Denklemden görülen  $t$ , tolerans faktörü,  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$  ‘ nin yapıya katılan katyon ve oksijenlerin iyonik yarıçaplarını temsil etmektedir. Şayet perovskit yapı içerisinde tüm iyonlar arasındaki bağlanma, kusursuz perovskit yapı için ideal olarak iyonik ise, tolerans faktörü 1’ dir.  $t$  değeri,  $0,95 < t < 1,0$  arasında olduğu takdirde kübik ve düşük miktarda distorsiyona yatkın ancak ferroelektrik olmayan yapıdadır.  $t$  değeri 1’ den büyük ise yapı ferroelektriktir.

#### 1.2.4 Niobat Temelli Piezoelektrik Seramikler

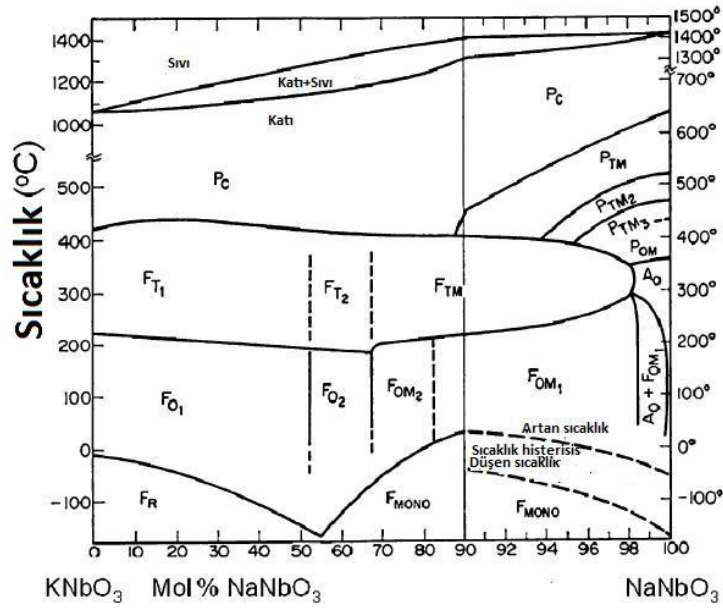
Niobat temelli piezoseramiklerden olan KNN seramikleri, perovskit yapıdadırlar ve kurşun içermeyen piezoseramikler sınıfında yüksek piezoelektrik özellikleriyle öne çıkmaktadırlar.  $BaTiO_3$ ’ e benzer bir faz geçişine sahip olan potasyum niobat seramikleri,  $434^\circ C$  Curie sıcaklığına( $T_c$ ) sahiptirler PZT gibi KNN de de en yüksek elektromekanik etki morfolotropik faz sınırında görülmektedir. Morfolotropik faz sınırı, katı çözeltilerin faz diyagramlarında keskin bir çizgi ile gösterilen farklı iki kristal fazı birbirinden ayıran ancak bu çizgi üzerinde aynı anda her iki fazın da

bulunabildiği konstrasyon durumudur. Saf KNN yapısında morfortropik faz sınırında Ortorombik-tetragonal geçişi görülmekte olup, bu geçişin gözlemlendiği sıcaklık 224°C' dir. Şekil 1.6' da ise diğer faz geçişleri görülmektedir [13].



**Şekil 1.6 :** Sıcaklığa bağlı olarak KNN yapısında meydana gelen faz dönüşümleri.

(1-x)KNbO<sub>3</sub>-(x)NaNbO<sub>3</sub> katı çözeltilisine ait faz diyagramı Şekil 1.7' de verilmiştir. Morfortropik faz sınırı yaklaşık olarak %52 NaNbO<sub>3</sub>' te yer almaktadır. Bu kompozisyonda iki ayrı F<sub>O1</sub> ve F<sub>O2</sub> iki ayrı ortorombik yapı meydana gelir.



**Şekil 1.7 :** (1-x)KNbO<sub>3</sub>-(x)NaNbO<sub>3</sub> faz diyagramı [14].

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, KNN tipi seramikler, KNbO<sub>3</sub>' e benzer çoklu faz geçişlerine sahiptir. KNN tipi seramiklerin Curie sıcaklığı da yine KNbO<sub>3</sub> yapısına benzer olarak yaklaşık olarak 430°C olup, ortorombik tetragonal faz geçiş sıcaklığı 224°C' dir. Bunların bir sonucu olarak KNN tipi piezoseramikler oda sıcaklığında

stabil davranış gösterirler [15]. Potasyum niobat seramiklerinin yukarıda belirtilmiş avantajları yanı sıra, dezavantajlarının başında konvansiyonel yöntemlerle sinterleme ile elde edilen düşük yoğunluklarıdır. Daha yoğun yapılar elde etmenin yolu olarak konvansiyonel yöntemlerin dışında kalan sıcak pres ve spark plazma sinterleme yöntemidir. Bu yöntemlerle yaklaşık olarak tam yoğun, homojen ve ince taneli yapılar elde edilebilir. 2006 yılında Du ve ekibi tarafından yapılan atmosferik koşullarda yapılan KNN çalışması, 1962 yılında Jaeger ve Egerton tarafından sıcak pres ile yapılan çalışma, Jaeger ve Bieling sıcak izostatik pres sinterleme işlemi ile ve Zhang ve ekibinin 2006 yılında gerçekleştirmiş olduğu SPS yöntemiyle yaptığı çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 1.2’ de yer almaktadır.

**Çizelge 1.2** : KNN tipi piezoseramiklerin farklı üretim yöntemleri ile üretimi sonuçları.

<b>Özellikler</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
<b>Yoğunluk [g/cm<sup>3</sup>]</b>	4,40(%97,56)	4,46(98,89)	4,50(99,78)	-
<b>d<sub>33</sub> [pC/N]</b>	120	160	-	~145
<b>tan δ [%]</b>	-	-	-	~0,03
<b>k<sub>p</sub></b>	0,40	0,45	0,45	0,35
<b>E [F/m]</b>	~500	420	400	700

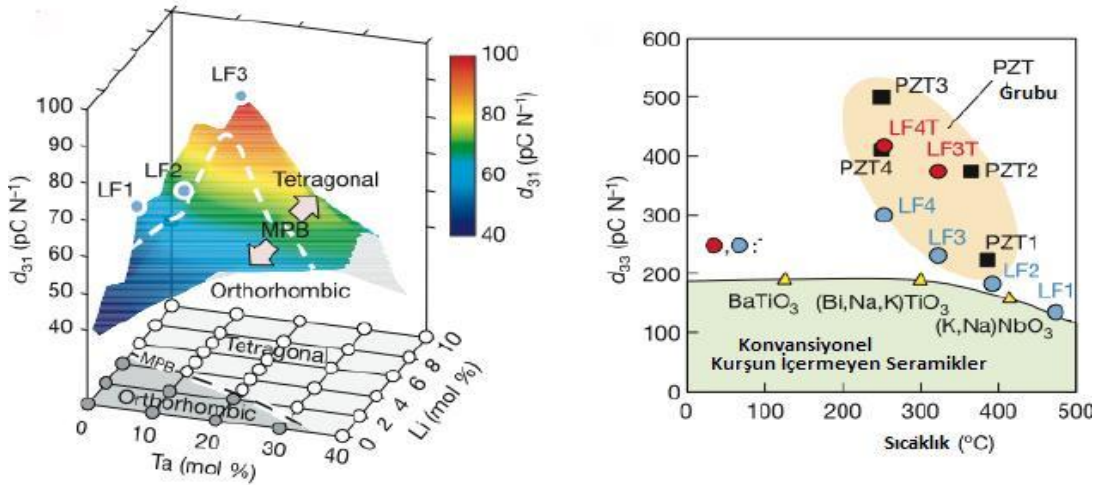
(a)1120 °C 2 saat süresince atmosferik ortamda sinterleme(Du, 2006) (b)1100 °C 20 dakika süresince sıcak preste sinterleme(Jaeger, Egerton, 1962) (c) 1080°C 30 dakika süresince sıcak izostatik preste sinterleme (Egerton ve Bieling, 1968) (d)1040-1100°C 3 dakika spark plazma sinterleme sonrası 950 °C 5 saat tavlama(Zhang, 2006) [4]

Bu yöntemlerin yanı sıra yoğunluk artışı, dopant katkısı ile sağlanmıştır. CuO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapılarının %1 molar oranına kadar yapılan katkıları ile optimum sinterleme davranışında gelişim görülmemiştir [20]. Ancak bir diğer çalışmada CuO katkısıyla ek olarak katılan B katyonu ile oluşturulan K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub> ile sinterleme davranışında artış gözlenmiştir fakat eşleme katsayısında ise bir miktar artış görülmüştür [21]. %1 oranında yapılan ZnO katkısı ile elektromekanik özelliklerde artış görülmüştür [22].



### 1.2.4.1 Katkılı Potasyum Niobat Seramikleri

Saf potasyum sodyum niobat seramikleri(KNN), elektromekanik özelliklerinin geliştirilmesi için morfortropik faz geçişine imkan sağlayacak şekilde dizayn edilmesi gerekmektedir. KNN piezoelektrik seramikleri dönüştürücüler için önem taşıyan bant aralığı ve hassasiyet için temel nitelikte olan yüksek eşleme katsayısına sahiptirler. Dielektrik kayıpları ve geçirgenlikleri düşük olan KNN seramikleri, yüksek frekanslarda elektriksel empedans açısından dikkate değer özelliklere sahiptir, son olarak düşük yoğunlukları ile teknolojik uygulamalarda kullanıma uygun bir malzeme grubudur. KNN seramikleri üzerine araştırmaların artışıdaki en önemli sebeplerden biri de Toyota Araştırma Laboratuvarları' nda katkılı KNN seramiklerinin gelişmiş piezoelektrik özellikleri sayesinde olmuştur. Bu seramiklerin kompozisyonunda (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> yapısı görülmekte ve morfortropik faz sınırında bir dizi faz geçişine imkan sağlayarak yoğunluğun artırılması yanı sıra elektromekanik özellikler de dikkate değer bir artış görülmüştür [22].



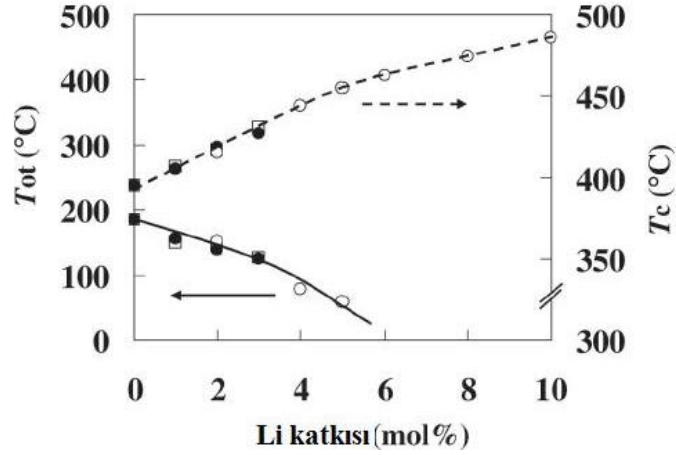
**Şekil 1.8 :** Geliştirilmiş olan katkılı piezoelektrik seramiğin kompozisyonun bir fonksiyon olarak piezoelektrik özelliklerindeki değişim ve diğer piezoelektrik gruplarıyla karşılaştırılması [22].

Yapılan bu çalışma sonrasında KNN tipi piezoelektrik seramikler, kurşun içermeyen seramikler arasında kurşun bazlı piezoelektrik seramikler ile yarışabilecek seviyeye gelmiştir.

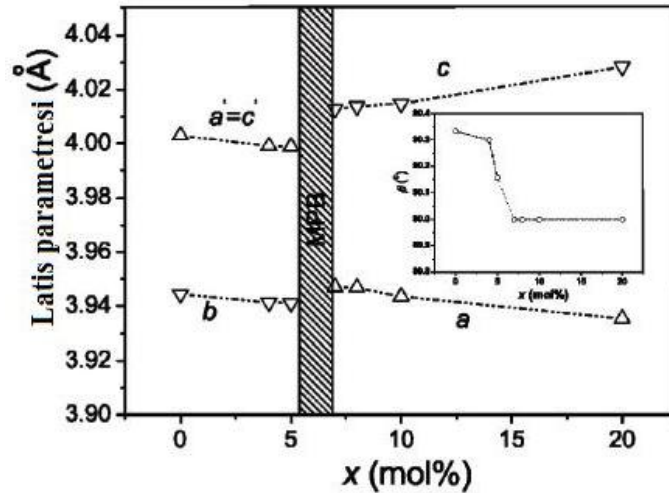
Bu kompleks yapının dışında sürdürülen çalışmalarda%6 Li katkısı ile ortorombik-tetragonal faz geçişi olduğu gözlenmiştir [23, 24]. Bu da elektromekanik özelliklerde gözle görülür bir artış sağlamıştır. Matsubara ve çalışma grubu tarafından meydana



getirilen faz diyagramında Şekil 1.9 ortorombik-tetragonal ve tetragonal-kubik geçişler gösterilmiştir. Bu faz diyagramını da molar 6% Li içeren KNN seramiklerinde oda sıcaklığında faz geçişi olduğunu göstermektedir. Saf KNN ve Li katkılı KNN sistemleri için latis parametreleri daha önce çalışılmış olup, Şekil 1.10' da görülmektedir.



Şekil 1.9 : Li katkısının bir fonksiyonu olarak KNN yapısında faz dönüşümleri[23].

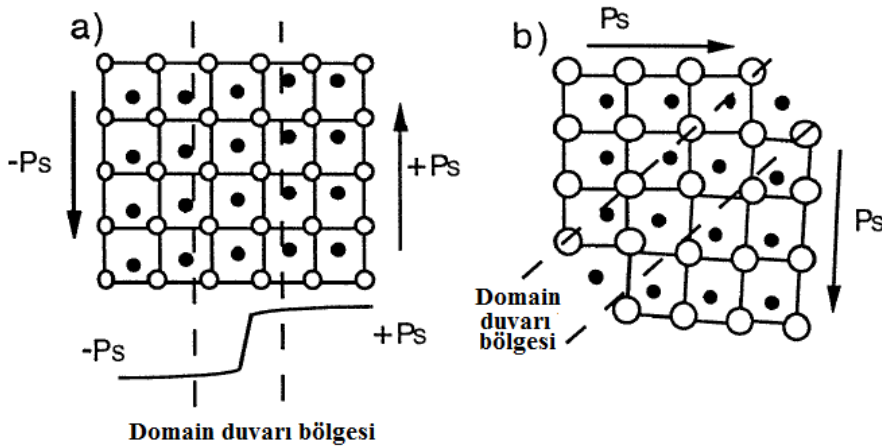


Şekil 1.10 : Li katkısının değişimine bağlı olarak latis parametresindeki değişim [24]

Ancak %8 Li katkısı ile yapıda ikincil fazlar görülmeye başlayarak elektromekanik özelliklerde bir miktar düşüş meydana getirmiştir. Bu katkının yanı sıra KNN yapısına  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiSbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  gibi katkıları da kullanılarak geliştirilmeye çalışılmıştır [25-27].

Daha önce de bahsedildiği üzere, piezoelektrik seramiklerin morfolotopik faz sınırındaki kompozisyonlarında yüksek elektromekanik özellikler göstermektedir. Bu olgu iki farklı etkiye bağlı olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki iç etki olarak

adlandırılan, tek bir ferroelektrik domainin piezoelektrik özelliğinden kaynaklanmakta olan latis katkısıdır. Diğeri ise dış etki olarak düşünülen ve domain duvarlarından ve faz arayüzeylerinin hareketlerinden kaynaklanan etkidir. Latis katkısı, daha önce de açıklandığı gibi piezoelektrik etkinin anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Morfotropik faz sınırındaki perovskit yapılarda ortorombik fazlarda kutuplama yönünde olmayan piezoelektrik katsayısı  $d_{15}$  maksimum değeri alırken, tetragonal fazda ise kutuplama yönündeki piezoelektrik katsayısı  $d_{33}$  maksimum değere yaklaşmaktadır. Spontan polarizasyon ile hepsi düzgün olarak, aynı yönde yönelmiş kristal bölgesi domain olarak adlandırılır. İki domaini birbirinden ayıran bölge ise domain duvarıdır. Domain duvarları Şekil 1.11(a)' da görüldüğü gibi, polarizasyon doğrultuları birbirlerine zıt yönde bulunan domainleri birbirinden ayırıyorsa bunlara,  $180^\circ$  domain duvarı, birbirlerine dik yönde ise  $90^\circ$  domain duvarı adı verilir [28].



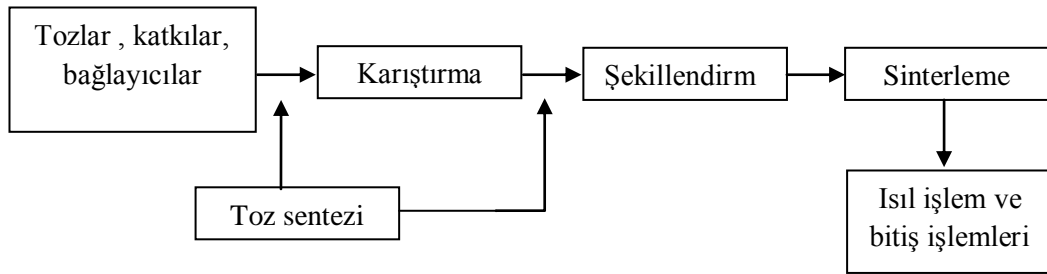
Şekil 1.11 : (a)  $180^\circ$  ve (b)  $90^\circ$  domain duvarları [29].

Tetragonal yapıda,  $90^\circ$  ve  $180^\circ$ 'de yer alan domain duvarları, ortorombik yapıda ise  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ 'nin yanı sıra,  $60^\circ$  ve  $120^\circ$ 'de de bulunur. Bu durumda ortorombik fazda elektromekanik özelliklere domain duvarlarının etkisinin tetragonal faza göre daha yüksek olması beklenmektedir. Tetragonal faz  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[00\bar{1}]$  polarizasyon yönlerine sahiptir ve bu durum 6 farklı düzlemin domain duvarı olabileceğini anlamına gelmektedir. Ortorombik fazda ise bu polarizasyon yönleri ise  $[110]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$  şeklinde sıralanabilir ve 12 adet farklı düzlemin domain duvarı olabileceğini ortaya koymaktadır. Herber ve çalışma grubu atomik kuvvet mikroskobu kullanarak, morfotropik faz sınırındaki KNN yapısı için, tek bir tane içerisinde bulunan

ortorombik ve tetragonal fazların oluşturduğu domainleri görüntüleyerek, bir model ortaya koymuş ve bu teoriyi desteklemiştir [29].

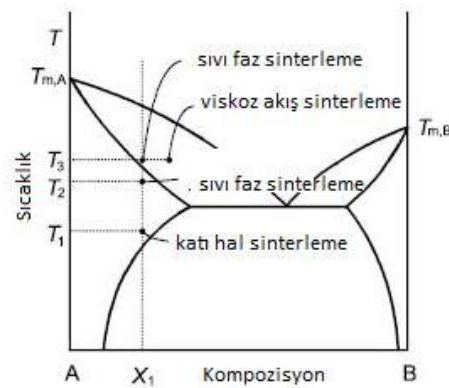
### 1.3.1. Sinterleme Teorisi

Sinterleme, metal veya seramik tozlarından termal enerji uygulayarak yoğunluk kontrollü malzemeler üretmek amacıyla kullanılan yaygın bir tekniktir. Tarih öncesi çağlardan beri insanların çömlek yapımında dahi kullanılmakta olan bu teknik, ancak 1940 sonrasında bilimsel ve temel özellikleri kütle taşıma mekanizmalarınca yoğunlaşmanın temel olayları irdelenerek araştırılmıştır. Sinterleme ile üretilen malzemelerin üretim şeması Şekil 1.12’ de yer almaktadır.



Şekil 1.12 : Sinterleme üretim şeması.

Sinterleme prosesi temelde, sıvı faz sinterleme ve katı faz sinterleme olarak ikiye ayrılır. Katı hal sinterleme koşullarında, toz kompakt, ergime olmaksızın katı durumda yoğunlaşır. Ancak sıvı sinterleme işleminde, yoğunlaştırmada toz kompakt sıvı durumdan yoğunlaşır.



Şekil 1.13 : Sinterleme türleri [30].

Şekil 1.13’ de görüleceği üzere bahsi geçen katı ve sıvı hal sinterleme yanı sıra sıvı geçiş faz sinterleme ve viskoz akış sinterleme olarak iki ayrı tipi daha bulunmaktadır. Viskoz akış sinterleme, sıvının hacim kesiri yeterince fazla ise kompaktın tam olarak yoğunlaşması tane-sıvı karışımının viskoz akışı ile sağlanabilir. Yoğunlaşma

esnasında herhangi bir tane şeklinden bahsedilemez. Sıvı geçiş sinterleme işlemi ise sıvı faz sinterleme ile katı faz sinterlemenin kombinasyonu olarak görülebilir. Sıvı geçiş sinterleme tekniği sinterlemenin başlangıç aşamalarında kompakt içinde sıvı faz oluşur ancak sinterleme tamamlandığında bu sıvı faz ortadan kaybolur ve yoğunlaşma katı faz olarak tamamlanır. A-B toz kompaktı  $X_1$  kompozisyonunda ötektik sıcaklığın üstünde, solidüs çizgisinin altında  $T_2$  sıcaklığında sinterlenir. Sinterleme sıcaklığı A-B ötektik sıcaklığının üstünde olduğundan, A ve B tozları arasında kompaktta reaksiyon süresince sıvı faz oluşur. Sinterleme esnasında oluşan sıvı faz, oluşması beklenen denge fazı katı faz olduğundan sinterleme tamamlandığında, ortadan kaybolur.

Genel olarak, katı hal sinterleme ile sıvı faz sinterleme karşılaştırıldığında; sıvı faz sinterleme, mikroyapının kolaylıkla kontrolü, işlem maliyetlerinin düşüklüğüne rağmen, mekanik özelliklerdeki düşüklüğü sebebiyle genellikle tercih edilmez.

Arayüzey enerjisindeki değişim ( $\gamma A$ ), yoğunlaşmadan kaynaklanır. Arayüzey alanındaki değişimin kaynağı ise tane kabalaşmasıdır. Arayüzey için 3 nicelik önem taşır. Bu nicelikler, yüzey gerilimi, yüzey serbest enerjisi ve yüzey gerilmesidir.

Yüzey gerilimi ( $\gamma$ ), sabit sıcaklık ( $T$ ), hacim ( $V$ ), kimyasal potansiyelde ( $\mu_i$ ), yeni yüzeyin birim alanını oluşturma için gerekli iştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (1.22).

$$\gamma = \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T, V, \mu_i} \quad (1.22)$$

Görüleceği üzere; yüzey gerilimi ile kimyasal bağ enerjisi arasındaki ilişki, kimyasal bağların kırılması ile ortaya çıkan enerjidir.

$$\gamma = \left[ \frac{\text{Kırılmış kimyasal bağ sayısı}}{\text{Oluşan yüzey birim alanı}} \right] \left[ \frac{\text{Enerji}}{\text{Bağ}} \right] \quad (1.23)$$

Yüzey serbest enerjisi, oluşturulan arayüzeylerin birim alanı başına sistemdeki Helmholtz serbest enerjisi değişimi;  $dA'/dA$  şeklinde yazılır. Burada  $A'$  Helmholtz serbest enerjisini,  $A$  ise arayüzey alanını temsil etmektedir (1.24).

$$\gamma = \frac{dA'}{dA} \quad (1.24)$$

Bu ilişki alaşımlar için söz konusu olduğu durumda ise aşağıda yer alan denklemlerle temsil edilmektedir (1.25).

$$\gamma = \frac{dA'}{dA} - \sum_i \mu_i \left( \frac{\partial n_i}{\partial A} \right) \quad (1.25)$$

Burada  $i$  alaşım içindeki bileşenleri belirlerken,  $dn_i/dA$  niceliği, tane sınırı,  $A'$  nin değişimine bağlı olarak tane içi  $i$  bileşenin atom sayısındaki değişimi verir.

Yüzey gerilmesi, yüzeyi deforme etmek için gerekli iş olarak tanımlanır. Katılardaki yüzey gerilimi ve yüzey gerilmesi arasında farklılık olmasına rağmen, bu fark sayısal olarak oldukça küçük olduğundan göz ardı edilebilir. Malzeme içindeki gerilme durumunu tanımlamak için üç normal gerilme bileşeni ve üç kayma gerilmesi bileşeni belirlenmesi gerekir. Benzer olarak, bir yüzeyi etkileyen gerilme bileşeni durumunun tanımlanmasında iki normal gerilmesi,  $f_{xx}$  ve  $f_{yy}$ , bir kayma gerilmesi  $f_{xy}$  saptanması gerekir. Bu yüzey gerilme bileşenleri ile yüzey gerilimi arasında ilişki aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (1.26), (1.27), (1.28).

$$f_{xx} = \gamma + d\gamma/d\varepsilon_{xx} \quad (1.26)$$

$$f_{yy} = \gamma + d\gamma/d\varepsilon_{yy} \quad (1.27)$$

$$f_{xy} = \gamma + d\gamma/d\varepsilon_{xy} \quad (1.28)$$

Bu denklemlerde  $\varepsilon_{xx}$  ve  $\varepsilon_{yy}$  deformasyon bileşenleri,  $\varepsilon_{xy}$  kayma gerilmesi bileşenidir.  $d\gamma/d\varepsilon_{ij}$  bileşeni sıfır olduğunda yüzey gerilmesi, yüzey gerilimine eşit olur. Yüzeyde yapılacak bir deformasyonla yüzey geriliminin değişmemesi istenir.

Helmholtz enerjisindeki değişim aşağıda yer alan denklemde verilmiştir. Denklemdaki bileşenler;  $dA$ , tane sınır alanındaki değişim,  $\mu_i$  bileşenlerin kimyasal potansiyel enerjisini,  $dn_{i(\text{sistem})}$  işleme bağlı olarak sistem sınırını geçen atom sayısıdır (1.29).

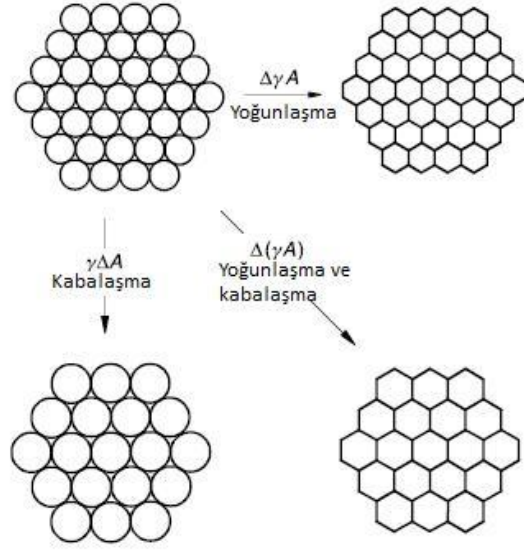
$$(dA)_{\text{sistem}} = \gamma dA + \sum_i \mu_i (dn_i)_{\text{sistem}} \quad (1.29)$$

Bu yüzden sınır alanı azaltıldığında katı atomlarının çevreye hareket etmesine neden olur. Buna bağlı olarak Helmholtz serbest enerjisindeki değişim aşağıdaki denklemde verilmektedir (1.30).

$$(dA)_{\text{çevre}} = \sum_i \mu_i (dn_i)_{\text{çevre}} \quad (1.30)$$

Alan değişimi nedeniyle tüm katı atomları sistemi terk ettiğinde dağılan atomlar için sistemden geçen atom sayısı ile yüzeyden geçen atom sayısı eşit olduğu belirlenir. Bu ilişki sonucu ortaya çıkan durum aşağıdaki denklemde verilmiştir (1.31).

$$(dA)_{\text{toplam}} = (dA)_{\text{sistem}} + (dA)_{\text{çevre}} = \gamma dA \quad (1.31)$$



**Şekil 1.14** : Sinterleme esnasında meydana gelen temel olaylar [30].

Sinterleme için itici güç, toplam arayüzey enerjisinin indirgenmesine bağlıdır. Toplam arayüzey enerji  $\gamma A$  olarak tanımlanırsa ( $\gamma$ , spesifik arayüzey enerjisi,  $A$ , toplam arayüzey alanı) Toplam enerjinin indirgenmesi aşağıdaki denklem ile tanımlanmaktadır (1.32).

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (1.32)$$

Katı hal sinterlemesi için,  $\Delta\gamma$  katı/gaz arayüzeyinin katı/katı arayüzeylerince yer değiştirmesi ile ilintilidir. Şekil 1.14' te görülen toplam arayüzey enerjisinin indirgenmesi yoğunlaşma ve tane büyümesi yoluyla gerçekleşir [30].

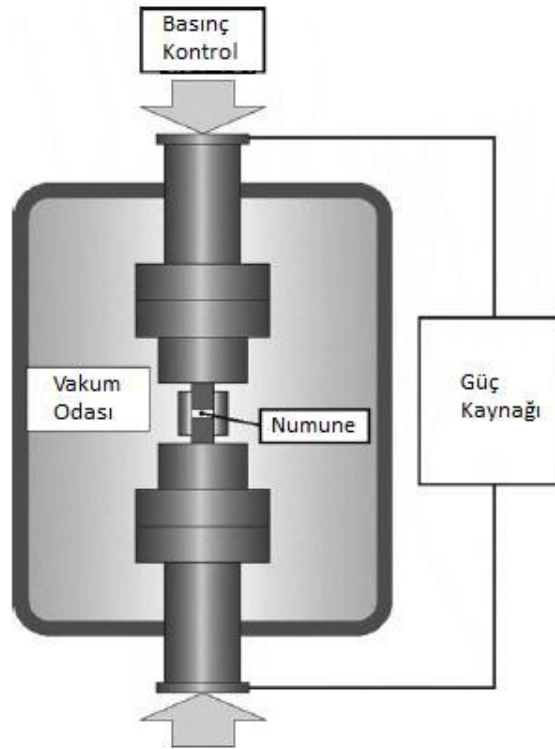
### 1.3.2 Spark Plazma Sinterleme Yöntemi

Sinterleme prosesini harekete geçirmenin bir diğer yolu da elektrik akımının kullanımınıdır. Bu yaklaşımın yaygın kullanımı, ticari olarak bazı cihazların geliştirilmesi yakın bir geçmişe dayansa da aslında temelleri çok daha eskiye dayanmaktadır. Bu konuda 1933 yılında yapılmış olan patent başvurusunda tozların sinterlenmesi veya metallerin sinterleme ile birleştirilmesi elektrik akımı veya deşarjı vasıtasıyla yapılmaktadır [31-33]. Spark sinterleme adı altında yapılan ilk çalışma RPI' da Lenel tarafından 1950' llerde yapılmıştır. Inoue 1960 ve 1970' li yıllarda bu konuda çalışmaları geliştirmiştir [33-35]. Bu çalışmalar sonucu plazma takviyeli sinterleme(PAS), darbeli elektrik akımı ile sinterleme (PECS), Elektrik darbe takviyeli yoğunlaştırma (EPAC), spark plazma sinterleme (SPS) gibi farklı ticari adlarla geliştirilmişlerdir [36-38].

Akım aktif sinterleme çalışmalarının büyük bir çoğunluğundaki asıl amaç, geleneksel yöntemlerden olan basınçsız sinterleme, sıcak presleme gibi yöntemleri, düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi ile dikkate değer ölçüde malzeme özelliklerinin geliştirilmesidir. Daha düşük süre ve sıcaklıkta sinterleme, nano boyutlu, yaklaşık teorik yoğunlukta, tane büyümesi olmamış malzemelerin üretilmesine imkan sağlar.

Spark plazma sinterleme yöntemi, doğru akım kullanarak tek eksenli basınç uygulayarak tozları yoğunlaştırmaktadır. Şekil 1.15’ te görüldüğü üzere, tozlar, kalıp içine yerleştirilir. Isıtma, basınç altındaki kalıp üzerinden kapalı/açık darbeli doğru akım geçirilerek işlem tamamlanır.

Spark plazma sinterleme yönteminde, ısıtma hızı önem taşıyan bir parametredir. Isıtma hızı 600°C/dakika’ ya kadar artabilir. Temel amaç, tane kabalaşmasını engellemek ve partiküllerin sinterlenmesini geliştirmektedir [39].



**Şekil 1.15** : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik gösterimi[40]

Bir diğer önem taşıyan parametre ise basınçtır. Aynı sıcaklık altında sinterlenmiş olan tozlardan basınç altında sinterlenen numunenin daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaştığı görülmüştür. Mekanik olarak, basınç, partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve aglomere tanelerin dağılması açısından önemlidir. Sinterleme için itici güç olarak basıncın etkisi denklemde görülmektedir (1.33) [40].

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B \left( g \frac{\gamma}{x} + P \right) \quad (1.33)$$

Burada  $\rho$ , yoğunluk,  $B$  terimi difüzyon katsayısı ve sıcaklık terimi,  $g$  geometrik sabit,  $\gamma$  yüzey enerjisi,  $x$ , boyut ölçüsünü temsil eden parametre,  $t$  süre,  $P$  ise uygulanan dış basıncı temsil etmektedir. Bu denklemde partikülde de görüleceği üzere partikül boyutu ( $\gamma$ ' e bağlı) düşük ise, basıncın relatif dağılımı düşüktür ancak, partikül boyutu artışı ile basınçta da artış görülür. Denklemde yoğunlaşmada itici gücün baskın hale geldiği basınç dağılımında kritik partikül boyutunu belirlemektedir (1.34).

$$P = g \left( \frac{\gamma}{x} \right) \quad (1.34)$$

Son olarak etken olan parametre, akımdır. Konvansiyonel yöntemlerde ısı, kalıbı çevreleyen bir fırından yayılmasıyla sağlanır. Buna karşılık, spark plazma yönteminde grafit kalıp ve numune içinden geçerek ısıtma gerçekleştirilir. Isı sağlamak için uygulanan doğru akım plazma oluşturmak gibi bir başka görevi daha vardır. Plazma, partiküllerin yüzeyini temizleme etkisi göstererek sinterlemede iyileştirme sağladığı öne sürülür. Plazma oluşup oluşmadığı çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmaktadır. Buna karşı Tokita' nın yaptığı çalışmalarda plazma sebebiyle partiküller arasında boyun oluşumu kanıt göstererek, plazma varlığı göstermiştir. Ozaki' nin yaptığı çalışmalarda ise SPS ile alüminyum tozlarının sinterlemesinde iletken grafit kalıp kullanıldığında, elektrik akımı boşalması olmadığı gözlenmiştir [41,42].

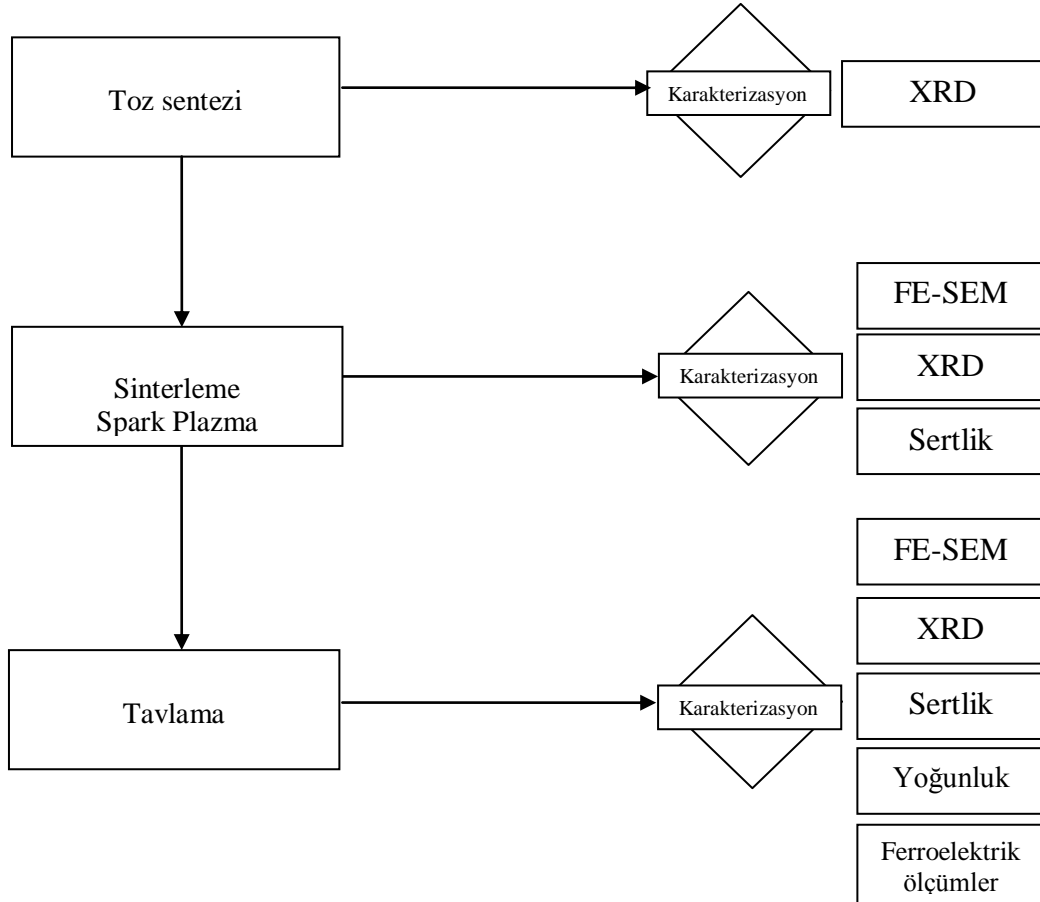
Plazma oluşumu diğer parametrelerle birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu parametreler partiküller arasında büyük kontak bölgeleri oluşumu ilintilidir. İletken tozlar partiküller arasındaki sinterleme ve uygulanan basınca bağlı olarak temas arttığı için meydana gelmektedir.



## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1 Amaç ve Deneysel Yöntem

Bu çalışmada KNN tipi piezoseramiklerin, Li ile katkılanarak ve en yüksek rölatif yoğunlukta üretilerek, piezoelektrik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yürütülmesi planlanmış deneysel yöntem katı çözeltiden toz sentezleme, SPS yöntemi kullanılarak tozların sinterlenmesi ve bulk seramiklerin mikroyapısal, kristalografik ve elektriksel özelliklerinin karakterize edilmesi olarak şekillendirilmiş olup, Şekil 2.1’ de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : KNN seramiklerinin üretim ve karakterizasyon akış şeması.

Deneysel yöntem, üretim ve karakterizasyon süreçlerinden meydana gelirken, karakterizasyon tavlama işleminin genel proses üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak üzere üç aşamalı olarak, gerçekleştirilmiştir. Toz sentezi alkali karbonatların ve

niyobyum oksidin( $Nb_2O_5$ ) homojen karıştırılıp kalsine edilmesiyle katı çözelti reaksiyonlarını içerir. Karakterizasyonun ilk aşaması bu süreç sonrasında gerçekleştirilmektedir. Bu aşama, yalnızca sentezlenmiş tozların X ışını difraksiyon paternlerinin incelenerek, oluşan tüm kristalografik fazların belirlenmesini amaçlamaktadır. Sentezlenmiş uygun kompozisyonlar, spark plasma sinterleme yöntemiyle sinterlenir. Karakterizasyonun ikinci aşaması, sinterlenmiş numunelere uygulanmaktadır. X ışını difraksiyonu paternlerinin incelenerek, sinterleme sonrasında kristalografik yapıda meydana gelen değişimlerin sentezlenmiş olan tozlarla karşılaştırılmasına olanak sağlar. Taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri alınarak, sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarını kompozisyona bağlı değişiminin ortaya konulması için kullanılmaktadır. Son işlem olarak, katkı miktarının sertlik üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için numunelerin mikrosertlik değerleri ölçülmektedir. Sinterlenmiş numuneler, açık atmosferde tavlama işlemine tabi tutularak, son hallerine getirilirler ve karakterizasyonun son aşaması bu numunelere uygulanır. Bu aşamada alınan XRD paternleri tavlamanın kristalografik yapı üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmak için kullanılmaktadır. Alınan taramalı elektron mikroskobu resimleri, tavlama sonrasında mikroyapıda meydana gelen değişimi açıklamak için uygun bir enstrumandır. Yoğunluk ölçümleri ise, son halini alan numunelerin rölatif yoğunluklarını belirlemek için gerçekleştirilmiştir.

## 2.2 Deneylerde Kullanılan Malzeme, Alet ve Cihazlar

### 2.2.1 Kullanılan Malzemeler

Toz sentezleme deneylerinde kullanılan maddeler Çizelge 2.1' de sırasıyla verilmiştir. Toz karıştırma işlemleri 1, 3, 5 mm çapındaki itriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler kullanılarak Merck etanol ortamında MSE firmasına ait değirmende 210 rpm dönme hızında gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Deneylerde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Madde	Safılık	Üretici Firma
$K_2CO_3$	% 99.0	MERCK
$Na_2CO_3$	%99.9	MERCK
$Li_2CO_3$	%99.9	MERCK
$Nb_2O_5$	99.9	Alfa-Aesar

### 2.2.2 Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Tozların karıştırılması ve tozların inceltilmesi için MSE firmasına ait değirmen, tozların kalsinasyonu, tavlama ve nem giderme işlemleri amacıyla Şekil 2.2’ de görülmekte olan Nabertherm P320 yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.



Şekil 2.2 : Nabertherm P320 yüksek sıcaklık fırını.

Sinterleme işlemleri, maksimum 20000 A akım ve kalıp çapı 50 mm ile 100 mm olan Şekil 2.3’te görülen SPS-7.40 MK-VII, SPS Syntex Inc firmasına ait spark plazma sinterleme cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 : SPS-7.40 MK-VII, SPS Syntex Inc. Spark plazma sinterleme cihazı.

Üretilen seramiklerin tane boyutu, şekli ve kırılma davranışını incelemek amacıyla Şekil 2.4’ te görülen JEOL marka JFM-7000 model alan emisyonlu, yüksek çözünürlüklü tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 2.4 : JEOL JFM-7000 tarama elektron mikroskobu.

Numunelerin yüzeylerinin SEM, mikrosertlik ve elektriksel ölçümler ve sertlik değerlerinin belirlenmesi için uygun hale getirilmiştir. Yüzeyleri parlatılmış olan numuneler, Şekil 2.5' te görülmekte olan Leica VM HTMOT markalı yük aralığı 2 g ile 2 kg arasında değişmekte olan mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 2.5:** Leica VMHT MOT mikrosertlik cihazı.

Üretilmiş olan piezoseramiklerin polarizasyon davranışlarının incelenmesi için histerisis eğrileri çizdirilmiştir. Şekil 2.6' da görülen Radiant Precision Ferroelektrik test sistemi ile farklı elektrik alanlar (5-40 kV/cm) farklı süreler (50 ms-300 ms) altında ölçümler alınmıştır.



**Şekil 2.6 :** Radiant Precision Ferroelektrik test sistemi.

### **2.3 Deneyle ve Karakterizasyon**

Saf halde ve %2, %4, %6, %8,%10 farklı Li katkılı KNN tozları, katı çözelti reaksiyonlarıyla sentezlendikten sonra SPS yöntemi ile sinterlenmiş ve sonrasında sinterlenmiş olan numuneler açık atmosferde tavlansmıştır. Üretilen KNN bazlı seramiklerin mikroyapısal ve elektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.1 Toz Sentezi

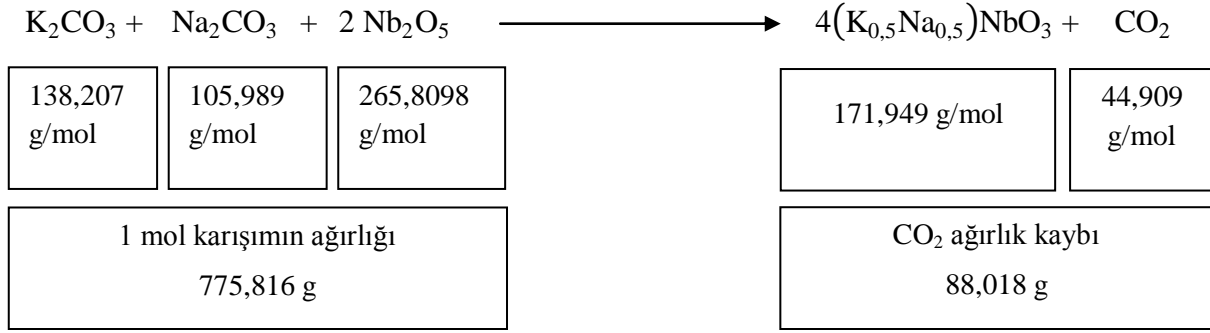
KNN tozlarının sentezlenmesi için genellikle kullanılmakta olan yöntem, alkali karbonatlar ve niobium oksit ile katı hal sentezidir. Bu tozlar stokiometrik oranda karıştırıldıktan sonra, 1, 3, 5 mm çapındaki YSZ(Yitriya stabilize zirkonya) bilyelerle 24 saat süresince etil alkol ortamında bilyalı değirmende 210 rpm' de karıştırılarak homojen olarak dağılımı ve toz boyutunun incelenmesi sağlanmıştır.  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  tozları, nem tutma eğilimleri dolayısıyla fırında 200 °C' de 2 saat tutulduktan sonra desikatör içerisinde nem almayan ortamda tutulmuşlardır. Farklı kompozisyonlarda 40 g' lık tozlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara ait başlangıç toz miktarları Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Karıştırma sonrasında bilyeler, elek vasıtasıyla çözüldüğü ayrılırken, bilyeler etil alkol ile yıkanarak, üzerinde kalmış olan karışıma ait tozlar giderilmiştir.

**Çizelge 2.2 :** Çeşitli KNN bileşimleri için başlangıç toz miktarları

Bileşim	$K_2CO_3$ (g)	$Na_2CO_3$ (g)	$Li_2CO_3$ (g)	$Nb_2O_5$ (g)	Toplam(g)
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	7,1258	5,4643	0,0000	27,4098	40,0000
$K_{0,5}Na_{0,5})_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$	7,0007	5,3683	0,1528	27,4781	40,0000
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}Li_{0,04}NbO_3$	6,8750	5,2720	0,3063	27,5468	40,0000
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$	6,7486	5,1750	0,4606	27,6157	40,0000
$K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}Li_{0,08}NbO_3$	6,6216	5,0777	0,6157	27,6851	40,0000
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,90}Li_{0,10}NbO_3$	6,4939	4,9798	0,7715	27,7547	40,0000

Karıştırma aşaması sonrasında etüvde kurutulan toz karışımı, agat havanda tekrar toz haline getirildikten sonra kalsinasyon için alumina potalar içerisinde yüksek sıcaklık fırınında 3°C/dakika ısıtma hızı ile 850 °C 'de 2 saat süresince kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi tamamlanması sonrasında 5°C/dak soğutma hızı ile oda sıcaklığına getirilmiştir. Bu sıcaklığa, yapılan çalışmalar haricinde, çeşitli kalsinasyon sıcaklıkları ve süreleri denenerek karar verilmiştir. Kalsinasyon aşamasında meydana gelen teorik ağırlık kaybı Şekil 2.7' de görüldüğü gibi hesaplanabilir.



**Şekil 2.7 :** Kalsinasyon aşamasında ağırlık CO<sub>2</sub> çıkışına bağlı ağırlık kaybı.

### 2.3.2 Spark Plazma Sinterleme

Sabit sıcaklık altında yapılan sinterleme işlemlerinin aksine [43], 40 MPa basınç altında akım manuel ayarlanarak gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde çekilme eğrisi takip edilerek, çekilmenin tamamlandığı sıcaklık temel alınıp sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığında 180 saniye beklenmiştir. Sinterlenmiş olan numunelere ait sıcaklık ve yoğunluk değerleri Çizelge 2.3’ de görülmektedir. Sinterleme işleminde ısıtma hızı yaklaşık olarak 1,67 °C/sn’ dir.

**Çizelge 2.3 :** Katkılı ve katkısız KNN seramikleri için sinterleme sıcaklıkları ve süreleri.

Kompozisyon	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (saniye)	Basınç (MPa)
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	980	180	40
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,98</sub> Li <sub>0,02</sub> NbO <sub>3</sub>	1050	180	40
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,96</sub> Li <sub>0,04</sub> NbO <sub>3</sub>	1085	180	40
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,94</sub> Li <sub>0,06</sub> NbO <sub>3</sub>	1000	180	40
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,92</sub> Li <sub>0,08</sub> NbO <sub>3</sub>	1050	180	40
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,90</sub> Li <sub>0,10</sub> NbO <sub>3</sub>	1030	180	40

### 2.3.3 Tavlama İşlemleri

Sinterlenmiş olan numuneler 3°C/dakika ısıtma hızı ile 900 °C’ de 30 dakika süresince açık atmosferde tavlannmıştır. Tavlama işlemi tamamlanması sonrasında 5°C/dakika soğutma hızı ile oda sıcaklığına getirilmiştir.

### **2.3.4 Numune Hazırlama**

Üretilmiş olan numuneler, polarize edilmek amacıyla 10x10x1,5 mm kalınlığa getirilip, polarize edilecek olan yüzeyleri 800, 1000, 1200 ve 2500 mesh' lik zımparalarla parlatılmış olup, geniş yüzeyleri gümüş pasta ile kaplanarak 400°C' de fırınlanmıştır. Bunların dışında mikrosertlik tayini ve tarama elektron mikroskobu incelemeleri için numuneler aynı tip zımparalarla parlatılmıştır. Tarama elektron mikroskobu tane boyutunun belirlenmesi amacıyla ayrıca saf ile %60 seyreltilmiş %38' lik HF(Hidroflorik asit) ile dağlanmıştır.

### **2.3.5 Karakterizasyon**

Numunelerin sinterleme sonrası ve tavlama sonrası formlarının yoğunluk değerleri, mikrosertlikleri belirlenmiş, mikroyapıları FE-SEM resimleri alınarak incelenmiş, kristalografik karakterizasyonları XRD yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elektronik özellikler tanımlamak üzere, numuneler polarize edilerek histeresis eğrileri çizilmiştir.





### 3. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

KNN tipi bulk seramiklerin üretiminin akışı içerisinde elde edilen sinterlenmiş numunelerle ve sinterlenmiş numunelerin tavlamaıyla ortaya çıkan son ürünler arasında renklenme farklılıkları gözlenmiştir. SPS sonrası sinterlenmiş numuneler koyu gri renklerde olup, açık atmosferde tavlama yapılmış numuneler KNN seramiklerin tipik beyaz rengini almıştır. Ortaya çıkan bu durumun açıklanabilmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri sadece son ürünlere değil, SPS' le sinterleme sonucu elde edilen ara ürünlere de uygulanarak karşılaştırmalı inceleme imkanı elde edilmiştir. Bahsi geçen durumun ortaya çıkmasında kristal yapıdaki değişikliklerin oynayabileceği rolün belirlenebilmesi için farklı kompozisyondaki tozların da XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1 Yoğunluk Tayini

Yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemi ile saf su kullanılarak sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numuneler için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.1' de verilmiştir. Tüm numunelerin elde edilen yoğunluk değerleri, %98' in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Rölatif yoğunluk saf KNN'in teorik yoğunluğu ile karşılaştırılarak elde edilmektedir. Li miktarının artışı bağlı olarak rölatif yoğunlukta düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 3.1 :** KNN seramiklerine ait yoğunluk ölçümleri.

Bileşim	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	Teorik yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	Rölatif yoğunluk(%)
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	4,510	4,52	99,8
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,98</sub> Li <sub>0,02</sub> NbO <sub>3</sub>	4,501	4,52	99,6
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,96</sub> Li <sub>0,04</sub> NbO <sub>3</sub>	4,490	4,52	99,3
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,94</sub> Li <sub>0,06</sub> NbO <sub>3</sub>	4,451	4,52	98,5
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,92</sub> Li <sub>0,08</sub> NbO <sub>3</sub>	4,460	4,52	98,6
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,90</sub> Li <sub>0,10</sub> NbO <sub>3</sub>	4,447	4,52	98,4

Bu yoğunluk değerleri literatürde yer alan, SPS yöntemiyle sabit bir sinterleme sıcaklığında (920 °C) üretilmiş olan seramiklerinkilerle karşılaştırıldığında, çok daha yüksek rölatif yoğunluklu yapılara erişildiği görülmektedir [43].

### 3.2. Mikrosertlik Tayini

Hazırlanan bulk seramiklerin mikrosertlik değerleri, sırasıyla sinterleme sonrası ve tavlama sonrası olmak üzere yüzeyleri parlatılarak 100 gf uygulanıp Vickers yöntemiyle ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Li miktarına bağlı olarak sertlikte kayda değer bir artış gözlemlenmiştir.

**Çizelge 3.2 :** KNN seramiklerine ait mikrosertlik değerleri.

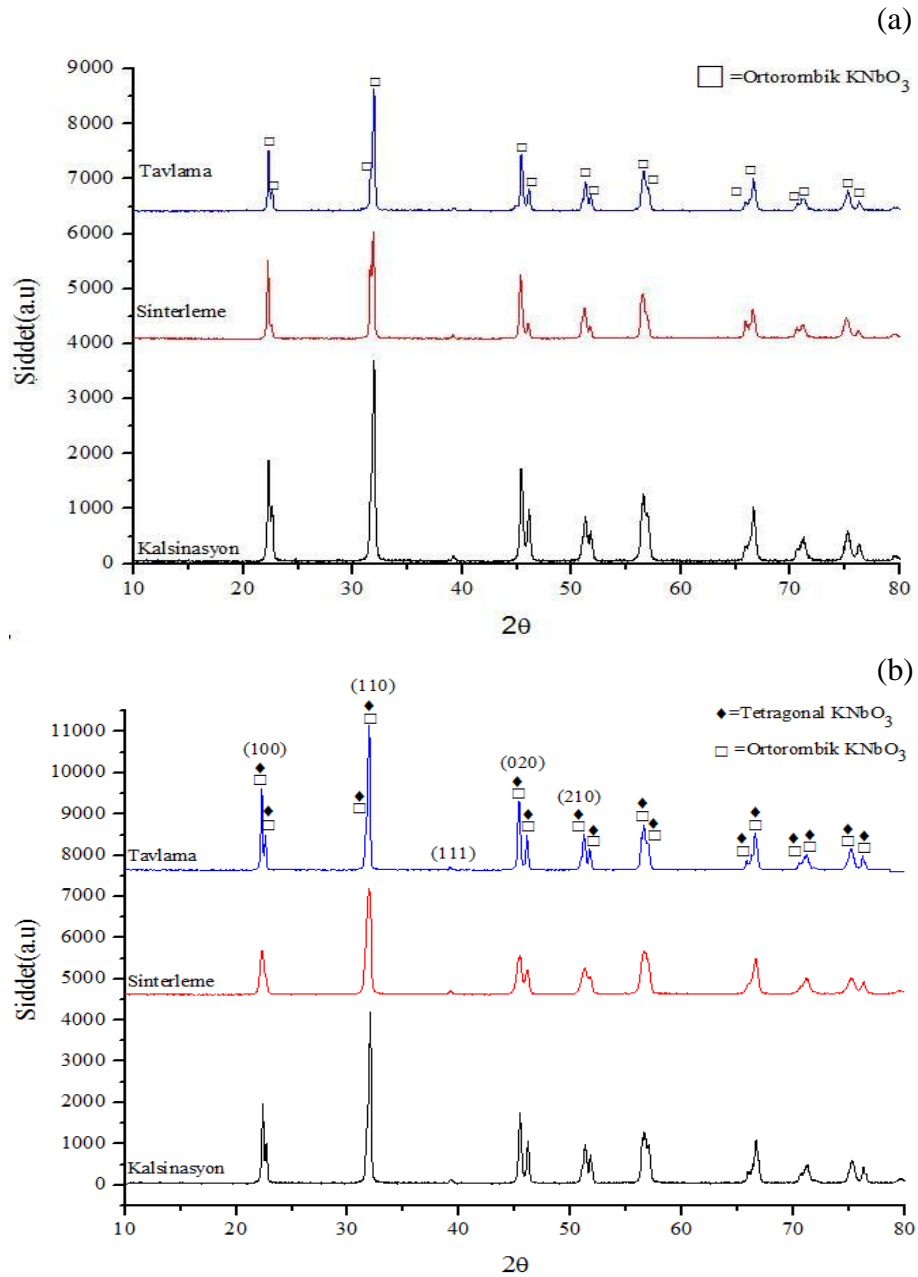
Bileşim	Mikrosertlik(HV)	
	Tavlama öncesi	Tavlama sonrası
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	255,4 ±14,4	400,6±12,8
$(K_{0,5}N_{0,5})_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$	409,4 ±30,3	405,4±15,9
$(K_{0,5}N_{0,5})_{0,96}Li_{0,04}NbO_3$	425,4 ±22,4	461,2±16,6
$(K_{0,5}N_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$	451,7 ±21,1	449,2±41,9
$(K_{0,5}N_{0,5})_{0,92}Li_{0,08}NbO_3$	446,4 ±21,8	478,4±17,2
$(K_{0,5}N_{0,5})_{0,90}Li_{0,10}NbO_3$	467,8 ±14,4	533,8±14,5

### 3.3. Kristalografik İnceleme

Sentezlenmiş tozların, SPS yöntemiyle sinterlenmiş numunelerin ve sinterleme sonrasında tavllanmış numuneleri X ışını difraksiyonu (XRD) analizleri ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. X ışını difraksiyonu verileri Cu K $\alpha$ (30 kV hızlandırma potansiyeli, 15 mA katot akımı) radyasyonu kullanılarak 10-80° arasındaki 0.5°/dakika hızla gerçekleştirilmiştir.

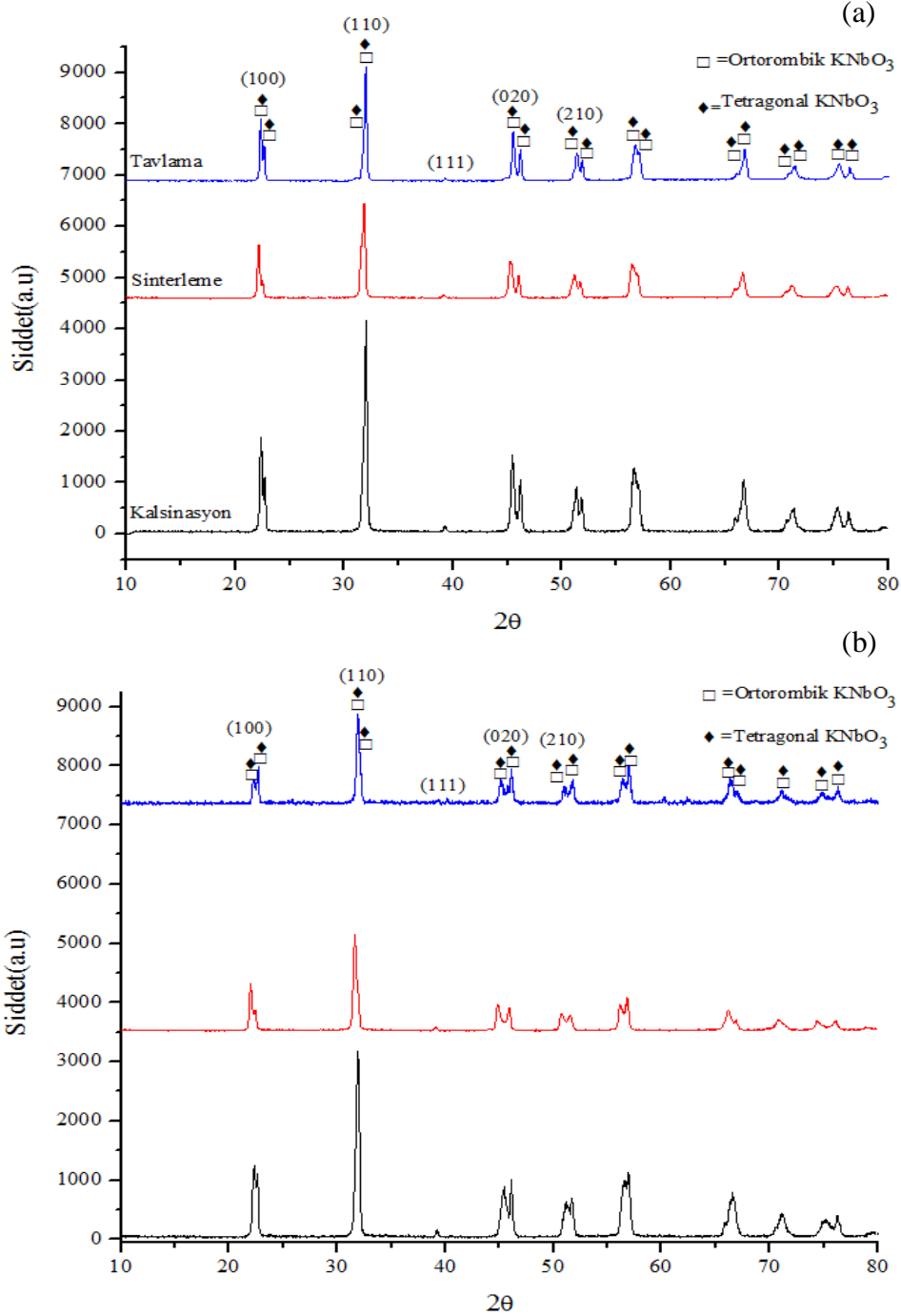
Her bir kompozisyon ayrı ayrı toz hali, sinterleme sonrası ve tavlama sonrası XRD spektrumları üst üste çizdirilerek Şekil 3.1’ de verilmiştir. Tavllanmış numunelerin tüm kompozisyonları, XRD spektrumları üst üste çizdirilerek Şekil 3.2’ de verilmiştir. Bununla beraber tüm kompozisyonların tavllanmış numunelerinin latis parametreleri hesaplanarak Çizelge 3.3’ te verilmiştir. Hem sentezlenmiş tozlarda, hem de tavllanmış kompozisyonlarda katkısız KNN kompozisyonunun ICDD numarası 34-0822 ile verilen KNbO<sub>3</sub> fazı ile uyduğu belirlenmiştir[40]. Elde edilen KNN yapısı ortorombik perovskit yapısını sergilemektedir. K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> yapısı için

tanımlanmış standart bir katalog kartı bulunmamakla beraber, fazın belirlenmesi belirtilen yapı üzerinden yapılmıştır. Elde edilen latis parametrelerinden morfortropik faz sınırında çalışıldığını göstermektedir. Li katkısı ile beraber, çalışılan bütün numune gruplarında latis distorsiyonu ve d değerlerindeki kayma gözlemlenmiş, bununla beraber, tetragonal KNN fazı belirlenmiştir [43]. Kalsinasyon, sinterleme ve tavlama işlemleri sonrasında alınan x ışını difraksiyonları ile üretilen seramiklerin faz yapısı belirlenmektedir. Saf KNN yapısına ait ICDD kartı bulunmaması nedeniyle  $\text{KNbO}_3$  'e (ICDD card no:34-0822) ait faz ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır (Şekil 3.1(a)).



Şekil 3.1 : (a) Saf ve (b) %2 Li katkısı yapılan KNN yapılarının XRD verileri.

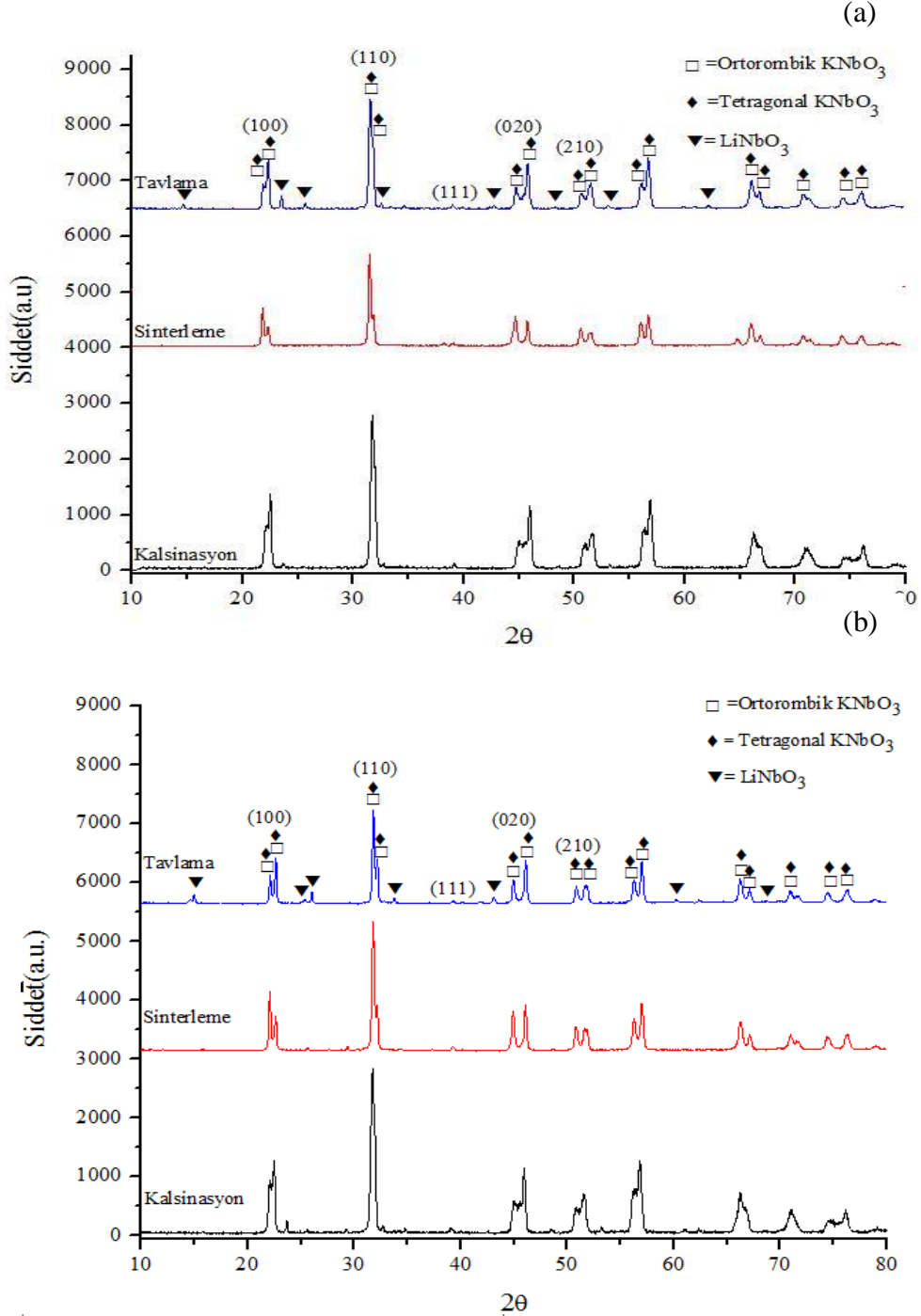
KNN yapısına yapılan %2 atomik oranda yapılan Li katkısı ile {010}' e ait pik şiddetinde artış yanı sıra piklerde ayrışma görülür. Bu oranın %4 ve %6' ya geldiği Şekil 3.2'de görülmekte olan durumda ise, belirtilmiş olan düzlemlerine ait olan {010}, {020} gibi piklerde şiddetlerinde artış görülür. Bu da tetragonal yapılı KNbO<sub>3</sub> yapısı (ICDD kart no:71-0945) ile uyum sağlamaktadır.



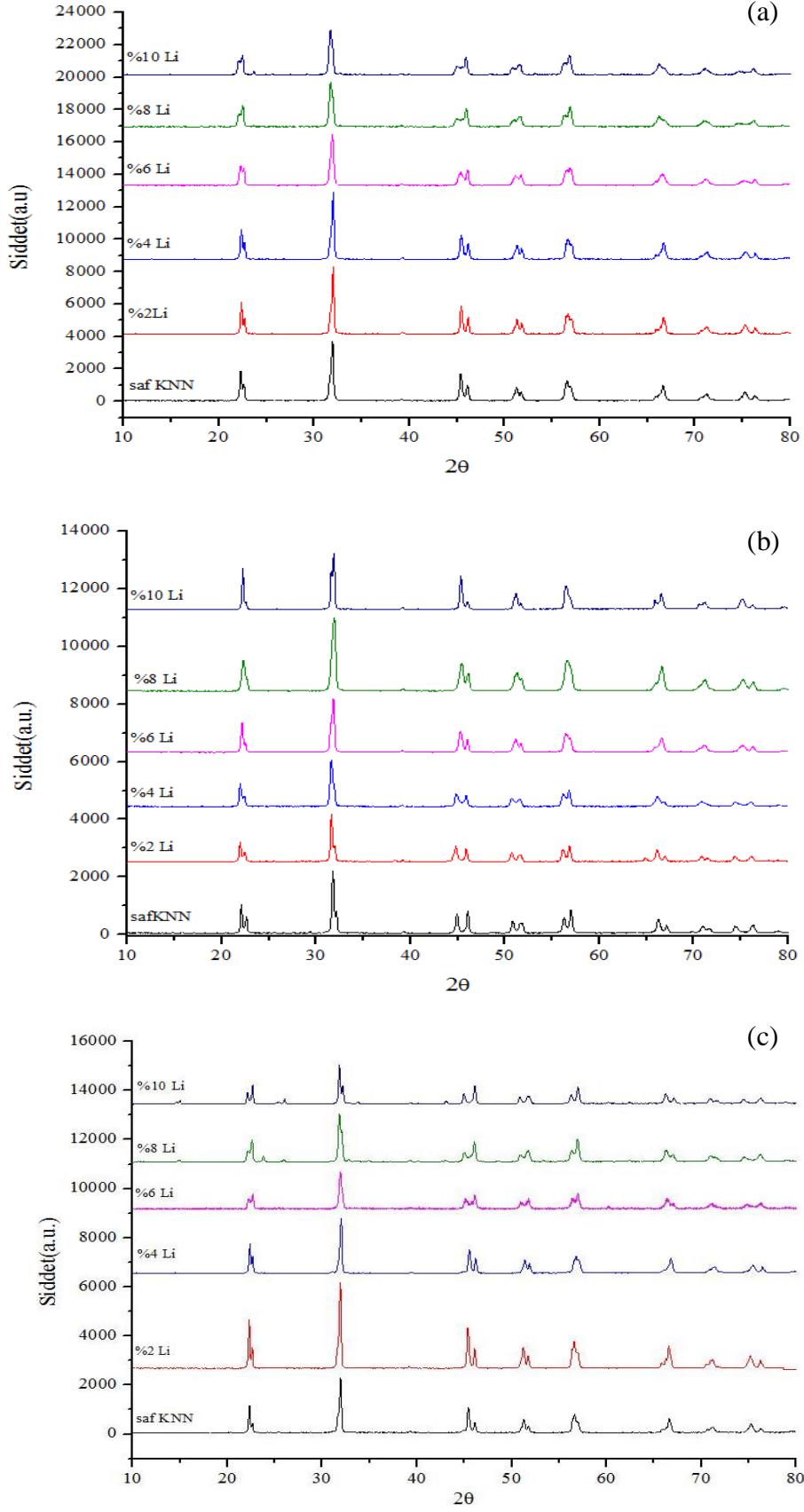
**Şekil 3.2 :** (a) %4 ve (b) %6 Li katkısı yapılan KNN yapılarının XRD verileri.

Li oranının %8 ve %10 olarak katkıldığı Şekil 3.3'te görülmekte olan durumlarda ise, tetragonal faz baskın hale gelirken, ikincil fazlar, K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (ICDD kart no:34-0122)

ve  $\text{LiNbO}_3$  (ICDD kart no:20-0631)' ye ait pikler açığa çıkmaktadır. Tungsten bronz yapılı tetragonal  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ve oktahedral basit yapılı  $\text{LiNbO}_3$  bu fazlar, perovskit yapısında olmamaları dolayısıyla piezoelektrik özellikleri negatif yönde etkileyeceği düşünülmektedir.  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  yapısının piklerinin çakışması yanı sıra, miktarının %5' in altında sebebiyle ayırt edilmesinde güçlük oluşmaktadır.



**Şekil 3.3 :** (a) %8 ve (b) %10 Li katkılı KNN seramikleri için XRD verileri.



**Şekil 3.4** : Sırasıyla hazırlanan tüm bileşimlerin bir arada XRD verileri (a)Kalsinasyon sonrası (b) Sinterleme sonrası (c)Tavlama sonrası.

Sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemi görmüş numunelerin arasında X ışınları kırınım paternleri arasında difraksiyon piklerinin pozisyonlarında kayma ve pik şiddetlerinin oranlarında değişime bağlı bir farklılaşma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumu sinterleme işleminin vakum altında yapılmasına ve redüktif ortamın (grafit pota) varlığına bağlı olarak oksijen stokiyometrisinin bozulmasından kaynaklandığı açık atmosferde yapılan tavlama işlemi sırasında stokiyometrinin tekrar sağlandığı değerlendirilmektedir. Bu durum, tavlama sonrasında numunelerin renklerinin lacivertten olması gereken beyaza dönmesi ile de desteklenmektedir.

X ışını difraksiyonu sonuçlarından faydalanılarak, tavllanmış olan numunelerin latis parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 3.3' te verilmiştir. Sonuçların literatür ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır [43]. Lityum iyon yarı çapı (0,068 nm) sodyum (0,093 nm) ve potasyumun (0,133 nm) iyonik yarıçapından çok daha küçük olması, (K, Na, Li)NbO<sub>3</sub> kristal kafesinde deformasyona sebep olurken, kırınım piklerinin daha yüksek açılara doğru kaymasını, dolayısıyla latis parametresinin belirtilen şekilde değişmesine sebep olduğu değerlendirilmektedir.

**Çizelge 3.3 :** KNN numunelerine ait hesaplanmış latis parametreleri.

<b>Kompozisyon</b>	<b><i>a</i> ( Å )</b>	<b><i>b</i> ( Å )</b>	<b><i>c</i> ( Å )</b>
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9851	3,9392	3,9863
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,98</sub> Li <sub>0,02</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9893	3,9341	3,9943
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,96</sub> Li <sub>0,04</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9820	3,9221	3,9800
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,94</sub> Li <sub>0,06</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9304	-	3,9897
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,92</sub> Li <sub>0,08</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9380	-	3,9907
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>0,90</sub> Li <sub>0,10</sub> NbO <sub>3</sub>	3,9395	-	3,9967

Ortorombik-tetragonal faz oranlarının belirlenmesi için Rietveld analizi yapılmıştır. Sinterlenmiş ve tavllanmış numunelerin Rietveld analizi ile faz oranlarının belirlenebilmesi için Çizelge 3.4' teki veriler kullanılmıştır [44].

**Çizelge 3.4 :** KNbO<sub>3</sub>' e ait ortorombik ve tetragonal faz özellikleri [44].

<b>Kafes tipi</b>	<b>Tetragonal</b>	<b>Ortorombik</b>
<b>K/Nb oranı</b>	0,94	0,98
<b>Latis parametreleri</b>	a=4,062 Å b=3,993 Å	a=3,976 Å b=5,695 Å c=5,717 Å
<b>Uzay grubu</b>	P4mm no:99	Amm2 no:38
<b>ICDD kart numarası</b>	71-0945	32-0822

Rietveld metodu ile elde edilen veriler sonucu faz oranları Çizelge 3.5' te verilmiştir. Buna göre, Saf KNN yapısı için saf ortorombik yapı söz konusu iken, Li katkısının bir fonksiyonu olarak Li oranındaki artış ile tetragonal fazın baskın hale geldiği görülmektedir. Li katkı oranının %10 değerine erişmesi ile yapının saf tetragonale dönüşümünün tamamlandığı belirlenmiştir. Bu durum literatür ile uyum içerisinde olduğu saptanmıştır [43].

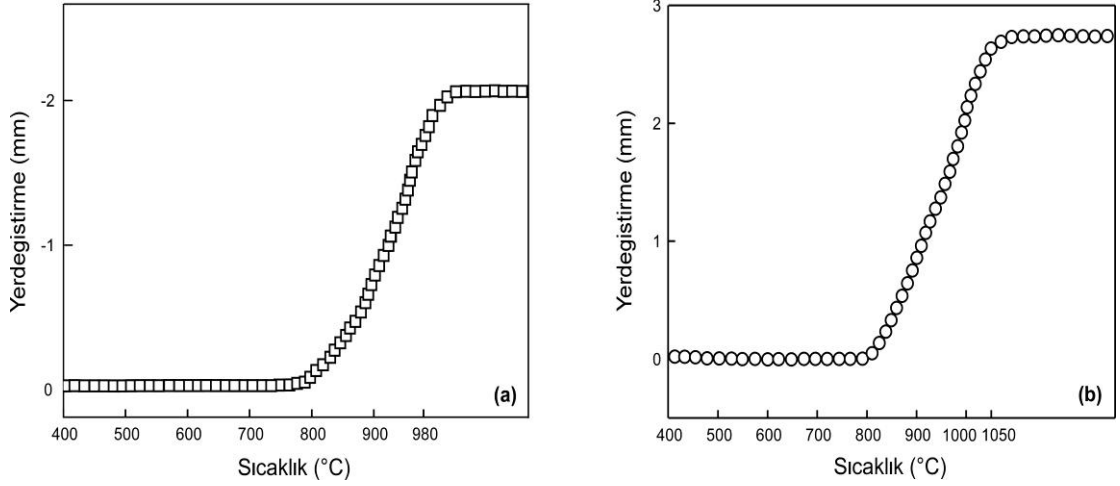
**Çizelge 3.5 :** Rietveld metodu ile yapılan faz analizi.

	<b>% KNbO<sub>3</sub> (ICDD No:32-0822)</b>	<b>% KNbO<sub>3</sub> (ICDD No:71-0945)</b>
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	99,8	0,2
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,98</sub> Li <sub>0,02</sub> NbO <sub>3</sub>	79,9	20,1
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,96</sub> Li <sub>0,04</sub> NbO <sub>3</sub>	61,0	39,0
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,94</sub> Li <sub>0,06</sub> NbO <sub>3</sub>	53,7	47,3
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,92</sub> Li <sub>0,08</sub> NbO <sub>3</sub>	4,0	96,0
(K <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) <sub>0,90</sub> Li <sub>0,10</sub> NbO <sub>3</sub>	0,0	100,0

### 3.4 Sinterleme Davranışının İncelenmesi

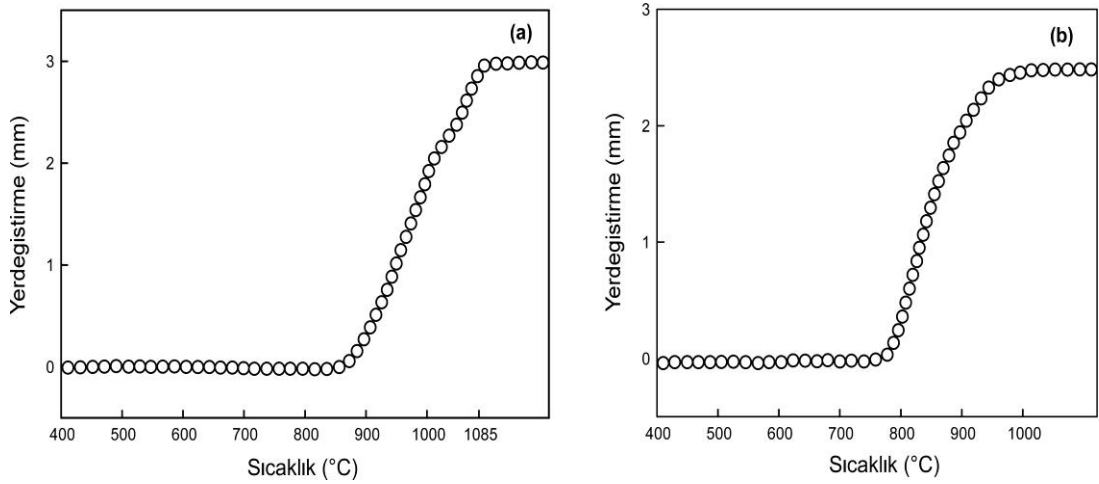
SPS ile numune üretimi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yer değiştirme miktarından belirlenmektedir. Katkısız ve farklı oranlarda Li içeren numunelere ait 400°C ile sinterleme sıcaklığı arasındaki yer değiştirme eğrileri Şekil 3.5-3.7'te verilmektedir.





**Şekil 3.5 :** (a) Katkısız ve (b) %2 Li içeren numunelere ait sıcaklık-yerdeğiştirme eğrileri.

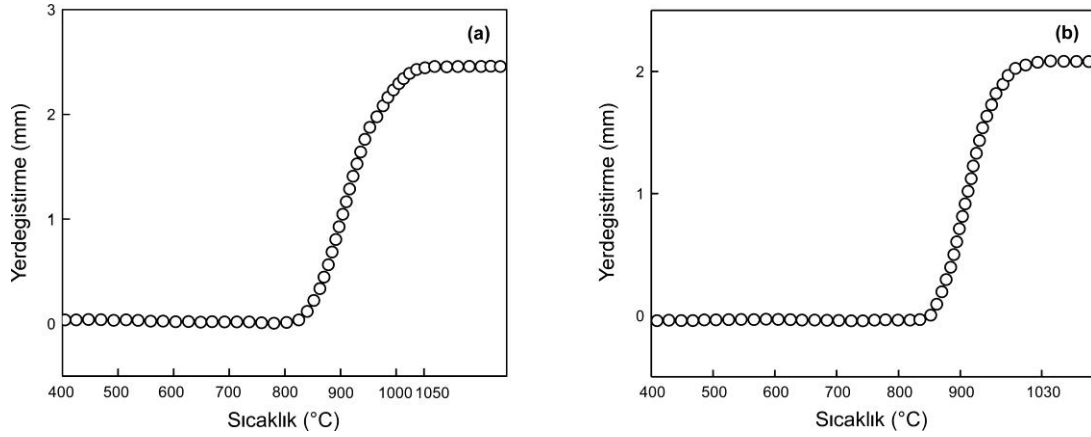
Katkısız ve %2 Li içeren KNN numunelerinde çekilme 800°C’de başlamıştır. Li içermeyen numunede (Şekil 3.3(a)) çekilme 1000°C’de tamamlanırken, %2 Li içeren numunede (Şekil 3.3(b)) ise çekilmenin tamamlandığı sıcaklık 1050°C’dir.



**Şekil 3.6 :** (a) %4 ve (b) %6 Li içeren numunelere ait sıcaklık-yer değiştirme eğrileri.

Li içeriğinin %4 olduğu numunede (Şekil 3.4 (a)) ise çekilmenin başladığı sıcaklık 880°C’ye yükselmiş ve çekilme 1085°C’de tamamlanmıştır. Li içeriğinin artışı ile numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir. %6 Li içeren numunede (Şekil 3.4(b)) ise çekilmenin başladığı sıcaklık, Li içermeyen ve %2 Li içeren numunelerde olduğu gibi 800°C’ dir.

%8 Li içeren numunede çekilmenin başlama sıcaklığı 820°C iken %10 Li içeren numunede ise çekilmenin başlama sıcaklığı 850°C’dir. Her iki numune grubu için çekilme yaklaşık 1030°C’de tamamlanmıştır.



**Şekil 3.7 :** (a) %8 ve (b) %10 Li içeren numunelere ait sıcaklık-yer değiştirme eğrileri.

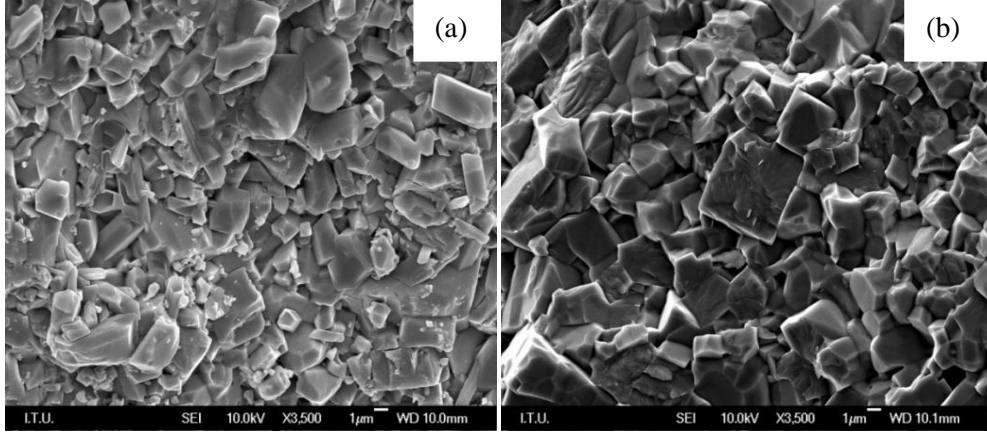
%4 Li katkısının numunelerin çekilmeye başlama sıcaklığını arttırdığı, %6 Li içeren numunede ise bu sıcaklığın düştüğü gözlenmiştir. %6'nın üzerindeki oranlarda yapılan katkılarda ise çekilmeye başlama sıcaklığının yeniden yükseldiği gözlenmiştir.

### 3.5 Mikroyapısal İnceleme

Sinterleme ve tavlama sonrası numunelerin kırık yüzeylerden platin kaplama ile ikincil elektron(IE) görüntüleri alınarak 10 kV hızlandırma potansiyeli, 7 mA prob akımı altında incelenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde Li miktarının artışı ile beraber tane boyutunda da artış gözlemlenmiştir. Bu etkinin gözlemlenmesinde lityum gibi çok düşük yarıçaplı bir atomun yüksek sıcaklıklarda kolay difüze oluşu etken olmuştur. Bununla beraber, SPS yöntemiyle sinterlenmesinin yanı sıra sinterleme sıcaklığında bekleme süresinin her numune için 180 saniye olmasından dolayı tane boyutunda kabalaşma beklenmemektedir. Sinterlenmiş numunelerin kompozisyona göre tane boyutu değişiminin Li katkısından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

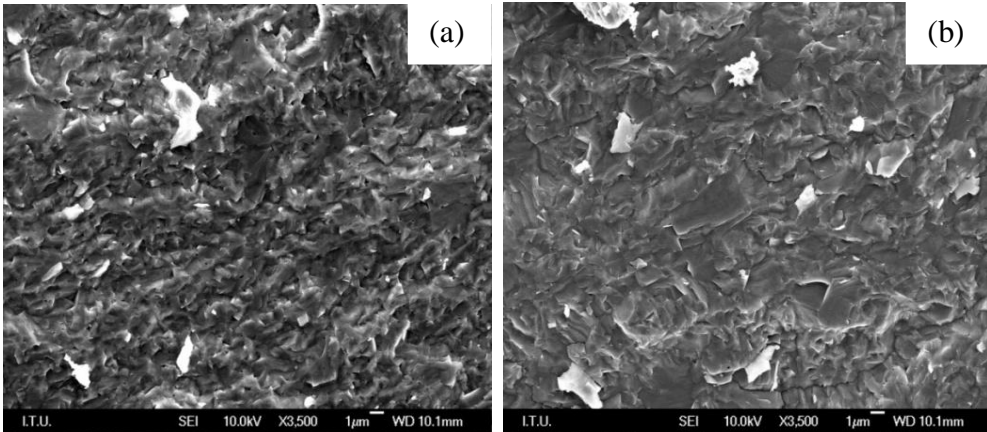
Kırık yüzey morfolojisinin incelenmesinden saf KNN' de gevrek kırılmanın baskın olduğu ancak yapıdaki Li miktarının artışının yapıda sünek kırılma davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Mikroyapı resimlerinde Li katkısının %6' nın üzerine çıktığı numunelerde tane sınırlarında çökelmiş çok daha küçük boyutlu taneler belirlenmiş olup, bu tanelerin X ışını difraksiyonu ile tespit edilmiş olan farklı kompozisyondaki ikincil fazlar olduğu düşünülmektedir ancak alınan kompozisyon resimlerinde genel yapıdan belirgin bir farka rastlanmamıştır. Bu tanelerdeki Li miktarının diğer tanelerden farkının enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile

belirlenmesi X ışını verimi düşük olduğundan dolayı uygun değildir. Şekil 3.8’ de Saf KNN yapısına ait sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait kırık yüzeyden alınmış taramalı elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır. Buna göre, ortalama tane boyutunun 1-3  $\mu$  arasında olduğu ve tane sınırından ayrılarak kırılma görülmüştür. Tavllanmış olan saf KNN numune görüntüsünde ise tavlama ile tane boyutu 2-4  $\mu$ m arasında değiştiği gözlenmektedir.



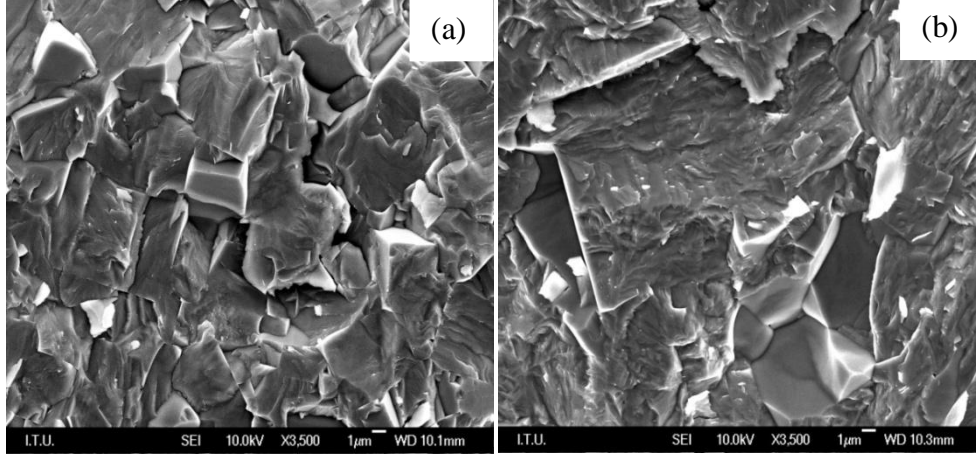
**Şekil 3.8 :** (a) Saf KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.

Atomik oranda %2 oranında Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.9’ da görülmektedir. Buna göre, tane boyutunun saf KNN yapısına benzer olduğu ancak kırık kesit görüntüsü tanelerin, tane sınırlarından değil, tane içinden kırılma eğiliminde oldukları görülmektedir.



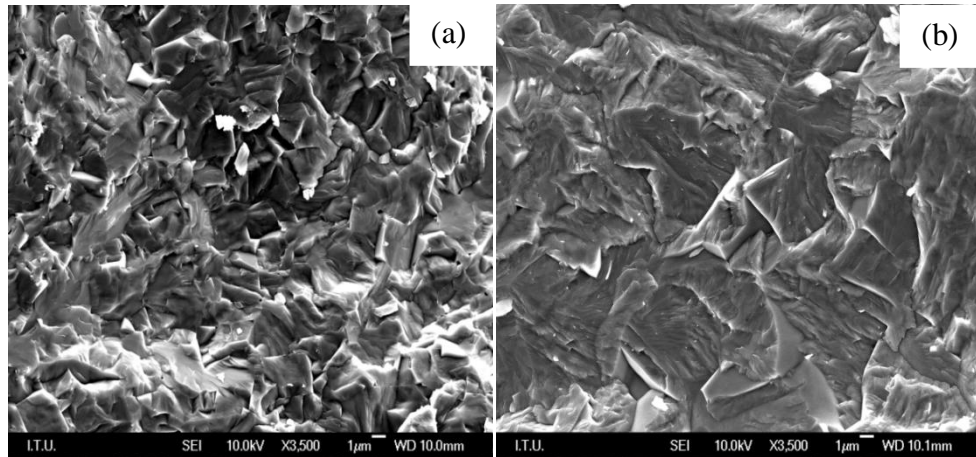
**Şekil 3.9 :** (a) Atomik oranda %2 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.

Atomik oranda %4 oranında Li katkıli KNN yapısının sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.10' da görülmektedir. Buna göre, tavlama öncesinde numunelerde tane 4-6 µm arasındaki değişmektedir. Tavlama işlemi ile bu tane boyutunun daha da arttığı görülmektedir.



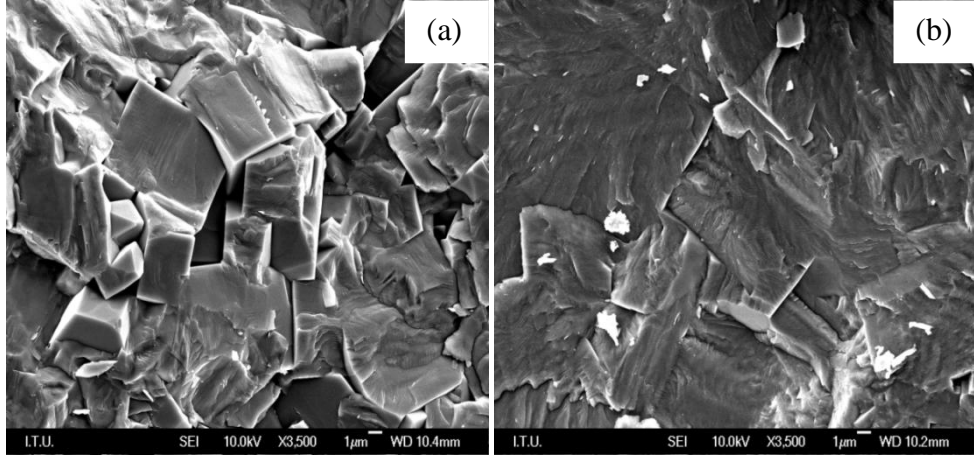
**Şekil 3.10 :** (a) Atomik oranda %4 Li katkıli KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.

Atomik oranda %6 oranında Li katkıli KNN yapısının sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.11' de görülmektedir. Buna göre, tavlama öncesinde numunelerde tane 5-7 µm arasındaki değişmektedir. Tavlama işlemi ile bu tane boyutunun daha da arttığı görülmektedir.



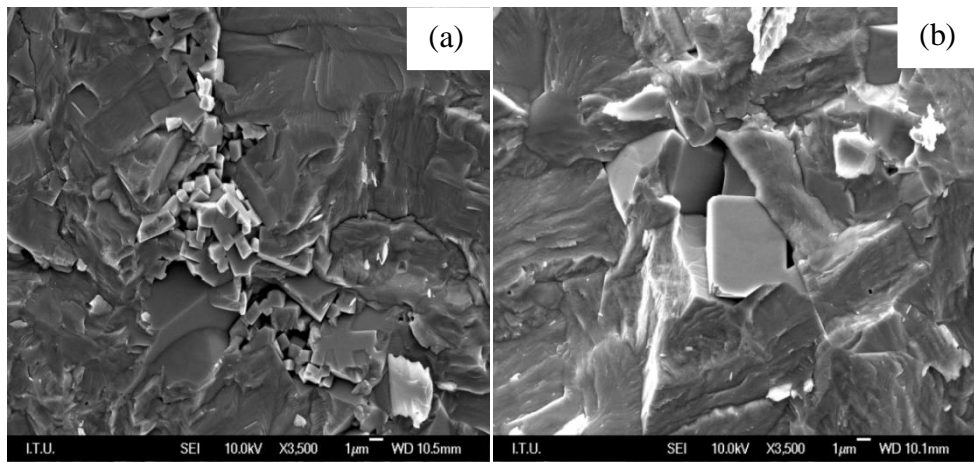
**Şekil 3.11 :** (a)Atomik oranda %6 Li katkıli KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü.

Atomik oranda %8 oranında Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.12’ de görülmektedir. Buna göre, tavlama öncesinde numunelerin tane boyutu 6-8  $\mu\text{m}$  arasındaki değişmektedir. Tavlama işlemi ile bu tane boyutunun daha da arttığı görülmektedir. Ancak büyük taneler arasında yer alan küçük tanelerin oluşumu söz konusudur. Taneler arasında yer yer boşluklar görülmektedir.



**Şekil 3.12 :** (a)Atomik oranda %8 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve (b) sinterleme sonrası tavllanmış numunelere ait ikincil elektron görüntüsü

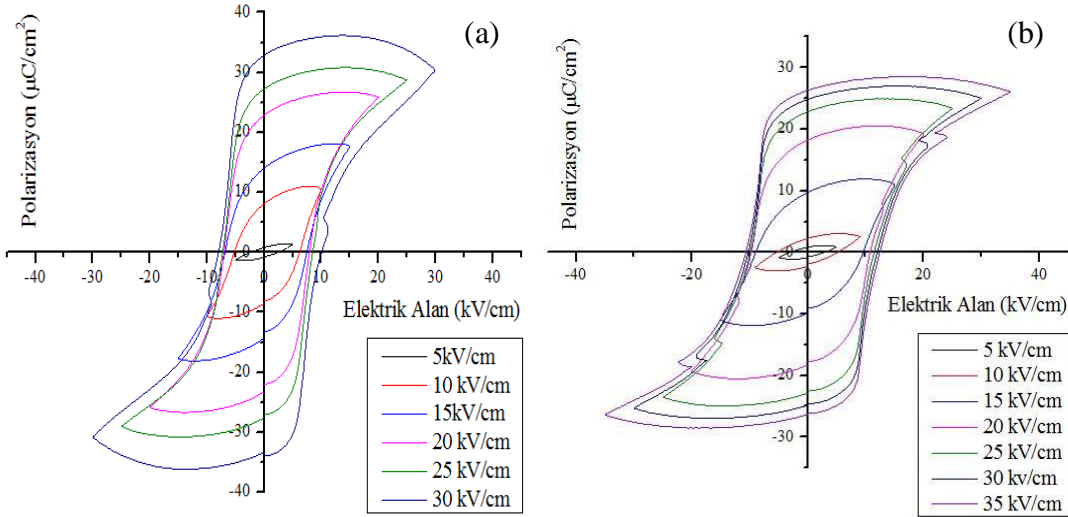
Atomik oranda %10 oranında Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş ve sinterleme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.13’ te görülmektedir. Tavlama öncesinde numune tane boyutu 8-10  $\mu\text{m}$  arasındaki değişmektedir. Tavlama işlemi ile tane boyutunda artış söz konusudur. Bu taneler arasında ise düşük boyutu tanelerde görülmektedir.



**Şekil 3.13 :** Atomik oranda %10 Li katkılı KNN yapısının sinterlenmiş (a) ve sinterleme sonrası tavllanmış(b) numunelere ait ikincil elektron görüntüsü

### 3.6 Ferroelektrik Özelliklerin İncelenmesi

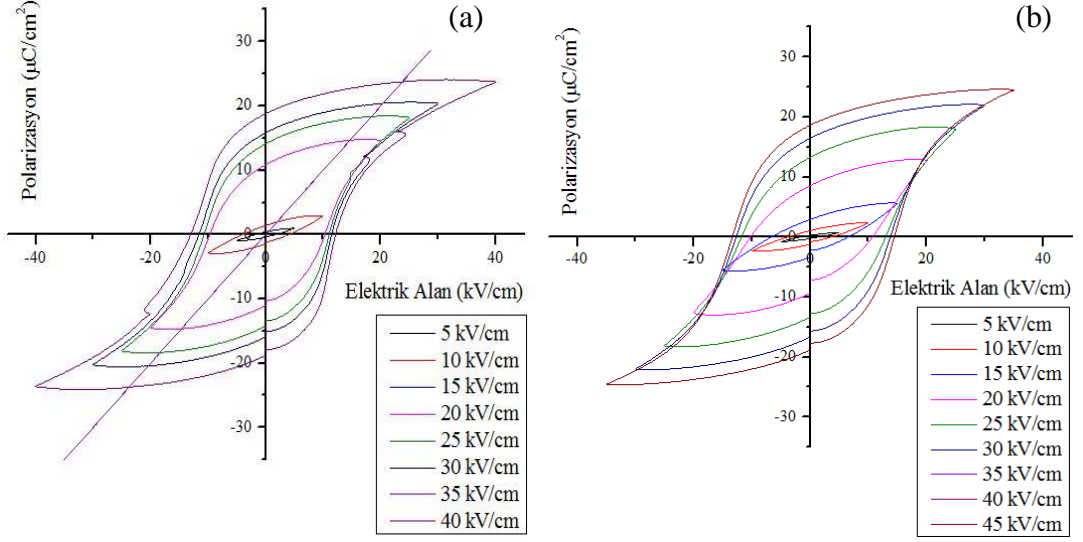
Ferroelektrik özelliklerin belirlenmesi amacıyla numunelere ait histeresis eğrileri çizdirilmiştir. Tipik bir histeresis eğrisinde maksimum polarizasyon değerine ulaşacak elektrik alan uygulanır. Elektrik alan sıfıra indirilerek kalıcı polarizasyon değeri belirlenmektedir. Elektrik alanın yönü değiştirilerek negatif maksimum polarizasyon değerlerine ulaşılmaktadır. Yaklaşık olarak 10x10x1,5 mm boyutlarında hazırlanan farklı katkı oranlarına sahip KNN seramiklerin yüzeyleri iletkenlik sağlanması amacıyla gümüş kaplanmıştır. Uygulanan elektrik alan değeri maksimum polarizasyon doyumuna ulaştıktan sonra arttırılmamıştır. Farklı elektrik alanlar (5-45 kV/cm) ve periyodlar (50-300 ms) altında yapılan incelemelerde, Şekil 3.14'te saf KNN yapısının literatüre uyumlu şekilde 20 kV/cm altında yaklaşık 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  kalıcı polarizasyon değerine eriştiği görülmüştür. Artan elektrik alan şiddetine bağlı olarak kalıntı polarizasyon değerinin maksimum polarizasyon değerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, polarizasyon davranışındaki bozulmayı göstermektedir. Histeresis eğrisinin %2 Li katkısı ile kalıntı polarizasyonun azaldığı görülmüştür. Kalıcı polarizasyon değerinin Li katkısı ile düşüş sergilemektedir.



Şekil 3.14 : (a) Katkısız ve (b) %2 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.

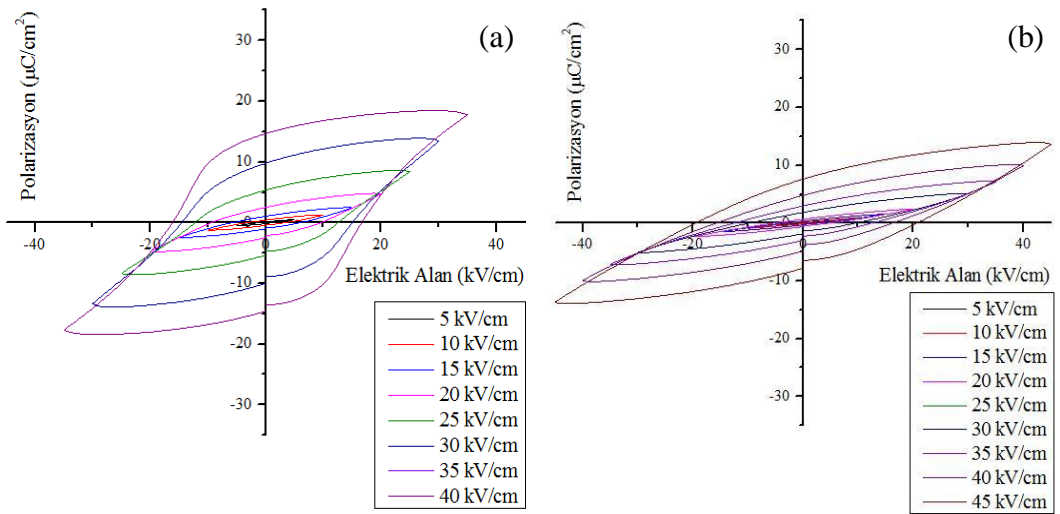
Histeresis eğrisindeki yüksek elektrik alan altında meydana gelen çentik benzeri şekil, uygulanan polarizasyon voltaj periyodunun dipollere buldukları polarizasyon yönünde tutmaya yeterli zaman tanımamasından dolayı bir sonraki atmaya kadar düşük miktarda dipolün ters yöne yöneliminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.15(a)' da %4 Li katkısı ile 40 kV/cm elektrik altında maksimum polarizasyon değerine ulaşılmıştır. Kalıcı polarizasyon değerinde saf KNN'e oranla çok daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Şekil 3.15(b)' de ise %6 Li katkısı ile 45 kV/cm elektrik altında maksimum değerine ulaşılmış, kalıcı polarizasyon değeri, maksimum polarizasyondan daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.15 : (a) %4 ve (b) %6 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.

Li katkısı %8 ve %10 olan kompozisyonlarda, histeresis eğrileri Şekil 3.16(a) ve 3.16(b)' de görülmektedir. Buna göre %8 Li katkısında histeresis eğrisinde maksimum polarizasyon değerinde kayda değer bir düşüş söz konusudur. Katkı miktarı %10 değerine ulaştığında histeritik davranış ortadan kalkmaktadır.



Şekil 3.16 : (a) %8 ve (b) %10 Li içeren numunelere ait histeresis eğrileri.





#### 4. GENEL SONUÇLAR, YORUM VE ÖNERİLER

Spark plazma sinterleme yöntemiyle geliştirilen Li katkılı KNN seramiklerinde çekilmenin tamamlandığı sıcaklık değerinde çalışıldığında seramiklerin rölatif yoğunluklarının % 98 değerinin üzerine çıkılabilmektedir. Havanın dielektrik sabiti, piezoseramiklerden çok daha düşüktür. Bu sebeple, yüksek rölatif yoğunluk, bu piezoseramiklerin elektriksel özelliklerinin de iyileşmesinde rol oynar. Üretilen seramiklerin dielektrik kaybı, literatürde yer alan geleneksel sinterleme yöntemleriyle üretilmiş KNN tipi seramiklerle karşılaştırıldığında daha düşük olması, beklenmektedir.

Ancak redüktif ortamda sinterlenmiş bu seramikler için açık atmosferde tavlama işlemi gerçekleştirilerek, oksijen stokiyometrisinin sağlanması gerekli olduğu ortaya çıkmıştır. Sinterlenen numunelerde tavlama işlemi sonrasında, renk değişikliğinin meydana gelmesi bu olguyla açıklanabilmektedir. Bu durum, XRD paterni incelendiğinde, tavlama işleminden sonra kırınım piklerinin daha yüksek açığa doğru kaymasıyla ve pik şiddetlerinin birbirlerine göre olan oranlarının değişimi ile kendini göstermektedir.

Bu çalışmada, üretilen seramiklerin  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sitokiyometrisine sahip oldukları latis parametreleri literatür ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. KNN tipi seramiklerin kantitatif analizlerinin gerçekleştirilmesi için enerji dağılım spektrometresi (EDS) yönteminin uygun olmadığı ve literatürde de yer aldığı gibi aynı noktadan belirlenen Na ve K atomik oranların numunenin elektron demeti ile aydınlatıldığı açıyla değişkenlik gösterdiği anlaşılmıştır. İncelenen XRD paternlerinden Li katkısının atomik oranının artışıyla beraber latis parametresinde azalma oldu gözlenmiştir.

Mikroyapı incelemesi sonucunda, Li katkısının artışı ile tane boyutunun büyümesi gözlemlenmiş olup, bu durumun oluşan  $LiNbO_3$  ve olası  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  fazının sinterleme davranışını geliştirmesiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Literatür incelendiğinde  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  fazı sinterleme ajanı olarak yapıya katıldığı çalışmalarla karşılaşılmaktadır [45]. Li katkısının %6 atomik oranını aştığı kompozisyonlarda, X ışını kırınım verilerini destekler nitelikte, büyük tanelerin sınırlarına çökelmiş, farklı

fazlara ait olduğu düşünölen daha küçük boyutlu taneler görölmekle beraber yukarıda belirtilmiş olan nedenlerden dolayı karakterize edilememişlerdir.

Literatür incelendiğinde, belli bir kritik katkılama oranına kadar, piezoelektrik özelliklerin doğrudan göstergesi olarak kabul edilen polarizasyon yönündeki piezoelektrik katsayısı ( $d_{33}$ ) artış gösterirken, bu oranın artışıyla beraber piezoelektrik özelliklerde gerileme gözleendiği rapor edilmiştir. Bu durumun temel sebeplerinden biri, piezoelektrik özellik göstermeyen ikincil fazların ortaya çıkmasıdır. Ancak Rietveld analizlerinden anlaşıldığı üzere, kristal yapının tamamının oda sıcaklığında tetragonal faza dönmesi de bu durumun oluşmasında önemli rol oynamaktadır.

Piezoelektrik kristallerin teorisi incelendiğinde piezoelektrik özelliklere kristal yapının iki farklı katkıda bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu katkılar, piezoelektrik katsayısının yöne bağımlılığı ve domain duvarları ile ilintilidir. Tetragonal kristalde simetrisinin azalmasıyla orantılı olarak kutuplama yönündeki ( $d_{33}$ ) polarizasyon, ortorombik yapıya göre artmaktadır. Bununla beraber domain duvarlarının yapmış olduğu katkı ise tetragonal faz ile karşılaştırıldığında, ortorombik faz için daha yüksek olması beklenir. Bunun temel sebebi, her iki yapıdaki domain duvarlarının dizilim farklılığıdır. Tetragonal yapıda,  $90^\circ$  ve  $180^\circ$ 'de yer alan domain duvarları, ortorombik yapıda ise  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ 'nin yanı sıra,  $60^\circ$  ve  $120^\circ$ 'de de bulunur. Bu olgu üretilen seramiklerin en yüksek piezoelektrik özellikleri gösterebilmesi için morfotropik faz sınırı kavramıyla da tanımlanan tetragonal ve ortorombik fazlarının oranları arası bir dengenin sağlanması gerekliliğini göstermektedir. Üretilen kompozisyonlardan %6 atomik oranda Li içeren örneklerde bu faz dengesinin sağlandığı gerçekleştirilen x-ışını kırınımına dayalı Rietveld analizleri sonucunda ortaya konulmuştur. Bu seramikler için morfotropik faz sınırında çalışıldığı anlaşılmıştır. Katkısız KNN seramiklerinde  $200^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleşebilen bu durum %6 atomik oranında Li katkısı yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmiştir. Aynı zamanda bu katkı oranının KNN seramiklerinde lityumun çözünürlük sınırı olduğu da x-ışını kırınım paternlerindeki ikincil fazların belirlenmesiyle ortaya konmaktadır. Elde edilmiş bu sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir.

Gerçekleştirilen ferroelektrik ölçümler sonucunda lityum katkısı ile ortorombik saf KNN yapısının tetragonal geçişiyle histeresis eğrisinde küçölme olduğu görölmektedir. Bu durum, tetragonal yapıdaki domain duvarı dağılımının daha

kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Tetragonal yapıda domainlerin ani polarizasyonunun daha güç gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu durum, kalıcı polarizasyonun %6 lityum katkılı kompozisyonda gerilemesini açıklamaktadır. Lityum katkısı %8 ve %10 olduğu kompozisyonlarda histeresis döngüsündeki küçülme bu verileri destekler niteliktedir ancak her iki kompozisyonda da histeritik davranıştan olan uzaklaşma, yapıdaki iletken ikincil fazların varlığının bir sonucu olarak görülmektedir. Saf ve %2 Li katkılı KNN seramiklerinde 20 kV/cm elektrik alan şiddeti değerlerinden daha yüksek değerlerde, polarizasyonun gerçekleştirildiği döngülerde kalıntı polarizasyonun maksimum polarizasyondan daha yüksek olması farklı bir iletkenlik bir mekanizmasının söz konusu olduğu ve Li katkısının artışıyla bu mekanizmanın ortadan kalktığı anlaşılmaktadır. Bu veriler doğrultusunda, üretilen kompozisyonlardan % 6 Li katkılı KNN kompozisyonunun en yüksek piezoelektrik katsayısı değerini sağlaması beklenmektedir.

Sonuç olarak, elde edilen seramikler, literatür ile karşılaştırıldığında spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilmiş olan Li katkılı KNN tipi piezoelektrik seramiklerin en yüksek rölatif yoğunluklu örneklerini oluşturmaktadır. Bu çalışmada, bu sınıftaki seramikler lityum ile katkılanarak, oda sıcaklığında morfortropik faz sınırında bulunan kompozisyon elde edilmiştir.

Bu çalışmada üretilen KNN seramiklerinin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için polarize edilmesi ve polarize edilmiş kompozisyonların  $d_{33}$  değerlerinin ve rezonans frekansları ölçülerek mekanik kalite faktörlerinin belirlenmesi bu çalışmayı tamamlayıcı nitelikte olacaktır. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile nokta paternlerinin veya elektron geri saçılma difraksiyonu (EBSD) ile Kikuchi paternlerinin incelenmesi yoluyla mikroyapılarda tespit edilememiş olan ikincil fazların saptanması ve x ışını difraksiyon verilerinin desteklenmesi, bu çalışmanın geliştirilmesi yönünde yarar sağlayabilecek yöntemlerdir. Üretilmiş olan kompozisyonlarda kutuplama eksenini dışında, bu eksene dik doğrultularda da piezoelektrik katsayısının belirlenmesi, bu çalışmada piezoelektrik özelliklere katkı sağladığı öne sürülen polarizasyonun yöne bağımlılığının incelenerek, sonuçları desteklemesi amacıyla kullanılacak önemli bir enstrümandır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Arnau, A.**, 2004. Piezoelectric Transducers and Applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [2] **Wolny, W.**, 2004: European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics. *Ceramics International*, **30**, 1079–1083.
- [3] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. EC.
- [4] **Shrout, T. R. and Zhang, S. J.**, 2007: Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *J Electroceram.*, **19**, 111–124.
- [5] **Newnham, R. E.**, 2005. Properties of Materials Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, US.
- [6] **Moulson, A. J. and Herbert, J. M.**, 2003. Electroceramics: Materials & Properties & Applications, John Wiley & Sons Ltd, UK
- [7] **Zuo-Guang, Y.**, 2008. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications Woodhead Publishing in Materials, Woodhead Publishing, UK.
- [8] **Jaffe, B., Roth, R.S. and Marzullo, S.**, 1954: Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *J. Appl. Phys.*, **25**(6), 809–810.
- [9] **Park, S.-E. and Shrout, T. R.**, 1997. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.*, **4**(15), 1804–1811.
- [10] **Hollenstein, E.**, 2007. Preparation and Properties of KNbO<sub>3</sub>-based piezoelectric ceramics. *PhD Thesis*, EPFL, Switzerland.
- [11] **Url-1**<<http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/perovskit.pdf>> alındığı tarih 11.12.2009.
- [12] **Url-2**<<http://www.camsoft.kr/CrystalMaker/resources/hires/perovskite.jpg>> alındığı tarih 28.10.2009.

- [13] **Wood, E. A.**, 1951. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other  $ABO_3$  compounds. *Acta Crystallographica*, **4**, 353-361.
- [14] **Roth, R. S.**, 1957: Classification of perovskite and other  $ABO_3$ -type compounds. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **58**, 75-88.
- [15] **Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe H.**, 1971. *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press Limited, London).
- [16] **Matthias, B. T. and Remeika, J. P.**, 1951. Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates. *Phys. Rev.*, **82**(5), 727-729.
- [17] **Shirane, G., Newnham, R. and Pepinsky, R.**, 1954. Dielectric Properties and Phase Transitions of  $NaNbO_3$  and  $(Na, K)NbO_3$ . *Phys. Rev.*, **96**(3), 581-588.
- [18] **Zhang, B.-P., Li, J.-F., Wang, K. and Zhang, H.**, 2006. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in  $Na_xK_{1-x}NbO_3$  Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(5), 1605-1609.
- [19] **Ichiki M., Zhang, L., Tanaka, M. and Maeda, R.**, 2004. Electrical properties of piezoelectric, sodium-potassium niobate. *J. Europ. Ceram. Soc.* **24**(6), 1693-1697.
- [20] **Matsubara, Yamaguchi, M., T., Sakamoto, Kikuta, W., Yogo T., and Hirano, S.-I.**, 2005. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$  Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(5), 1190-1196.
- [21] **Park S.-H., Ahn C.-W., Nahm S. and Song, J.-S.**, 2004. Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$  Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **43**(8B), 1072-1074.
- [22] **Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, Takatori, T., K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M.**, 2004. Lead-free piezoceramics. *Nature*, **432**(7013), 84-87.
- [23] **Du, H., Tang, F. D., Liu D., Zhu D., Zhou, W. and Qu S.**, 2007. The microstructure and ferroelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiNbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering B.*, **136**, 165-169.
- [24] **Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato H.**, 2004. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $LiNbO_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, **85**(15), 4121-4123.
- [25] **Guo Y., Kakimoto K. and Ohsato, H.**, 2005.  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $LiTaO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, **59**(2-3), 241-244.

- [26] **Zang G.-Z., Wang, J.-F., Chen, H.-C., Su, W.-B., Wang, C.-M., Qi, P., Ming, B.-Q., Du, J., and Zheng, L.-M.,** 2006. Perovskite  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  lead-free piezoceramics. *Appl. Phys. Lett.*, **88**(21), 908-912.
- [27] **Guo Y., Kakimoto K. and Ohsato H.,** 2004. Structure and Electrical Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$  Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **43**(9B), 6662–6666.
- [28] **Damjanovic, D.,** 1998. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1267–1324.
- [29] **Herber, R., Schneider, G. A., Wagner, S. And Hoffman, M.J.,** 2007. Characterization of ferroelectric domains in morphotropic potassium sodium niobate with scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*, **90**, 905-908
- [30] **Suk-Joong L. K.,** 2005. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann Amsterdam, Boston, London.
- [31] **Taylor, G. F.,** 1933. Powder metallurgic manufacturing process US Patent, No: 1896854, dated 19.02.1933.
- [32] **Taylor, G. F.,** 1933. Welding process, US Patent, No: 1,896,853, dated 07.02.1933.
- [33] **Cremer, G. D.,** 1944. Powder metallurgy, US Patent, No:2,355,954, dated 15.08.1944.
- [34] **Lenel, V. F.,** 1955. *Trans. AIME*, **203**, 158.
- [35] **Inoue, K.,** 1967. Servocontrol system dor discharge sintering US Patent, No: 3,340,052, dated 21.04.1967.
- [36] **Inque K.,** 1972. Electrical sintering under liquid pressure, US Patent, No: 3,656,946, dated 18.04.1972.
- [37] **Shon, I. J. and Munir, Z. A.,** 1995. Synthesis of  $\text{MoSi}_2\text{-xNb}$  and  $\text{MoSi}_2\text{-yZrO}_2$  composites by the field-activated combustion method. *Mater. Sci. Engin. A*, **202**, 256-261.
- [38] **Xie G., Ohashi, O., Song, M. Mitsuishi, K. and Furuya, K.,** 2005. Reduction mechanism of surface oxide films and characterization of formations on pulse electric-current sintered Al–Mg alloy powders. *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 102-106.

- [39] **Goldberger, W. M., Merkle, B. and Boss, D.**, 1994. Making dense near net shaped parts by electroconsolidation, *Adv. Powder Metall. Particulate Mater* **6**, 91-102.
- [40] **Tokita, M.**, 1999. Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Mater. Sci. Forum*, **83**, 308-311.
- [41] **Tokita, M.**, 1994. Advanced production process for fine ceramics and functionally gradient structures. *New Ceramics* **7**, **63**, 842-853.
- [42] **Ozaki, K., Kobayashi, K., Nishio, T., Matsumoto, A. and Sugiyama, A.**, 2000. Sintering Phenomena on Initial Stage in Pulsed Current Sintering. *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* **47**, 293-297.
- [43] **Zhao, P., Zhang, B., Wang, K., Zhang, L. and Zhang, H.**, 2008. Effect of Li content on the microstructure and properties of lead-free piezoelectric  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ceramics prepared by SPS. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, Vol. **15**, no.3, pp.314-319.
- [44] **Kumada, N., Kyoda, T., Yonesaki, Y., Takei, T. and Kinomura, N.**, 2007. Preparation of  $\text{KNbO}_3$  by hydrothermal reaction, *Materials Research Bulletin* **42**, 1856–1862.
- [45] **Lee, S. C., Wang, L., Yeo, H. G., Cho, J. H., Sung, Y. S., Kim, M. H., Song, T. K., Kim, S. S. and Choi, B. C.**, 2008. Effects of A-Site Ionic Contents on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Lead-Free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  Ceramics. *Ferroelectrics*, **381**(1), 176-182.



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad :** Canhan ŞEN

**Doğum Yeri ve Tarihi :** İstanbul/06.09.1984

**Adres :** Kordonboyu Mah. Akdeniz Cad. No:11/14 Atalar/Kartal/İstanbul

**Lisans Üniversite :** Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği(2002-2007)