

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KNNS-BNW SERAMİKLERİN ZnO KATKISINA BAĞLI OLARAK
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Hazal BABAÖZÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KNNS-BNW SERAMİKLERİN ZnO KATKISINA BAĞLI OLARAK
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Hazal BABAÖZÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Şaduman ŞEN

MAYIS 2024

Fatma Hazal BABAÖZÜ tarafından hazırlanan “KNNS-BNW Seramiklerin ZnO Katkısına Bağlı Olarak Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 20.05.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. A. Şükran DEMİRKİRAN Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Şaduman ŞEN (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Eren YILMAZ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “KNNS-BNW SERAMİKLERİN ZnO KATKISINA BAĞLI OLARAK DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

Fatma Hazal BABAÖZÜ



TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca hem aldığım derslerde ufkumu genişletmeme sebep olarak öğrenmeye karşı hevesimi artıran hem de tez çalışmalarım sırasında benden desteğini esirgemeyip bilgi ve deneyimleri ile her konuda yardımcı olarak beni yönlendiren değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Şaduman ŞEN ve Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar kısmında kendisinden çok şey öğrendiğim ve laboratuvar çalışmalarında çok büyük katkısı olan Dr. Mustafa DURMAZ hocam başta olmak üzere diğer Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Bu süreç içerisinde beni destekleyerek yanımda olan sevgili ailem ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Fatma Hazal BABAÖZÜ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Seramik Malzemeler	5
2.2. İleri Teknoloji Seramikleri	5
2.3. Kristal Yapılar	6
2.4. Perovskit Yapılar	7
2.5. ABO ₃ Yapısı ve Faz Geçişleri	9
2.6. KNN Seramikler	10
2.6.1. KNN seramiklere yapılan katkılar	13
2.6.2. ZnO katkısının KNN yapısına etkileri	15
2.7. Piezoelektrik Malzemeler	16
2.8. Ferroelektrik Malzemeler	18
2.9. Dielektrik Malzemeler	19
2.9.1. Kapasitörler	20
2.9.2. Dielektrik sabit	25
2.9.3. Dielektrik kayıp	28
2.9.4. Dielektrik seramik malzemeler	29
2.10. Piroelektrik Malzemeler	30
2.11. Elektro – Optik Uygulamalar	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Materyal ve Yöntem	33
3.2. Üretim Prosesi	33
3.2.1. KNNs-BNW seramiği toz üretim aşamaları	33
3.2.2. Kullanılan hammaddeler	33
3.2.3. Öğütme ve kalsinasyon	35
3.2.4. Şekillendirme ve sinterleme	36
3.3. Karakterizasyon İşlemleri ve Kullanılan Cihazlar	37
3.3.1. Mikroyapı analizleri	37
3.3.2. Faz analizleri	37
3.3.3. EDS analizleri	37
3.4. Yoğunluk Ölçümleri	38
3.5. Dielektrik Ölçümler	38

3.5.1. Deneysel hazırlık işlemleri.....	38
3.5.2. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp ölçümleri.....	38
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Ham Tozlara Ait Analizler	41
4.1.1. Ham tozlara ait SEM analizleri	41
4.1.2. Ham tozlara ait XRD analizleri.....	42
4.1.3. Ham tozlara ait EDS analizleri.....	43
4.2. Sinterleme Öncesi Numunelerin Analizleri.....	44
4.2.1. Sinterleme öncesi numunelerin SEM analizleri	44
4.2.2. Sinterleme öncesi numunelerin EDS analizleri.....	45
4.3. Sinterlenmiş Numunelerin Analizleri.....	46
4.3.1. Sinterlenmiş numunelerin SEM analizleri	46
4.3.2. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri	48
4.3.3. Sinterlenmiş numunelerin EDS analizleri	49
4.4. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri.....	50
4.5. Dielektrik Ölçümler.....	50
4.5.1. Sabit sıcaklıkta değişen frekans ile yapılan ölçümler	50
4.5.2. Sabit frekansta değişen sıcaklık ile yapılan ölçümler	52
4.5.2.1. Bileşimlerin birbirine göre karşılaştırılması.....	52
4.5.2.2. Bileşimlerin frekansa göre karşılaştırılması	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
5.1. Sonuçlar.....	61
5.2. Öneriler.....	62
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
Bi₂O₃	: Bizmut Trioksit
DC	: Doğru akım
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometri
Hz	: Hertz
kHz	: Kilohertz
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
K₂O	: Potasyum Oksit
KNN	: KNaNbO ₃ (Potasyum Sodyum Niyobat)
LCR	: İndüktans (L), kapasitans (C), direnç (R)
MHz	: Megahertz
MPa	: Mega Paskal [N/mm ²]
mW	: Miliwatt
Na₂CO₃	: Sodyum Karbonat
Na₂O	: Sodyum Oksit
Nb₂O₅	: Niyobyum Pentaoksit
nF	: Nano Farad
pF	: Piko Farad
Sb₂O₃	: Antimon Trioksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T_c	: Curie Sıcaklığı
WO₃	: Tungsten Trioksit
XRD	: X- Işını Difraktometresi
ZnO	: Çinko Oksit



SİMGELER

A	: Alan [mm^2]
C	: Kapasitans [F]
°C	: Derece
dk	: Dakika
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik katsayısı [F/m]
ϵ_r	: Malzemenin dielektrik sabiti
F	: Farad
G	: Kondüktans (iletkenlik)
m	: Metre
mm	: Milimetre
N	: Newton
θ	: Theta
rpm	: Revolutions per minute (dakikadaki devir sayısı)
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp
%	: Yüzde



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Kapasitör türlerinin düzgün çalışabildiği değer aralıkları [1].	23
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan hammaddeler.	34
Tablo 4.1. Seramik numunelere ait ölçülen yoğunluk değerleri.	50
Tablo 4.2. 25 °C sıcaklıkta ölçülen dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri.	51





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kristal, amorf ve polikristal yapılar [1].	2
Şekil 2.1. Bazı doğal perovskit kristalleri (CaTiO_3) [25].	8
Şekil 2.2. Saf KNN kristal yapısı [32].	9
Şekil 2.3. $(1-x)\text{KNbO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ 'e ait faz diyagramı [7,41].	12
Şekil 2.4. Çeşitli uygulamalar için kullanılan piezoelektrik disk materyaller ve ince film ZnO seramik kaplamalar [85].	18
Şekil 2.5. Ultrasonik dalga tespit sensörü [85].	18
Şekil 2.6. Kutuplanmış paralel plakalı a) Boşluk (vakum) ortamında bir kapasitör b) Dielektrik malzeme kullanılmış bir kapasitör [89].	21
Şekil 2.7. Farklı kapasitör türlerinin maksimum voltaj değerleri ve kapasitans aralığı [1].	22
Şekil 2.8. Vektörel olarak gösterilen gerilim (V), akım (I) ve kayıp açıları [26,102].	28
Şekil 2.9. Fiberglas ve seramik malzemeden oluşan piroelektrik sensör [106].	31
Şekil 3.1. KNNS-BNW seramik üretiminde izlenen deneysel işlem adımları	34
Şekil 3.2. Öğütme işlemlerinde kullanılan değirmen.	35
Şekil 3.3. 200 MPa basınç uygulanarak preslenmiş numuneler.	36
Şekil 3.4. Metal plakalar arasına yerleştirilen dielektrik ölçüm numunesi.	39
Şekil 4.1. Ham tozlara ait SEM görüntüleri a) Na_2CO_3 , b) Nb_2O_5 , c) Sb_2O_3 , d) Bi_2O_3 , e) WO_3 , f) ZnO.	41
Şekil 4.2. Ham tozlara ait XRD analizleri	42
Şekil 4.3. Ham tozlara ait EDS analizleri a) Na_2CO_3 b) Nb_2O_5 c) Sb_2O_3 d) Bi_2O_3 e) WO_3 f) ZnO.	43
Şekil 4.4. %0,1 ZnO katkılı bileşime ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	45
Şekil 4.5. %0,2 ZnO katkılı bileşime ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	45
Şekil 4.6. KNNS-BNW numunesine ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	45
Şekil 4.7. %0,05 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	46
Şekil 4.8. %0,1 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	46
Şekil 4.9. %0,2 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası	46
Şekil 4.10. Sinterlenmiş numunelerin yüzey görünüşleri a) KNNS-BNW, b) %0,05 ZnO, c) %0,1 ZnO, d) %0,2 ZnO katkılı numuneler	47
Şekil 4.11. Sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey görünüşleri a) KNNS-BNW, b) %0,05 ZnO, c) %0,1 ZnO, d) %0,2 ZnO katkılı numuneler.	47
Şekil 4.12. Katkısız ve ZnO katkılı KNNS-BNW seramiklerinin XRD analizi.	48

Şekil 4.13. Sinterlenmiş numunelerin EDS analizi a) KNNS-BNW b) %0,05 ZnO c)%0,1 ZnO d) %0,2 ZnO	49
Şekil 4.14. 25 °C’de artan frekansa göre dielektrik sabit (ϵ_r) değerlerindeki değişim	51
Şekil 4.15. 25 °C’de artan frekansa göre dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerindeki değişim	52
Şekil 4.16. 1 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri	53
Şekil 4.17. 1 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.....	53
Şekil 4.18. 10 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.	54
Şekil 4.19. 10 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.....	54
Şekil 4.20. 100 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.	55
Şekil 4.21. 100 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.....	55
Şekil 4.22. 1 MHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri	56
Şekil 4.23. 1 MHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.....	56
Şekil 4.24. %0,05 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r) – T değerlerindeki değişim.....	57
Şekil 4.25. %0,05 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim	58
Şekil 4.26. %0,1 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r)– T değerlerindeki değişim.....	59
Şekil 4.27. %0,1 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim	59
Şekil 4.28. %0,2 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r)– T değerlerindeki değişim.....	60
Şekil 4.29. %0,2 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim	60

KNNS-BNW SERAMİKLERİN ZnO KATKISINA BAĞLI OLARAK DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Seramikler, elektronik uygulamalarda birçok amaçla kullanılan yaygın bir malzeme grubudur. Gelişen teknolojik faaliyetler neticesinde birçok alanda enerjiyi depolama ve dönüştürme yeteneklerinden faydalanan piezoelektrik malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Piezoelektriklerin endüstride en yaygın kullanımı geleneksel seramiklerden farklı olarak üretilen sensörler, kapasitörler (kondansatörler), aktüatörler, dönüştürücüler ve dielektrik malzemeler olarak faaliyet gösteren ileri teknoloji seramikleridir. Kurşunun elektronik özelliklere pozitif katkılar sağladığı keşfedildikten sonra kurşun-zirkonat-titanat (PZT) bileşimi endüstride kullanılan en iyi piezoelektrik malzemelerden birisi olmuştur. Ancak günümüzde yapılan çalışmalar ağır metaller içerisinde yer alan kurşunu, yüksek toksisite değerleri göstermesinden dolayı çevreye ve canlılığa zararlı etkileri olan bir tehdit unsuru olarak görmektedir. Bu sebeple kurşun içermeyen malzeme gruplarına yönelim artmış ve araştırma çalışmaları günden güne hız kazanmıştır. Bunlar içerisinde ABO_3 tipi kristalleşen potasyum sodyum niyobat (KNN), potasyum stronsiyum niyobat (KSN), baryum titanat (BT) ve bizmut sodyum titanat (BNT) gibi perovskit yapılar önem kazanarak elektriksel özellikleriyle dikkat çekmiştir. Kurşun içermeyen malzeme grupları içerisinde KNN bileşimi yüksek Curie sıcaklığı (T_C) ve düşük dielektrik kayıp özellikleri göstermesi sebebiyle umut vadeci bir malzemedir. KNN gibi perovskit seramiklerinin yaygın olarak kullanıldığı dielektrik malzemeler elektrik akımını taşıyan serbest elektronlara sahip değildir ancak bir elektrik alan altında polarize olarak elektrik yükünü depolamada veya kapasitansı arttırmada kullanılabilirler.

Seramik malzemeler bileşimlerinde alkali ve toprak alkali bileşikler, silikatlar, alüminatlar, metal oksitler bulunduran malzeme gruplarından biridir. Bağ yapılarındaki iyonik ve kovalent durumlar, değişken kristalizasyon yapıları ve bileşim kombinasyonlarının fazla olması gibi sebepler neticesinde araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Seramiklere çeşitli katkı maddeleri eklenerek kimyasal ve mekanik özellikleri değiştirilebilmekte ve bu sayede mevcut malzemelerin geliştirilmeleri veya alternatiflerinin üretilmesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada kurşun içermeyen potasyum sodyum niyobat (KNN) tipi seramiklere farklı oranlarda ZnO katkısının $[0,955(K_{0,52}Na_{0,48})(Nb_{0,96}Sb_{0,04})O_3 - 0,045(Bi_{0,5}Na_{0,5})(Zn_{0,5}W_{0,5})O_3]$ seramik sistemi (KNNS-BNZW) üzerindeki dielektrik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Hammaddeler stokiometrik oranlarda tartılarak ZnO katkısız KNNS-BNW ve ağırlıkça %0,05 - %0,1 ve %0,2 ZnO katkılı olacak şekilde hazırlanmıştır. Seramik tozu üretimi için toz metalurjisi yöntemi kullanılarak hammaddeler bilyeli değirmende etil alkol ortamında öğütülmüş ve kurutularak 890 °C sıcaklıkta 8 saat kalsinasyon yapılmıştır. İkinci kez öğütme ve kurutma aşamalarından geçirilerek elde edilen ZnO katkılı ve katkısız KNNS-BNW seramik tozları ayrı ayrı 200 MPa basınç altında tek eksenli presleme yöntemiyle şekillendirilmiştir.

Geleneksel sinterleme metoduna göre 1160 °C sıcaklıkta 14 saat sinterlenerek üretim tamamlanmıştır. Sinterlenen seramik numunelerin yoğunluğu ölçülmüştür. Tozların ve sinterlenmiş seramik numunelerin karakterizasyonunda XRD, SEM ve EDS ile faz analizleri, mikroyapı özellikleri ve elementel analizi yapılmıştır. Yapılan XRD ölçümlerinde KNNS-BNW ve KNNS-BNZW seramiklerinin oda sıcaklığında perovskit kristal sisteminde olduğu, SEM incelemelerinde üretilen KNNS-BNW ve KNNS-BNZW seramiğinin yoğun bir yapı sergilediği görülmektedir. Dielektrik ölçümler için seramik numuneler gümüş pasta ile kaplanarak yüzeyleri iletken hale getirilmiştir. 50 Hz – 1 MHz aralığında farklı frekans ve sıcaklık değerlerine bağlı ölçümler yapılmış, kapasitans (C) ve kondüktans (G) değerleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarından dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri hesaplanmıştır. 25 °C sıcaklıkta 1 kHz frekans ile yapılan ölçümde %0.05, %0.1 ve %0.2 ZnO katkılı bileşimler için ϵ_r değerleri sırasıyla 1113.4, 1302.2, 856.7 ve $\tan\delta$ değerleri ise 18.72, 0.55 ve 4.09 değerleridir. Seramik bileşimlerin Curie sıcaklığı (T_c) yaklaşık 240 °C’de görülmektedir. Dielektrik ölçüm değerleri incelendiğinde üretilen KNNS-BNW esaslı seramik bileşiminin kurşun içeren seramik bileşimleri yerine kullanılabileceği görülmektedir.

INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF KNNS-BNW CERAMICS DEPENDING ON ZnO ADDITIVE

SUMMARY

Ceramics are a common group of materials used for many purposes in electronic applications. As a result of developing technological activities, piezoelectric materials that benefit from their ability to store and convert energy are needed in many areas. The most common use of piezoelectrics in industry is in advanced technology ceramics that act as sensors, capacitors, actuators, transducers and dielectric materials produced differently from traditional ceramics. After it was discovered that lead makes positive contributions to electronic properties, the lead-zirconate-titanate (PZT) composition has become one of the best piezoelectric materials used in industry. However, today's studies see lead, which is among the heavy metals, as a threat that has harmful effects on the environment and life due to its high toxicity values. For this reason, the trend towards lead-free material groups has increased and research studies have accelerated day by day.

Ceramic materials are a group of materials that contain alkali and alkaline (1A and 2A groups in the periodic table) earth compounds, silicates, aluminates and metal oxides. Their research continues due to the many combinations of ionic and covalent bonds, variable crystallization structures and electron composition. By adding various additives to ceramics, their chemical and mechanical properties can be changed, thus enabling the development of existing materials or the production of alternatives.

The pyroelectric effect, which is the property of creating an electric polarization in a material in response to temperature change, was studied by Carl Linnaeus and Franz Aepinus in the 18th century, and René Just Haüy and Antoine César Becquere discovered a relationship between mechanical stress and electrical charge. As a result of combining the pyroelectric feature with crystal behavior, electrical charge accumulates when pressure is applied, and the first proof of the piezoelectric effect was made by Pierre Curie and Jacques Curie in 1880, using tourmaline, quartz, topaz, sugar cane and Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate) crystals. Confirming the existence of the reverse effect demonstrated mathematically by Gabriel Lippmann, the Curie brothers carried out studies on measurable proof of the reversibility of electro-elasto-mechanical deformations in piezoelectric crystals. In the following period, many studies were carried out on crystal structures showing piezoelectric properties. In 1910, 20 natural crystal classes with piezoelectric properties and their piezoelectric constants were published in the literature.

The piezoelectric effect was first used in sonars as ultrasonic submarine detectors during World War I. The use of piezoelectric materials in sonar systems has aroused interest thanks to the transducer by placing film-shaped quartz between two metal (steel) plates and the hydrophone that enables the detection of the converted echo. II. During World War II, research groups in the United States, Russia, and Japan discovered a class of artificial materials called ferroelectrics that had piezoelectric constants greater than those of existing natural materials. Thus, the first piezoelectric

ceramic discovered was barium titanate (BaTiO_3). Later, lead zirconate titanate (PZT) materials were discovered and efforts to improve their properties began. As a result of the increasing studies on the harmful effects of lead, many piezoelectric ceramic classes with different layer structures have emerged. Among these, perovskite structures such as potassium-sodium-niobate (KNN), potassium-strontium niobate (KSN), barium-titanate (BT) and bismuth-sodium-titanate (BNT), which crystallize into the ABO_3 type and show good electrical properties, have gained importance. Among the lead-free material groups, KNN composition is a promising material due to its high Curie temperature (T_C) and low dielectric loss properties.

Ceramics such as bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), which have a bismuth-layer structure, are important with their low piezoelectric constant and high Curie Temperature. Additionally, high anisotropy occurs in the coupling factor. Thanks to these features, they are used in high TC sensors, resonators and filtering. Tungsten bronze structured materials such as $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ are used in electrooptical, photorefractive and pyroelectric applications, microwave and high power laser applications. BaTiO_3 and $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) type perovskite structured ceramics with ABO_3 type crystal system are good ferroelectric materials. It is used in high power applications and actuators. Anions and cations in the A^- and B^- regions in the ABO_3 crystal structure are important for the change of crystal symmetries and phase transformations.

Although dielectric materials such as KNN, where perovskite ceramics are commonly used, do not have free electrons that can carry electric current, they have the property of being polarized under an electric field. They flow. In this way, it is used to store electrical charge or increase capacitance. Different materials are used in capacitors because they show various electrical properties. Sodium and potassium, which are volatile by nature, cause some difficulties in the production of KNN. Studies have been carried out on the condensation of the KNN system for many years. Some of those; pressure sintering method, spark plasma sintering method and the use of various additions. Good electrical properties have been achieved by obtaining high densities with pressure sintering or spark plasma sintering methods, but they are not preferred because they are more expensive than traditional sintering and require detailed research and optimization. Some negative properties of ceramics can be changed with the help of additives added to the composition.

In this study, different amounts of ZnO addition to lead-free potassium sodium niobate (KNN) type ceramics $[\text{0.955}(\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 - \text{0.045}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3]$, its effect on the dielectric properties on the ceramic system (KNNS-BNZW) was investigated. Raw materials were weighed in stoichiometric proportions and prepared as pure KNNS-BNW and 0.05% - 0.1% and 0.2% ZnO added by weight. Using the powder metallurgy method to produce ceramic powder, the raw materials were ground in a ball mill in ethyl alcohol environment, dried and calcined at 890°C for 8 hours. KNNS-BNW ceramic powders with and without ZnO added, which were obtained by going through the second grinding and drying stages, were shaped separately by the uniaxial pressing method under 200 MPa pressure. According to the traditional sintering method, production was completed by sintering at 1160°C for 14 hours. The density of the sintered ceramic samples was measured. In the characterization of powders and sintered ceramic samples, phase analysis, microstructural properties and elemental analysis were performed by XRD, SEM and EDS. In XRD measurements, it is seen that KNNS-BNW and KNNS-BNZW ceramics are in the perovskite crystal system at room temperature, and in SEM

examinations, the produced KNN ceramics exhibit a dense structure. For dielectric measurements, ceramic samples were coated with silver paste and their surfaces were made conductive. Measurements were made based on different frequencies and temperature values in the range of 50 Hz - 1 MHz, and capacitance (C) and conductance (G) values were measured. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) values were calculated from the measurement results. In the measurement made with 1 kHz frequency at 25 °C temperature, ϵ_r values for 0.05%, 0.1% and 0.2% ZnO doped compounds are 1113.4, 1302.2, 856.7 and $\tan\delta$ values are 18.72, 0.55 and 4.09, respectively. Ceramic compositions show a high Curie temperature (T_c) at approximately 240 °C. When the dielectric measurement values are examined, it is seen that KNNS-BNW-based ceramic composition produced can be used instead of ceramic compositions containing lead.





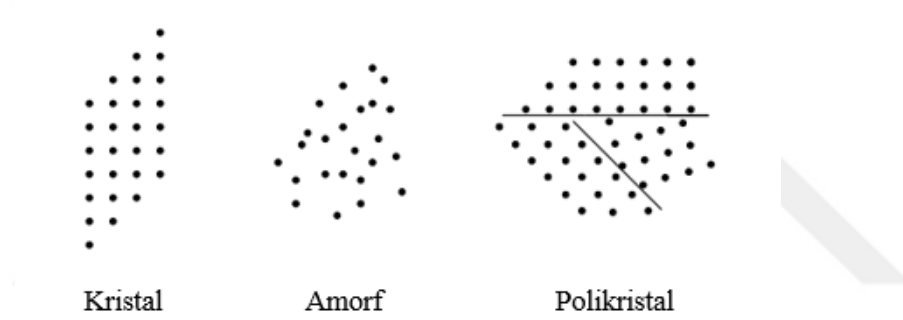
1. GİRİŞ

Malzemede sıcaklık değişimi karşısında elektriksel polarizasyon oluşma özelliği olan piroelektrik etki 18. yüzyılda Carl Linnaeus ve Franz Aepinus tarafından çalışılmış ve René Just Haüy ve Antoine César Becquere mekanik stres ve elektriksel yük birikimi arasında bir bağıntı olduğunu keşfetmişlerdir. Piroelektrik özelliğin kristal davranışları ile birleştirilmesi sonucu basınç uygulandığında elektriksel yük birikerek piezoelektrik etkinin ilk ispatının yapılması turmalin, kuvars, topaz, şeker kamışı, Rochelle tuzu (sodyum potasyum tartrat tetrahidrat) kristallerini kullanarak Pierre Curie ve Jacques Curie 1880 yılında yapmış oldu. Gabriel Lippmann tarafından matematiksel olarak gösterilen ters etkinin varlığını doğrulayan Curie kardeşler, piezoelektrik kristallerde elektro-elasto-mekanik deformasyonlarının terslenebilirliğinin ölçülebilir ispatıyla ilgili çalışmalar yaptılar. Bundan sonraki süreçte piezoelektrik özellik gösteren kristal yapıları için birçok çalışma yapıldı. 1910 yılında 20 adet doğal kristal sınıfı tanımlanmış ve piezoelektrik sabitleri literatüre geçmiştir [1,2].

Piezoelektrik etki ilk olarak I. Dünya Savaşı sırasında sonarlarda ultrasonik denizaltı dedektörü olarak kullanıldı. İki metal (çelik) plaka arasına film halinde kuvarsların yerleştirilmesiyle dönüştürücü (transdüser) ve çevrilen yankının algılanmasını sağlayan hidrofon sayesinde sonar sistemlerde piezoelektrik malzemelerin kullanımı ilgi uyandırmıştır [1,3]. II. Dünya Savaşı boyunca, ABD, Rusya ve Japonya'daki araştırma grupları mevcut doğal malzemelerin sahip olduğu piezoelektrik sabitlerden daha büyük değerlere sahip olan ve ferroelektrikler olarak adlandırılan yapay bir malzeme sınıfı keşfettiler. Böylece keşfedilen ilk piezoelektrik seramik baryum titanat (BaTiO_3) olmuştur. Daha sonra kurşun zirkonat titanat (PZT) malzemeleri keşfedilmiş ve özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları başlamıştır. Kurşunun zararları neticesinde artan çalışmalarla farklı tabaka yapılarında birçok piezoelektrik seramik sınıfı ortaya çıkmıştır. Bunlar içerisinde ABO_3 tipi kristalleşerek potasyum-sodyum-niyobat (KNN), potasyum-stronsiyum niyobat (KSN), baryum-titanat (BT) ve bizmut-sodyum-titanat (BNT) gibi iyi elektriksel özellikler gösteren perovskit yapılar önem kazanmıştır. Kurşun içermeyen malzeme grupları içerisinde KNN bileşimi yüksek

Curie sıcaklığı (T_C), yüksek elektriksel özellikler ve düşük dielektrik kayıp özellikleri göstermesi sebebiyle umut vadeci bir malzemedir [1,4,5].

Katı maddeler atom yapılarındaki düzene göre Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi kristal, polikristal ve amorf olarak sınıflandırılırlar. Kristal yapılı bir malzemede periyodik atom dizilişleri kendini gösterir ve kübik, tetragonal, hegzagonal gibi formlar görülür. Enerji dönüşümünde kullanılan cihazlar bu atom düzenlerine dayalı kristalin veya amorf malzemelerden yapılmaktadır. SiO_2 gibi birçok malzeme için oda sıcaklığı şartlarında bu kristal formların üçünü de içeren durumlar mevcut olabilir. Malzemelerde elektriksel özellikler söz konusu olduğunda kristal, çok kristalli ve amorf formlar farklılık gösterirler. Saf kristal içeren bir materyalde elektronlar daha kolay akabilirken, amorf ve safsızlık içeren veya kristal kusurları olan bir materyalde absorbe edilme veya saçılma olasılıkları daha fazladır [1].



Şekil 1.1. Kristal, amorf ve polikristal yapılar [1].

Seramik malzemelerde bulunan perovskit kristal yapısı onları elektronik uygulamalar için önemli bir malzeme grubuna dönüştürür. Bu kristal sistemini oluşturan ABO_3 yapısı sayesinde kristal sistemi belirli şartlar altında hareket yeteneği kazanır ve enerji depolamada bu özellikten faydalanılır.

Malzemeler, kendisine voltaj uygulandığında farklı davranışlar sergiler [6]. Kristalin malzemelerde farklı kristal eksenlerine uygulanan voltaj farklı polarizasyonlara sebep olur ve neticede indüklenme oranlarını etkiler [1].

İletken malzemelere bir voltaj veya elektrik alan uygulandığında elektronlar kolaylıkla akarken dielektrikler olarak adlandırılan yalıtkan malzemelerde elektronlar akamaz. Yarı iletken malzemeler ise küçük voltaj veya elektrik alanının varlığında yalıtkan özellikler gösterirken güçlü voltaj veya elektrik alan varlığında iletken özellikler gösterir [1].

Piezoelektrik ve piroelektrik cihazlar, kapasitörler ve elektro-optik cihazların tümü ince bir dielektrik katmandan yapılmıştır ve hepsinin çalışma mantığı dielektrik malzeme boyunca polarizasyon veya malzemede yük oluşturulmasını içerir. Mekanik gerilimin sebep olduğu malzeme polarizasyonuna piezoelektrik malzemelerde rastlanır ve enerji dönüşüm cihazlarının temelini oluşturan mekanik enerjiyi elektriğe, elektriği mekanik titreşimlere dönüştüren çift taraflı çalışma prensibi gösterebilirler. Sıcaklık değişimi piroelektrik cihazlarda, optik elektrik alanı ise elektro-optik cihazlarda malzeme polarizasyonuna neden olur [1].

Bir malzemenin kristal yapısı ve içerdiği simetri elemanları, malzemenin piezoelektrik veya piroelektrik olup olmadığını ve malzemede hangi eksenler boyunca piezoelektrikliğin veya piroelektrikliğin meydana gelebileceğini belirlemede yardımcı olabileceğinden bu alanda araştırmalar devam etmektedir [1].



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Seramik Malzemeler

Bir seramik malzemenin üretimi sırasında toz sentezi yapılır. Katkılar ve bağlayıcılar eklenerek karıştırma, şekillendirme, sinterleme işlemleri uygulanır. Bu şekilde seramik malzemenin üretimi tamamlanmış olur. Sinterleme işlemi metal tozlarının veya seramik tozlarının termal enerji ile bir araya getirilerek yoğunlaştırılması işlemidir ve kütle taşınma mekanizmalarını içerir. Sinterleme işlemi katı faz ve sıvı faz sinterleme olarak temelde ikiye ayrılır. Katı faz sinterlemede tozlar ergime olmadan katı durumda yoğunlaşma gösterirken sıvı faz sinterlemede tozlar sıvı durumda yoğunlaşma gösterir ve bu durum genelde düşük mekanik özelliklerle sonuçlanır. Ayrıca viskoz akış ve sıvı geçiş sinterlemesi olarak iki farklı sinterleme prosesi mevcuttur [7].

Seramikler geleneksel yöntemlerle üretildiğinde rastgele dizilmiş taneler barındırır. Bu durumda fiziksel özellikler tane özelliklerinin ortalaması alınarak belirlenir ve tek kristal yapılara kıyasla düşük değerler ortaya çıkar [8].

İleri teknoloji seramikleri dikkat edilmesi gereken daha çok parametre bulundurur. Seramiklerin kompozisyonları, kristal yapıları ve mikroyapıları birçok özelliği etkileyen önemli değişkenlerdir [9]. 1990'larda yönlenmiş mikroyapıların keşfedilmesiyle [10-12] tek kristale yakın değerler elde edilmiştir ve bu durumun piezoelektrik özellikleri iyileştirebileceği görülmüştür [3,13].

2.2. İleri Teknoloji Seramikleri

Seramik malzemelerin teknolojiye ve elektriksel uygulamalarda kullanılabilirliği anlaşıldıktan sonra seramik gruplarına olan ilgi artmış ve araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Başlangıç tozlarının saflığı, tane boyutu, şekli, mikroyapıdaki dağılım modeli, sinterlenebilirliği, kompozisyon oluşturabilme yetenekleri, faz yapıları ve kristal sistemleri gibi parametreler kontrol altında tutularak seramik malzemelerin özellikleri artırılmaya çalışılmıştır. Perovskit yapılar iyi elektriksel özellikler

göstermektedir. Kurşunun elektriksel özelliklere katkısı olumlu olmuştur fakat toksisite içerdiğinden kullanımı sınırlandırılmaktadır [3].

Geçtiğimiz yıllarda, $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ (BNT), BaTiO_3 (BT) ve $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN) tabanlı sistemler dahil olmak üzere kurşun içermeyen perovskit ferroelektrik seramikler üzerinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [14–16]. Bunlar arasında, KNN bazlı seramiklerin üstün piezoelektrik özellikleri ve yüksek Curie sıcaklığı (T_C) nedeniyle toksik etki yaratabilen kurşun bazlı seramiklerin yerini almak için en umut verici alternatif olduğu düşünülmektedir [11,12,17,19,20].

Curie sıcaklığı, malzemenin ferroelektrik özelliğinin ortadan kalkıp paramanyetik faza geçtiğini ifade ettiği için önemlidir [21].

2.3. Kristal Yapılar

Kristal malzemelerdeki atomlar periyodik bir düzene sahiptir ve elementlerden veya bileşiklerden oluşabilir. Bir kristaldeki atomların düzenini tanımlamak için kafes ve hücre terimleri kullanılır ve bu birimler birbirini tekrarlayarak malzemelerin temelini oluşturur.

14 olası üç boyutlu Bravais kafesi vardır [1,22]. Kristal yapı aynı zamanda temeli de içerdiğinden daha fazla olası kristal yapı vardır ve içerdikleri simetri elemanlarına göre kristal nokta gruplarına ayrılırlar. Kristal yapı ters simetriye sahipse kristalin simetri merkezi denilen sentrosimetriye sahiptir. 32 olası kristal nokta grubu vardır. Bunlardan 20 tanesi kutupsal bir eksene sahiptir ve bazıları kristal içinde eksenin zıt uçlarında farklı formlara sahiptir. 21'inin simetri merkezi yoktur yani ters simetri içermez. Bu malzemeler kutup eksenini boyunca mekanik olarak zorlanırsa eksenin farklı taraflarında farklı miktarlarda yük birikir. Kristal yapısı sentrosimetrik olmayan kristal nokta gruplarından herhangi birine ait olan dielektrik kristal malzemeler piezoelektriktir. Kristal nokta grubunun ters simetriye sahip (inversiyon simetrisi) olmayan veya sentrosimetrisi olmayan kristal yapılar hem piezoelektrik hem de Pockels elektro-optiğidir. Kristal nokta grupları yerine kristal uzay gruplarına sınıflandırılırlar [1,23]. 32 adet kristal nokta grubu bulunurken 230 adet kristal uzay grubu bulunmaktadır. Kristal uzay grupları dönme, ayna düzlemleri ve ötelemelerin birleşimini de içerebilen simetri dönüşümlerine dayanmaktadır.

Malzemenin kristal yapısı ve simetri elemanları malzemenin piezoelektrik veya piroelektrik olup olmadığını ve hangi eksenlerde oluşacağını belirlemede önemlidir. Kristal yapının ters simetri içerdiği durumlarda malzeme piezoelektrik olabilir [25]. Bu etki malzemeye belirli bir eksen boyunca baskı uygulandığında oluşabilir veya kristal eksenlerin yönüne göre rastgele bir yönelimdeki mekanik gerilme için oluşmayabilir. Örneğin malzeme polarizasyonu asimetric triklinik yapıda rastgele bir gerilme ile meydana gelebilirken diğer kristal nokta gruplarında sadece belirli eksenler boyunca gerilmelerde polarizasyon üretilir. Bu nedenle matris, piezoelektrik gerinim katsayısı için önemli bir faktördür. Bununla birlikte çoğu kristalde farklı eksenlere uygulanan gerilimler farklı miktardaki yüklerin yer değiştirmesine neden olabileceğinden farklı malzeme polarizasyonları üretilir [1].

2.4. Perovskit Yapılar

Atomların bir araya gelip bir düzen oluşturmasıyla kristal yapılar meydana gelir. Piezoelektrik malzemelerin büyük çoğunluğunu oluşturan perovskit yapısına sahip kristaller ABO_3 formülüne sahip oksit mineraller kategorisinde yer alır ve kübik kristal birim hücre yapısı sergiler. Basit kübik yapıda olan ideal perovskitler için en yaygın örnek $CaTiO_3$ mineralidir ve Şekil 2.1.'de gösterilmektedir [26,27].

Perovskitler A ve B ile temsil edilen ve birden fazla katyon barındırabilen bir yapı ile X atomu veya O ile gösterilen oksijenden meydana gelir. Perovskit bileşimlerinin farklı fazlar ve faz geçişlerine sahip olması yapısal ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Fazları belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılarak farklı kristallerin varlığı, DSC, TGA gibi termal analizler yapılarak faz geçişlerindeki ısısal değişimler ölçülebilir. Ayrıca dielektrik sabit ve dielektrik kayıp faktörünün ölçüldüğü dielektrik ölçümler ve ferroelektrik ölçümler yapılarak perovskit yapısında mevcut bulunan fazlar tanımlanabilir.

Bazı perovskit kristalleri kübik yapıya benzer ancak tam olarak kübik değildir. Bu tür kristaller pseudokübik (yalancı kübik) olarak nitelendirilir. Pseudokübik yapılar malzemenin fiziksel ve elektriksel özelliklerini etkileyebilir. Perovskit yapısında kristalleşen yapılar daha yüksek piezoelektriklik göstermeleri nedeniyle önemli bir gruptur [28-30].

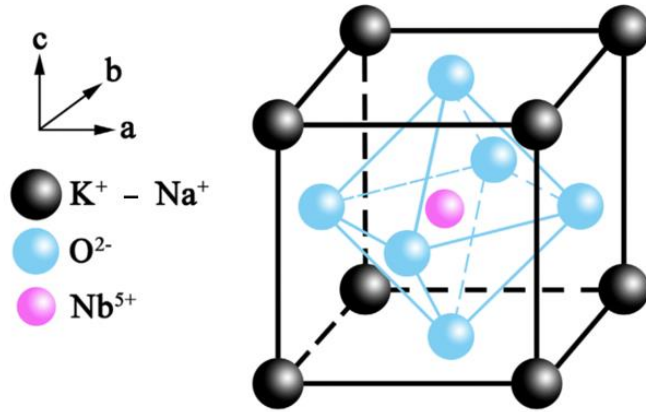


Şekil 2.1. Bazı doğal perovskit kristalleri (CaTiO_3) [25].

2.5. ABO₃ Yapısı ve Faz Geçişleri

Kristal birim hücreyi oluşturan ABO₃ yapısında, köşe noktası olan A(0,0,0) K, Na, Pb, Ba gibi büyük çapa sahip alkali veya toprak alkali katyon, merkezde B($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) Nb, Ti, Mg, Zr gibi küçük çapa sahip katyon ve hücre yüzeyinde ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) oksijen atomları bulunur [7,31]. Şekil 2.2.'de KNN yapısı gösterilmektedir.

$K_{(x)}Na_{(1-x)}NbO_3$, $KTa_{(x)}Nb_{(1-x)}O_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZr_{(1-x)}Ti_{(x)}O_3$, $SrTiO_3$ gibi oksit gruplarıyla oluşan seramikler ABO₃ kimyasal formülüne sahiptir. Köşede oksijen atomlarının bulunduğu oktahedral boşlukları küçük katyonların ve on iki yüzlü boşlukları daha büyük katyonların doldurduğu yapı bir oktahedra ağı oluşturur [26]. Perovskit yapıların temelini bu ağ birliktelikleri oluşturmaktadır. Farklı kristal sistemleri içerebilir ve bunlar arasında faz sınırları ve geçişler görülebilir.



Şekil 2.2. Saf KNN kristal yapısı [32].

Kurşun bazlı seramikler çoklu ferroelektrik faz sınırları gösterir. Yapılan araştırmalar sonucunda KNN bazlı seramiklerde de çoklu ferroelektrik faz sınırlarının olduğu tespit edilmiştir. Bileşim tasarımıyla fazlar arasındaki rombohedral - ortorombik (R-O) veya ortorombik - tetragonal (O-T) faz geçişleri, R-O-T fazının bir arada bulunması ve buna karşılık gelen alan yapılarının göstereceği karakteristik özellikler seramiklerin elektriksel performansına etki eder [12,20,33-36].

Bileşimlerde $0.035 \leq x \leq 0.047$ aralığında olan tüm seramiklerin [4] oda sıcaklığında R-O-T faz birlikteliği gösterdiği ve kutuplama sırasında ferroelektrik alanların daha kolay hizalanmasına yol açabildiğini, $x = 0.045$ olan seramiklerin piezoelektrik katsayısının (d_{33}) çok yüksek olduğu bulunmuştur [4]. O-T faz geçişi sırasında alan yapısındaki dinamik değişiklikler veya tetragonal fazdaki termal kararsızlıklar ve

kolay depolarizasyon meydana gelmesi piezoelektrik özellikleri etkiler [37-39]. Bu sebeple ortorombik faz daha karardır [35,40].

Çalışmalar, (K,Na)NbO₃ veya (K,Na)(Nb, Sb)O₃ içine (Bi,Na)ZrO₃ ve (Bi,Na)HfO₃ gibi bazı ABO₃ tipi maddelerin dahil edilmesinin O-T faz geçiş sıcaklığını (T_{O-T}) azaltabildiğini göstermiştir. R – O faz geçiş sıcaklığının (T_{R-O}) artması ortorombik fazın sıcaklık aralığını sınırlandırır. Ortorombik faz iyice daraltılırsa polimorfik bir R-T faz sınırı belirir. Böyle bir R-T faz sınırı, piezoelektrikliği etkileme açısından kurşun zirkonat titanatta (PZT) gözlemlenen klasik morfolotropik faz sınırına (MPB) oldukça benzer şekilde davranabilir [4,12,35] ve oda sıcaklığına yakın R-T faz geçişine uğrayan KNN bazlı seramik sınıfı iyi piezoelektrik özellikler gösterebilir [39].

KNbO₃ ve NaNbO₃ bileşiklerinde bazı benzerlikler bulunur. KNbO₃ üçü ferroelektrik olan dört polimorfu olması açısından BaTiO₃'e benzerken NaNbO₃ ise anti-ferroelektrik yapıda olmasıyla PbZrO₃'e benzer [3,41].

2.6. KNN Seramikler

PZT ile temsil edilen kurşun zirkonat titanat bileşimleri üstün özellikli piezoelektrik malzemeler olarak ultrasonik dönüştürücüler, aktüatörler ve sensörler gibi birçok teknolojik üründe yaygın olarak kullanılmaktadır [4,12]. Fakat kurşunun toksisitesi nedeniyle bunların yerine kurşunsuz alternatifleri araştırılmaktadır [4,41].

Seramik potasyum sodyum niyobatin ($K_{0,5}Na_{0,5}$)NbO₃ (KNN) keşfi 1959 yılında olmuştur. [42,43]. 2004 yılında KNN bazlı seramiklerin daha yüksek piezoelektrik özelliklere ($d_{33} = 416$ pC/N) sahip olduğu bildirildiğinden beri [11] kurşun içermeyen (K,Na)NbO₃ tabanlı seramikler büyük ilgi görmektedir [39].

KNN tozları iki yöntem kullanılarak sentezlenebilir. Birinci yöntem, hammadde olarak KNbO₃ ve NaNbO₃ ikili oksitlerinden oluşan kompozisyonların temin edilmesi veya sentezlenmesi, ardından da istenen stokiometriye göre karıştırılması şeklindedir. İkinci yöntem ise geleneksel katı hal sentezi kullanılarak oksit veya karbonat bileşenlerinin karıştırılıp kalsine edilmesi ile istenilen stokiometriadaki toz elde edilmesidir [9]. Katı hal sentezi kolaylığı ile endüstride kullanıma daha uygun ve ucuz bir yöntem olmasından dolayı tercih edilir. KNN malzemesinin üretimi sırasında nem hassasiyeti olan karbonatların tartım sırasında stokiometriden sapmaya neden olması ve istenmeyen fazların meydana gelmesi ayrıca K⁺ ve Na⁺ gibi alkali metal iyonlarının

buharlaşması sebebiyle bileşim ve fazlar değişeceğinden gözenek oluşumları [18] meydana gelerek hem düşük yoğunluğa [18,44] hem de sinterleme davranışının düşmesine sebep olmaktadır.

Gözenekler birbirleriyle bağlantı oluşturarak piezoelektrik bir malzemeyi iletken hale getirip fonksiyonunu kaybetmesine yol açabilirken [12,45] sinterleme süresinin uzaması Curie sıcaklığının katyon buharlaşmasından kaynaklanan boş konumların neden olabileceği azalma eğilimine sebep olur [18].

Yoğunluk problemleri için yoğun araştırmalar yapılmış ve bazı çalışmalarda hammaddeler önce fırında kurutulmuş, özel koşullarda saklanarak nem kapmamaları için uğraşılmıştır [12,45,46]. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi değiştirilerek ve tozların tane boyutu kontrol altında tutularak çalışmalar yapılmıştır [47]. Sinterleme prosesinin etkileri de üretim için önemli bir noktadır [48,49].

Sinterleme prosesi metal veya seramik içerikli tozlara, basınç ve sıcaklık uygulanması ile yoğunluk kazandırılan bir üretim işlemidir. Tane boyutu, şekli, dağılımı, fazların ve gözeneklerin boyutları ve dağılımları, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi değişkenler mikroyapıya etki ederek üretilmesi hedeflenen malzemenin fiziksel özelliklerini ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir [18,42,50].

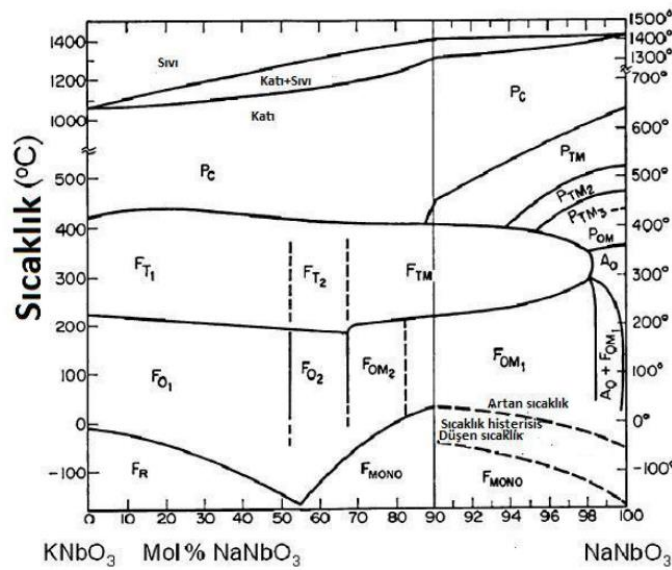
Genel anlamda tane boyutu büyük olan seramiklerin yoğunluğu düşük, tane boyutu küçük olan seramiklerin yoğunluğu yüksek olacaktır. Ancak tane boyutu küçüldüğünde tane sınırı yoğunluğu artacağından seramiklerde artan iç gerilmeye sebep olacaktır. Sinterlemenin düşük sıcaklıkta olması, tane boyutunun istenilen incelikte elde edilmesinin zor oluşu gibi problemler de yoğunluğu etkilemektedir [12,45,49]. Bu sebeple optimum sinterleme süresi ve sıcaklığının seçilmesi önem arz eder [18].

Yoğunluğu artırmak için farklı sinterleme prosesleri denenmiştir. Sıcak izostatik presleme (HIP), plazma sinterleme (PS) ve sıcak presleme (HP) sinterleme gibi teknikler yüksek maliyet ve karmaşık süreç gerektirir [16,18]. Basınçlı sinterleme [45], spark plazma sinterleme [11,48,54] gibi yöntemler uygulanarak yüksek yoğunluklar elde edilebilmiş fakat ayrıntılı işlemler gerektirmesi, araştırma ve optimizasyonunun karmaşık olması gibi nedenlerle kısıtlayıcı ve pahalı bir sistem olduğundan fazla tercih edilmemektedir.

Çeşitli ilavelerin kullanılması ve stokiyometri değiştirme gibi yöntemler yoğunluğu arttırmak için bir diğer alternatiftir [3,11,21,41,45]. KNN bileşiminin teorik yoğunluğu $4,51 \text{ g/cm}^3$ 'tür [21].

Yoğunluğu etkileyen parametrelerden biri de fazların türüdür [12,55]. KNN bazlı seramiklerin faz yapısı kabaca {200} kırınımmlarla belirlenebilir ve bu nedenle 44° ile 47° arasındaki XRD piki yön verici olabilir. Kırınım zirvelerinin güçlü olması faz miktarının yüksek olduğunu gösterir [18]. XRD piklerinde tek bir kırınım zirvesi tek bir yapıyı, bölünmüş kırınım zirvesi birkaç fazın bir arada bulunabilir olacağını söyler. Seramiklerde faz yapısı ile içeriğindeki farklılıklar, taneler arasında farklı gerilmelere sebep olabilir [56]. KNN bazlı seramiklerde faz sınırı düzenlemeleriyle veya yeni faz sınırının oluşturulmasıyla elektriksel performansları yükseltilebilir [12,42].

Morfotropik faz sınırı Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi potasyum sodyum niyobat (KNN) seramikleri için yüksek elektromekanik etkiler gösteren bir bölge olduğundan buna göre düzenlenen bileşimler avantajlıdır. Morfotropik faz sınırında iki kristal faz birbirinden bir çizgi ile ayrılır fakat bu noktada her iki fazı birlikte bulundurmaz. Saf KNN için sıcaklık 224°C olduğunda morfotropik faz sınırında ortorombik - tetragonal geçiş görülmektedir. Bileşimde F_{O1} ve F_{O2} olarak iki ayrı ortorombik yapı oluşur ve yapılar yaklaşık %52 NaNbO_3 içerir. KNN seramikleri sahip olduğu çoklu faz geçişleri, O-T faz geçiş sıcaklığının 224°C olması ve 430°C 'lik Curie sıcaklığı ile KNbO_3 benzeri yapı sergiler. Bu özellikleri sebebiyle KNN içerikli piezoseramikler oda sıcaklığında stabil davranış sergiler [7,41].



Şekil 2.3. $(1-x)\text{KNbO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ 'e ait faz diyagramı [7,41].

Kompozisyon modifikasyonları ile KNN bazlı seramiklerde piezoelektrik özellikleri geliştirmek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Erken evrelerdeki çalışmalar esas olarak $(K_{0.50}Na_{0.50})NbO_3$ 'te K^{1+} 'nin kısmen değiştirilmesi şeklindeydi. Na^{1+} 'nin Li^{1+} ile değiştirilmesi ve Nb^{5+} 'nin Ta^{5+} ve/veya Sb^{5+} ile değiştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [39]. Ortorombik fazda Fe^{3+} (0,55 Å), Al^{3+} (0,72 Å), Zn^{2+} (0,75 Å) Ti^{4+} (0,75 Å), Mg^{2+} (0,75 Å)'nin yarıçapları Nb^{5+} 'nin (0,64 Å) yarıçapına yakındır. Yarıçap eşleştirme kuralına göre Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} ve Mg^{2+} iyonları, Nb^{5+} iyonlarının yerini almak üzere B bölgesine girebilir. Daha sonra Bi^{3+} (1,38 Å) iyonları daha büyük olan Na^{+} (1,39 Å) / K^{+} (1,69 Å) iyonlarının yerini almak üzere A bölgesine girer. Kafes sistemine giren yabancı atomlar birim hücre içindeki atomların yerel olarak yer değiştirmesine neden olur ve simetrik özellikleri etkileyerek KNN malzemesinin kendine özgü iç özelliklerini değiştirmesiyle sonuçlanır. Kafes konumlarına giren katkı maddeleri NbO_6 oktahedron yapısının bozulmasını azaltabilen ve kristal yapının simetrisini iyileştirmeye neden olabilen bir etki yaratır [57].

2.6.1. KNN seramiklere yapılan katkılar

Araştırmacılar KNN seramiklerine yapılan katkılar üzerinde çalışarak birçok sonuç elde etmişlerdir. Bu çalışmalar içerisinde katyon veya bileşimleri ABO_3 kristalindeki A ve B bölgelerine eklemek, yer değiştirme gibi yöntemler kullanarak difüzyon hızını değiştirmek, kristal yapıda değişiklikler oluşturmak, yoğunluğu artırmak ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek gibi hedefler vardır. Sinterleme mekanizmasının iyileştirilebilmesi için A bölgesinde boşlukların oluşturulması amacıyla sisteme fazladan B iyonlarının katılması veya daha yüksek valans değerlerindeki katkılarla A iyonunun yer değiştirmesinin sağlanması gerekmektedir [3,41].

- KNN bazlı bir seramikte piezoelektriklik R-O-T fazlarının bir arada varlığıyla elde edilebilir. Sb elementiyile yapılan katkılama $(1-x)KNNS-xBNH$ seramiklerinde T_{R-O} geçişi katkılama ile artmıştır [4,58,59].
- Sb^{5+} (0,60 Å) iyon yarıçapı Nb^{5+} 'den (0,64 Å) küçük olduğu için Sb'nin Nb bölgelerine dahil edilmesi durumunda kafes parametreleri azalır. Bu durum tane boyutunun azalmasını sağlar ve daha fazla Sb katkılamanın sinterlemeye yardımcı olacağını gösterir. Elde edilen tane boyutu büyük olduğunda seramik yoğunluğu düşüktür. Tane boyutu küçüldükçe de seramik yoğunluğu yüksek olmaktadır [49].

- LiSbO_3 ile yapılan katkılamada Li^+ ve Sb^+ iyonları birlikte ortorombik-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığını düşürür. Curie sıcaklığında ise belirgin bir değişim olmamıştır [3,60].
- Lityum katkısı ile ortorombik-tetragonal faz geçişinin meydana geldiği görülmüştür [61, 62]. %6 kadar eklenen Li elektromekanik özelliklerde gözle görülür bir artış sağlamıştır. Ancak %8 Li katkısı yapıda ikincil fazlar oluşturarak elektromekanik özelliklerde düşüş meydana getirmiştir. Li katkının yanı sıra KNN yapısına LiTaO_3 , LiSbO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 gibi katkıları kullanılarak elektriksel özellikler geliştirilmeye çalışılmıştır [7,60,63,64].
- Li ve Ta katkılanması ile faz sınırının düzenlenmesi malzemelerin elektriksel performansını artırabilir. Özellikle faz sınırı oda sıcaklığına yakın olduğunda elektriksel özellikler iyileşir [42].
- KNN sistemine katkılanan Bi^{3+} iyonları hızlı tane büyümesini baskılayarak ince taneli bir mikromorfolojiye yol açabilir ve böylece yoğunlaşmayı önemli ölçüde geliştirebilir [57,65,66]. Eklenen Bi^{3+} 'un ABO_3 perovskit yapısındaki A iyonunun konumunu değiştirmesi nedeniyle tane boyutunda azalma meydana gelir. Bunun nedeni Bi^{3+} atom yarıçapının Na^+ ve K^+ atom yarıçapından küçük olması sebebiyle oksijen oktahedral yapısının bozulması olabilir. Katkı konsantrasyonu $x=0,2$ 'ye eşit veya daha büyük olduğunda gözenekler artacaktır. Bu sebeple konsantrasyon makul şekilde ayarlanmalıdır. Katkı oranı $x=0,4$ olduğunda trigonal fazın oranı artar ve oda sıcaklığında ortogonal-trigonal faz yapısını oluşturduğundan dielektrik sabiti artar. Ayrıca Bi_2O_3 ile katkı yapmak kaçak akımı engelleyebilir [42].
- Tane boyutları da piezoelektrik özellikler üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. La ve Mn KNN bazlı seramiklerde düzensiz tane boyutu ve kaçak akım sorununu çözebilir [42].
- KNN yapısına fazladan eklenen Nb^{5+} , Mg^{2+} veya Ba sinterlemeyi iyileştirmeye yardımcı olmaktadır [3,67].
- Baryum miktarının molce %4'e kadar eklenmesiyle tane boyutu düşürülmüş ve seramik yoğunluğu artırılmıştır [3,46].

- KNN yapısına Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} eklenerek iyon değişimi yapıldığında faz dönüşüm sıcaklıkları düşüş göstermiştir. Mg^{2+} ise herhangi bir farka sebep olmamıştır. Ca^{2+} ve Sr^{2+} ilaveleri yoğunluk, geçirgenlik ve piezoelektrik yük sabitini artırmıştır [3,68].
- CuO katkılanması KNN tabanlı seramiklerde sinterlenme davranışı ve elektriksel özellikler üzerinde olumlu etki yaratmıştır [3,69].
- $KTaO_3$, (KT), $K_4CuNb_8O_{23}$, (KCN), $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10029}$, (KCT) bileşiklerinin eklenmesi ile yoğunluğun ve elektromekaniksel özelliklerin artırıldığı görülmüştür [3,70-72].
- KNNS-BZH-xBNZ seramiklerinde $(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$ (BNZ) katkılama oranı arttığında Curie sıcaklığının düştüğü görülmektedir [20].
- KNNS-BF-0.03BNZ seramiğinde R-O-T faz birliktelikleri görülürken bu durum yüksek piezoelektrik özellikler ve termal yaşlanma kararlılığı göstermesine sebep olmuştur [35].
- $BiScO_3$ katkılanmış $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) seramiklerinde gevşetici ferroelektriklerin iki önemli özelliği olan geçirgenliğin frekans dağılımı ve dağınık faz geçişi elde edilmiştir [7].
- $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - Ba_2NaNb_5O_{15}$ seramiğinde kristal yapı ortorombikten eşkenar dörtgen faza değiştirilerek (O-T) kayıp tanjantı 0,03'ten düşük ve 450 °C'ye kadar dayanıklı yüksek bir sıcaklık aralığı oluşturulmuştur [7].
- KNN-NbZn seramiklerinde mikron altı boyutta taneler elde edilmiş, bu da yüksek geçirgenlik ($\epsilon' = 1130$) ve düşük kayıpla sonuçlanmıştır [7].

2.6.2. ZnO katkısının KNN yapısına etkileri

Son zamanlarda çalışılan ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunan ilavelerden birisi de ZnO olmuştur. Yapıya katılan %1 mol ZnO ilavesi dielektrik sabiti, piezoelektrik yük sabiti ve düzlemsel bağlaşım faktörünü artırmış ve böylece piezoelektrik özelliklere olumlu etkiler yapmıştır [73].

ZnO yapıda sertleştirici bir etki yaratabileceği için artırılan ZnO miktarı ile özelliklerde düşüş olmaktadır fakat aynı zamanda suya karşı hassasiyeti azaltmaktadır. Yapılan çalışmalarda sinterlemeyi iyileştiren etken ZnO katkılanmasıyla meydana

gelen sıvı fazdır. Yoğunlaşma ve tane boyutunun arttığı da çalışma sonuçlarında görülmektedir [3,7,11,73,74].

2.7. Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik malzemeler fonksiyonel materyallerin önemli üyeleridir ve mekanik enerji ile elektrik enerjisi arasındaki dönüşümü sağlayan transdüserler, sensörler, aktüatörler için önemli malzemelerdir [4,5,12,75-77].

Bir malzemenin piezoelektriklik ve ferroelektriklik sergilemesine neden olma işlemine kutuplama denir. Malzemeye yeterince büyük bir gerilim uygulanırsa, malzeme pil gibi güçlü bir harici elektrik alanına yerleştirilirse veya mekanik stres oluşturulursa değerlik elektronlarının hafifçe yer değiştirmesi sebebiyle kutuplaşma (polarizasyon) meydana gelir.

Kutuplaşma sonucunda atomun yapısı değişmez, atomların konumlandığı kristal yapı değişir. Malzeme çevresinde elektriksel alanlar oluşur. Etki ortadan kalktığında ise malzemedeki kutuplaşma yavaşça ortadan kalkar ve zamanla eski haline döner. Bu etkiye piezoelektrik etki denir. Bu temel prensibe dayanarak voltaj uygulamasını gerektirmeyen bir şekilde malzeme polarizasyonunun indüklenbildiği bir yöntem bir kondansatörün kendi kendini şarj edebilmesinde veya mekanik enerjinin diğer formlara dönüştürüldüğü enerji dönüşüm cihazları çok çeşitli kullanım alanları bulabilir. Buna örnek olarak enerji dönüşümünü içeren piezoelektrik, piroelektrik ve elektro-optik cihazların tümü ve sensörler verilebilir. Bu tür kutuplama etkisiyle piezoelektrik olan bir malzeme elektret malzeme olma özelliği gösterebilir [1,78].

Piezoelektrik özellik morfortropik faz sınırı gösteren malzemelerde yüksek değerler gösterdiği için mikroyapı kontrolü elektriksel özelliklerin artması için önemlidir [3].

Piezoelektrik malzemeler alanında kurşun esaslı bileşimler sıklıkla görülmektedir [79]. $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT) ve $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) bileşimleri morfortropik faz sınırında (MPB) iyi elektro-mekaniksel özellikler gösterir [41,80]. Seramikler malzemelerde piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) 700 pC/N iken, PMN-PT ve PZN-PT tek kristallerinde 1500-2500 pC/N değerlerindedir. İyi elektriksel özellikler göstermelerine rağmen kurşunun zararlı etkilerinden dolayı kurşun içermeyen alternatif malzemeler araştırılmaya devam etmektedir [3].

Bizmut tabakalı yapıda olan bizmut titanat ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) gibi seramiklerde piezoelektrik sabiti düşük, Curie sıcaklığı yüksektir. Bu özellikleriyle T_C sensörlerde, filtreleme uygulamalarında ve rezonatörlerde kullanımı yaygındır [3].

Tungsten bronz yapısındaki $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ve $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ malzemeler piroelektrik uygulamalar, fotorefraktif, elektro-optik, mikrodalga ve yüksek güç lazer uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [3,9].

$\text{Sr}_{x-1}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$) sistemindeki bileşimler 900°C üzerinde bir Curie sıcaklığına sahiptir. Mekanik kalite faktörünün 13500 değerlerinde olması ile yüksek piezoelektrik özellikler göstermektedir [3,81,82].

ABO_3 kristal sistemi gösteren BaTiO_3 ve $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) perovskit seramiklerinin ferroelektrik özellikleri iyidir [13,83]. Devrim sağlayıcı ve yüksek güç uygulamaları gibi alanlarda kullanılır. Kristal yapıdaki A ve B bölgelerinde simetri değişimi ve faz dönüşümleri ile elektriksel özellikleri geliştirilebilir [3].

BaTiO_3 ve PZT basınç karşısında tepki verip voltaj üretebilmesi sebebiyle elektrik devresini ani olarak tamamlar ve ateşleyici sistemlerde kullanılır. Bu uygulama aynı zamanda çakmaklar, mutfak ocakları ve el feneri için kullanılmaktadır [3,41].

Birinci Dünya Savaşı sırasında ordu, tekneleri ve denizaltıları tespit etmek için aktif olarak sonar sistemleri geliştirmiştir. Günümüzde su kütlelerinin derinliğini ölçmek ve balıkları tespit etmek için sonar sistemler kullanılmaktadır [84]. Sonar görüntüleme aynı zamanda elektrik devrelerini analiz etmek ve çelik ile kaynaklardaki kusurları ve çatlakları tespit etmek için de kullanılmaktadır [1,84].

Ultrasonik verici ve alıcı, titreşim sensörleri, osilatör ve disk materyaller bazı küçük piezoelektrik devre bileşenleridir. Şekil 2.4. ve Şekil 2.5.'de bazı örnekler gösterilmektedir. Birçok piezoelektrik cihaz sensör olarak bazı tuş ve klavyelerde, hoparlörler, mikrofonlar ve zillerde kullanılabilmektedir [1,85].

Piezoelektrik cihazlar fiziksel aktivitelerden, sıvının hareketinden veya rüzgardan enerji yakalayabilir ve bunu cihaza güç sağlamak için elektrik enerjisine dönüştürebilir. Dize yerleştirilen bir piezoelektrik cihazın 0,85 mW (miliWatt) enerji üretmesi [86], ve ayakkabıya yerleştirilen bir cihazın da yürüme sırasında 8,4 mW enerji üretmesi, bir tren istasyonunun elektrik üretmek için platformlara piezoelektrik cihazlar yerleştirmesiyle malzemelerin kullanım alanlarına yeni katkılar sunulmuştur [1,86].

Tüm uygulamalar için tek bir en iyi malzeme adayı olmayacağından dolayı istenilen çalışma ortamına uygun olarak bir piezoelektrik sensör veya enerji dönüşüm cihazı iyi elektriksel yalıtkanlık gösteren, büyük piezoelektrik gerinim sabitlerine sahip ve kırılğan olmayan malzemelerden seçilmelidir. Ayrıca termal özellikleri de göz önüne alınmalıdır. Böylece tekrarlanan gerilimler karşısında kalıcı hasar oluşmaz [1,84].



Şekil 2.4. Çeşitli uygulamalar için kullanılan piezoelektrik disk materyaller ve ince film ZnO seramik kaplamalar [85].



Şekil 2.5. Ultrasonik dalga tespit sensörü [85].

2.8. Ferroelektrik Malzemeler

Ferroelektrik özellik, elektrik alan olmadığında da malzemede karşılıklı kutuplanmaların birbirini tetikleyerek kendiliğinden oluştuğu bir durumdur. Ferroelektrik malzemeler, daha önce bir enerji kaynağı uygulanmışsa, harici bir mekanik stres veya elektrik alanı olmasa bile malzeme polarizasyonuna sahip olabilir.

Ferroelektrik etki sıcaklıkla sınırlıdır. Birçok ferroelektrik malzeme için bu etkiler yalnızca Curie sıcaklığı adı verilen düşük bir sıcaklıkta meydana gelir. Malzemeler Curie sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında ferroelektrik etki ortadan kalkar [84]. Curie sıcaklığında ferromanyetik maddeler kalıcı mıknatıslık durumundan paramanyetik duruma geçtiği için kritik bir sıcaklıktır.

Ferroelektrik malzemeler amorf, kristal veya polikristal olabilir Baryum titanat gibi kristaller iyi ferroelektrik malzemelerden biri olması sebebiyle kapasitör yapımında kullanılır. Bu özellikleri ile ufak bir miktarda kullanıldığında dahi iyi dielektrik sonuçlar verirler [3].

Bir ferroelektrik malzemenin malzeme polarizasyonu, bir malzeme polarizasyonunun daha önce indüklenip tetiklenmesine bağlı olabilir. Bir malzemenin durumu geçmişine bağlıysa malzemede histerezis durumu bulunmaktadır [1].

2.9. Dielektrik Malzemeler

Dielektrik özellik yalıtkan malzemeleri kapsayan bir özelliktir. İki iletken plaka arasında vakum (boşluk) bulunması durumunda plakalar farklı yüklerle yüklenir. Plakalar arasında boşluk bulunduğundan herhangi bir yük akışı yoktur. Plakalar arasına iletken bir malzeme konulduğunda ise bir yük akışı meydana gelir. Yüklü plakalar arasına dielektrik malzeme konulduğunda ise plakalar ve dielektrik malzeme karşılıklı zıt yüklerle yüklenerek kalıcı veya geçici çift kutuplanma oluşturur [3].

Elektromanyetik alanlar iletken ve yalıtkan malzemelerde farklı etkileşimler içerisindedir. İletken malzemeler elektromanyetik alana yerleştirildiğinde yüzey yükleri ve akımları oluşur ve malzemedeki elektromanyetik alan hızla sıfıra yaklaşır. Yalıtkanlarda ise çok az zayıflayarak bozulmadan yayılır ve atomlarından bağımsız elektron bulunmadığı için yüzeyde hiçbir yük veya akım birikemez. Bir dielektrikteki malzeme polarizasyonunun büyüklüğü, uygulanan elektriğin gücüyle orantılıdır [1,87]. Ancak elektrik alanın frekansının belirli bir seviyeyi aşması durumunda malzeme iletken hale geçer [3,88].

Ohm cinsinden direnç R , farad cinsinden kapasitans C ve Henry cinsinden endüktans L , cihazların elektriksel özelliklerini tanımlamada kullanılan ifadelerdir. Ayrıca;

Özdirenç (Resistivity) ρ ile gösterilir ve birimi Ωm , dielektrik sabit (permittivity) ϵ ile gösterilir ve birimi F/m, geçirgenlik (permeability) μ ile gösterilir ve birimi H/m'dir. Bu özellikler frekansa bağlıdır.

Frekans bağımlılığı önemli olmasına rağmen bazı durumlarda göz ardı edilebilir. Yarı iletkenlerde geçirgenlik frekansın güçlü bir fonksiyonudur. Dielektrik sabiti $\epsilon(\omega)$ ve özdirenç $\rho(\omega)$ bağımsız değildir ve eğer μ sabit kabul edilirse frekansın bir fonksiyonu olarak bunlardan biri biliniyorsa diğeri türetilbilmektedir. Bu ilişki dielektrik dağılım formülü [15] veya Kramers Kronig ilişkisi [87] olarak ifade edilir [1,78].

Elektromanyetik dalgalar veya yükler bir cihazdan geçemediğinde direnç (Resistance) oluşurken bir malzemedan geçemediğinde özdirenç (resistivity) oluşur.

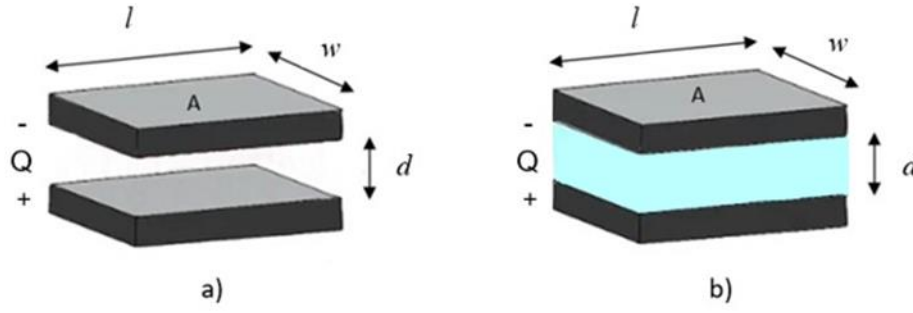
Bir malzeme boyunca manyetik alanda akımdan kaynaklanan enerji depolama yeteneğine geçirgenlik (permeability, μ) denilir. Geçirgenlik malzemeler için, endüktans ise bu özelliğe sahip cihazlar için tanımlanan bir ifadedir. İzolatör olarak da adlandırılan yalıtkan malzemelerin geçirgenlikleri μ_0 'a yakındır. Göreceli geçirgenlik μ_r Eşitlik 2.1'de gösterilmektedir [1].

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.1)$$

2.9.1. Kapasitörler

Kapasitörler en yaygın devre bileşenlerinden biridir ve elektrik alanı depolayabilme özellikleriyle enerji depolanmasında kullanılırlar. Kapasitörler genel tanımıyla iletkenlerden yapılan ve bir dielektrik katmanla ayrılmış cihazlardır.

Kapasitörün birikmiş yükü depolama, dolayısıyla enerji depolama yeteneğinin bir ölçüsü olan kapasitans (C) genellikle farad (F) cinsinden belirtilir. Dielektrik sabit ϵ , bir yalıtım malzemesinin F/m cinsinden dağıtılmış kapasitansını tanımlar [1]. Şekil 2.6.'da bir kapasitör gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Kutuplanmış paralel plakalı a) Boşluk (vakum) ortamında bir kapasitör b) Dielektrik malzeme kullanılmış bir kapasitör [89].

Plakaların kesit alanı $A = l \cdot w$ ve plakalar arasındaki mesafe d olan düzgün bir paralel plakalı kapasitör gösterilmiştir. Plakalar arasına dielektrik sabiti ϵ olan bir malzeme yerleştirildiğinde oluşan kapasitörün kapasitansı aşağıda Eşitlik 2.2 olarak verilmektedir.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.2)$$

Bir cihaza ait elektriksel özellikler tartışılırken kapasitans, direnç ve endüktans tek bir karmaşık ölçü olan empedans altında birleştirilir. Bazı metinlerde kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^* = \epsilon + j\rho$ ve kompleks geçirgenlik $\mu^* = \mu + j\rho_{\text{mag}}$ olarak tanımlanır. Burada ρ , ısıya dönüştürülen enerjiyi temsil eder.

Kapasitörler birer enerji depolama cihazlarıdır ve çevresinde yük biriktirme prensibine göre enerji depolar. Dielektrik sabit, bir malzemede enerji depolama yeteneğinin bir ölçüsüdür, kapasitans ise bir cihazda enerji depolama yeteneğinin bir ölçüsüdür.

Devre elemanlarından biri olan kapasitörün i akımı ile v voltajı arasındaki ilişki Eşitlik 2.3'te şu şekildedir:

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad (2.3)$$

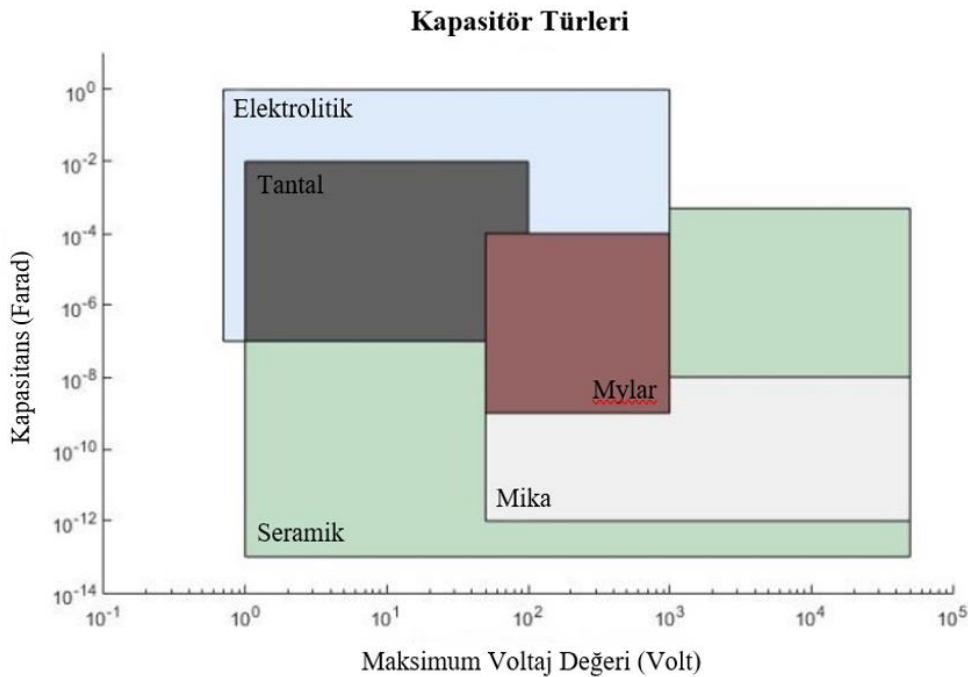
Kapasitans (C) bir sabittir. Kapasitörlerin arasındaki farkları kapasitans değerleri oluşturur. Kapasitörün yapımında kullanılan malzeme türleri farklı özellikler gösterir [1].

Seramik kapasitörlerin geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında yüksek dielektrik geçirgenliğe (ϵ_0) ve düşük kayıp tanjanta ($\tan\delta$) ulaşması beklenmektedir [57].

Kapasitörler DC dalgayı AC sinyalden ayırma, iletişim sinyallerini filtreleme, güç kaynaklarını stabilize etme gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılan enerji dönüştürücü cihazlardır. Benzerlik açısından kapasitörler ve piller elektrik enerjisi depolar fakat temel fark piller enerjiyi elektrotlarında kimyasal olarak depolarken kapasitörler ise kullanılan dielektrik malzemede meydana gelen pozitif ve negatif yüklerin polarizasyonunu kullanır [1].

Yüksek sıcaklıklarda yüksek frekanslara dayanım, küçük hacim ve büyük ölçekli entegrasyona yönelik sürekli ihtiyaçlar olması, elektronik ekipmanları giderek daha ağır çalışma koşullarına dayanmaya zorlamaktadır [90-94]. Yüksek elektrik alanı altında ve ≥ 200 °C sıcaklıkta güvenle çalışan, yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip, düşük kayıplı tanjant kapasitörler büyük ilgi görmektedir [57,94,95].

Elektronik devreler için kapasitör seçerken her kapasitörün kendine özgü bir kapasitans ve maksimum voltaj değeri olduğundan, kapasitörün hasar görmemesi için maksimum değerlerin aşılmamasına dikkat edilmelidir. Şekil 2.7. ve Tablo 2.1’de bu değerler verilmektedir.



Şekil 2.7. Farklı kapasitör türlerinin maksimum voltaj değerleri ve kapasitans aralığı [1].

Tablo 2.1. Kapasitör türlerinin düzgün çalışabildiği değer aralıkları [1].

Kapasitör Türü	Kapasitans	Voltaj
Elektrolitik kapasitör	$10^{-7} - 1 \text{ F}$	1 – 1000 V
Seramik kapasitör	$10^{-13} - 5.10^{-4} \text{ F}$	1 – 50.000 V
Mika kapasitör	1 pF – 0,1 μF	100 – 2500 V
Kağıtlı kapasitör	1 nF – 20 μF	100 – 700 V

Kapasitör seçiminde şu noktalar göz önüne alınmalıdır [1]:

- Sıcaklık stabilitesi dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Seramik ve elektrolitik kapasitörlerin sıcaklık değişimine duyarlılığı polimer veya vakum kapasitörlere göre daha fazladır. Kapasitörler $\pm\%5$ veya $\pm\%10$ gibi toleranslara sahip olabilir.
- Kapasitörde meydana gelen küçük bir sızıntı (kaçak) olması durumunda depolanan enerji uzun süre muhafaza edileceğinden dikkate alınacak diğer bir nokta bu kısımdır. Büyük bir sızıntı var ise bu durumda devreyle bağlantısı kesilen kapasitör hızlı bir şekilde deşarj olur. İdeal koşullarda bir kapasitörün sızıntı içermemesi gerekir.
- Dikkat edilecek diğer faktör eşdeğer seri dirençtir. Malzemelerin sahip olduğu öz direnç tüm kapasitörler için bir miktar sonlu dirence sahip olmalarını sağlar.
- Elektrolitik kapasitörler hariç ideal bir kapasitörün kullanım ömrü onlarca yıl bozulmadan çalışacak şekilde, frekanstan etkilenebilirlik, maliyet, kullanılabilirlik, boyut gibi özellikleri dikkate alınarak tasarlanır.

Kapasitör dielektrikleri içerdikleri dielektrik malzemenin türüne göre katı dielektrik içermeyen vakum, polyester, polipropilen, polistiren, polikarbonat, Teflon ve mylar gibi polimer türleri, seramik, cam, kompozit ve kristaller gibi malzemeler olarak sınıflandırılır. Bu dielektrikler şu özellikleri içerir:

Vakum dielektrikli kapasitörler, çok düşük sızıntı veya yüksek gerilim içeren uygulamalar için tercih edilir.

Elektrolitik kapasitörler içerisinde yük akabilen bir sıvı elektrolit ve içinde katı malzemelerin birleşiminden oluşur. Elektrolitik kapasitörlerde pozitif ve negatif terminaller olduğundan polarizedir dolayısıyla devredeki kapasitörün yönü önemlidir. Gerilimin tersine çevrilmesi dielektrik maddeyi çözerek kapasitörü tahrip eder. Elektrolitik kapasitörler küçük olmasına rağmen büyük kapasitansa sahiptir. Ayrıca elektrolitik kapasitörlerin ömrü sınırlıdır çünkü sıvı zamanla bozunabilir [96,97].

Elektrokimyasal kapasitörler enerji depolama sırasında elektrolit ile katı ara yüzeyinde Helmholtz tabakası denilen bir elektrokimyasal katman çifti oluşur ve bu katman çiftinin kalınlığı elektrolitin konsantrasyonu ile belirlenir [97].

Mika bir mineraldir ve pulsu katmanlara sahip olması dolayısıyla çok ince dielektrikler üretilir. Genellikle küçük sızıntı, yüksek doğruluk ve sıcaklık kararlılığı gösterirler [1,96].

Kağıtlı kapasitörler kalay veya alüminyumdan yapılan plakalara parafin emdirilen kağıdın yapıştırılmasıyla elde edilir. Bu durum yalıtkanlık kalitesini artırmaktadır.

Seramik kapasitörler uygulanan büyük gerilimleri tolere edebilir, çok fazla akıma dayanabilirler fakat düşük kapasitans değerleri, orta derecede sızıntı ve uygulamalarında geçici voltaj artışı görülebilir. Seramik kapasitörlerde kusurlu iletim, çalışma sıcaklığı aralığında büyük bir kayıp teğetiyle sonuçlanır [1,98,99]. Seramik kapasitörlerin bazıları piezoelektriktir. Bu kapasitörler titreştirildiğinde veya mekanik bir etki karşısında devrede gürültü oluştururlar. Seramik kapasitörler iç yapısındaki porozitelerden dolayı kırılma olmasına rağmen iyileştirmeler yapıldığında yüksek dielektrik sabit değerleri gösterdiğinden yüksek enerji yoğunluğu oluşturabilirler [97].

Cam-seramik kapasitörlerde bir dezavantaj olarak gözenekliliklerinden kaynaklı kırılma olan seramiklerin cam-seramikler olarak ergitme-döküm işlemiyle seramik kristal fazın çekilmesiyle üretildikleri için gözenekliliği ve kristalin boyutu kontrol edilebildiğinden gelişmiş kırılma dayanımı sağlamaktadır [97].

Polimer esaslı kapasitörlerin üretimi kolaydır ve yüksek voltajlara dayanım gösterir. Düşük dielektrik sabit ve kayıp göstermesi sebebiyle enerji depolamada kullanılırlar [97]. Polimer-seramik kompozit kapasitörlerde üstün olan özellikler dielektriklerde toplanır. Polimerlerin kırılmaya karşı olan dayanımı ve seramiklerin yüksek dielektrik sabit değerinden faydalanılarak polimer-seramik kompozit malzemeler üretilmektedir. Fakat yüksek kırılma dayanımı, yüksek dielektrik sabit ve düşük dielektrik kayıp aynı

anda elde edilemediğinden (PZT), baryum titanat (BT) gibi katkıları eklenmektedir [97].

İnce film kapasitörler buhar biriktirme yöntemleri ile Nb₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅ ince film oksitler ile yarı iletken SiC, elmas, GaN gibi ince filmler üretilmektedir. Düşük partikül boyutlu ve yüksek biriktirme hızıyla yüksek kalitede üretilmesi hedeflenen amorf filmler tane sınırlarında veya dielektrik malzeme ile metal arayüzeyinde kırılma ihtimali önlenir [97].

2.9.2. Dielektrik sabit

Kapasitörlerde iletken plakalar arasında yalıtkan malzemeler kullanılır. Yalıtkan boyunca voltaj uygulandığında elektronlar atomlarına bağlı kalarak çekirdek hizalarından hafifçe hareket eder. Bu durumda polarizasyon oluşur ve elektronların elektrik alanda yönlendirilerek negatif ve pozitif yükler şeklinde plakalar üzerinde birikmesine sebep olur. Kapasitörün oluşmasında etkili olan bu faktöre aynı zamanda kapasitörün şarjı denir ve oluşan voltaj, plakalarda biriken yük ile orantılıdır. Deşarj durumunda ise bu yükler tekrar elektronlar üzerinden elektrik enerjisine dönüşür [1]. Meydana gelen yük miktarı (Q) Eşitlik 2.4'te gösterilmiştir ve şu şekilde hesaplanabilir.

$$Q = Cv \quad (2.4)$$

Formülün zamana göre türevi alındığında Eşitlik 2.5 ile ifade elde edilir.

$$\frac{dQ}{dt} = i = C \frac{dv}{dt} \quad (2.5)$$

Üzerine uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak bir kapasitörde depolanan enerji E Eşitlik 2.6 ile verilir.

$$E = \frac{1}{2} Cv^2 = \frac{1}{2} Qv \quad (2.6)$$

Kapasitörün kapasitansı hesaplanırken Eşitlik 2.7 kullanılır.

$$C = \frac{Q}{v} \quad (2.7)$$

C farad cinsinden kapasitansı ifade eder ve birimi Coulomb/volt'tur.

Q Coulomb cinsinden depolanan yük miktarını ve v uygulanan voltajı (gerilim) ifade eder. Malzemeler ayrıca ϵ_r olarak ifade edilen ve Eşitlik 2.8'de verildiği gibi birimsiz bir ölçü olan bağıl dielektrik sabiti ile de tanımlanabilir.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.8)$$

Olduğundan,

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 ile de ifade edilebilir.

Eğer kapasitörün iletken plakaları arasında kalan bölgede vakum veya boşluk bulunuyorsa Eşitlik 2.10 kullanılır.

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.10)$$

Vakumun dielektrik sabiti burada $\epsilon = \epsilon_0$ ile tanımlanır.

Eğer kapasitörün iletken plakaları arasında kalan bölgede bir dielektrik malzeme bulunuyorsa Eşitlik 2.11 kullanılır.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.11)$$

Burada C kapasitans, A plakaların alanı, d plakalar arasındaki mesafe, ϵ_0 vakumun (veya boşluğun) dielektrik sabiti olarak adlandırılan $8,854 \times 10^{-12}$ 'F/m'dir. ϵ dielektrik malzemenin dielektrik sabitidir.

ϵ skaler bir büyüklüktür ve ϵ_0 'dan büyüktür. Bu durumda ϵ dielektrik sabiti değiştiğinde depolanan enerjinin miktarı değişeceğinden kapasitans değeri de değişecektir. Vakum eğer $\epsilon > \epsilon_0$ olan bir dielektrik materyal ile değiştirilirse daha fazla polarizasyon sağlanacağından depolanan enerji ve dolayısıyla kapasitans artar. ϵ_r değerinin oranı ise 1'den büyüktür ve depolanan yük miktarındaki artışı göstermektedir [27].

Dielektrik sabiti ϵ , birimsiz bir ölçü olan bağıl dielektrik sabiti ϵ_r , birimsiz bir ölçü olarak geçirgenliği ifade eden elektrik duyarlılığı χ_e ve kırılma indisi n gibi ifadeler tarihsel süreç içerisinde farklı ölçümlerle ifade edilebilir [1]. χ_e ve ϵ_r Eşitlik 2.12 ve Eşitlik 2.13 ile ifade edilen birimsiz ölçülerdir.

$$\chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \quad (2.12)$$

ve

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.13)$$

Malzeme polarizasyonu cebirsel ifadeler ile χ_e ve ϵ_r cinsinden Eşitlik 2.14 ile ifade edilebilir.

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\chi_e\vec{E} \quad (2.14)$$

Yer değiştirme alanı $\vec{D}$ ve elektrik alanı yoğunluğu $\vec{E}$ cinsinden malzeme polarizasyonu tanımlanabilir. Maxwell denklemlerinde bu iki vektör alanı Eşitlik 2.15'te şu şekilde görülmektedir:

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} \quad (2.15)$$

C/m² cinsinden malzeme polarizasyonu $\vec{P}$, malzemedeki elektrik alanı $\vec{D}$ ve boş uzaydaki $\vec{E}$ elektrik alanı arasında da bir ilişki vardır ve

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0\vec{E} \quad (2.16)$$

veya

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E} \quad (2.17)$$

Şeklinde Eşitlik 2.16 ve Eşitlik 2.17 ile ifade edilir. Eşitliklerde tanımlanan ϵ_0 serbest uzayın ve ϵ bir malzemenin dielektrik sabitini ifade etmektedir. Tablo 2.2.'de bazı malzemelerin bağıl dielektrik sabitleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı malzemelerin bağıl dielektrik sabitleri [1,100,101].

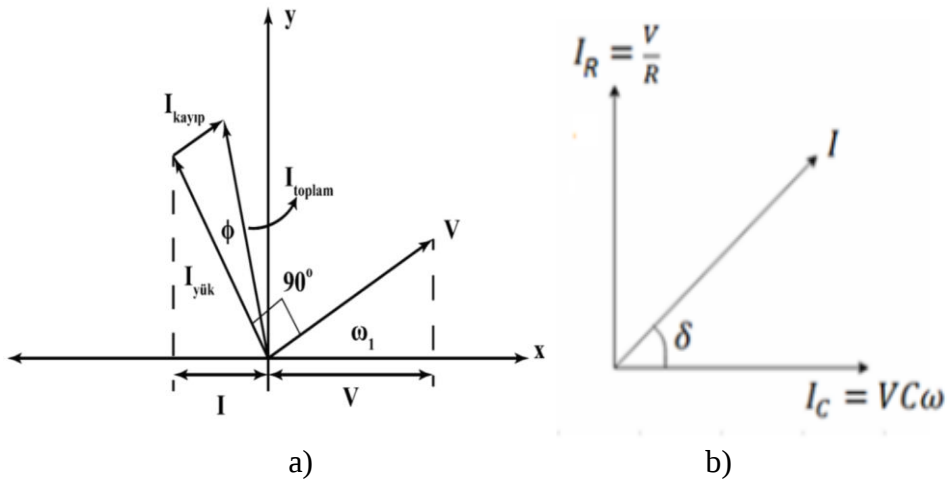
Malzeme	Bağıl Dielektrik Sabit (ϵ_r)
Boşluk	1.0
Teflon	2.1
Kağıt	3.0
Kuvars (SiO ₂)	3.1
Al ₂ O ₃	9.0
Mika	6.0
ZrO ₂	25
Ta ₂ O ₅	25
TiO ₂	50
PbS	161
BaSrTiO ₃	300
PbTe	360

Tablo 2.2’ deki verilerden, örneğin $\epsilon = 25\epsilon_0$ olan Ta_2O_5 bir malzemenin hava ile dolu bir kapasitörden 25 kat fazla enerji depoladığı anlaşılmaktadır.

2.9.3. Dielektrik kayıp

Dielektrik malzemeler her ne kadar yük depolamayı artıran özellikler gösterse de uygulanan elektrik alan kaçak akım yaratarak malzemede bir ısınma meydana getirir. Depolanmış enerjinin yanında ısı şeklinde bir miktar enerji kaybedilir ve durum dielektrik kayıp ($\tan\delta$) veya kayıp tanjant olarak isimlendirilir. Malzemelerde aynı zamanda ısınmadan kaynaklı termal bozulma meydana gelir.

Kayıp içermeyen ideal bir kapasitöre sinüs dalgası şeklinde bir AC gerilim uygulandığında akım ve gerilim arasında 90° faz açısı meydana gelirse kapasitörde kayıp yoktur ancak normal şartlarda malzemelerde bu faz farkı 90° değildir ve $90 - \delta$ kadar gecikme oluşur. Gecikme miktarı $\tan\delta$ ile tanımlanır ve kayıp faktörünü oluşturur.



Şekil 2.8. Vektörel olarak gösterilen gerilim (V), akım (I) ve kayıp açıları [26,102].

Şekil 2.8.’de gösterildiği üzere, kayıp akım $\phi = 0$ ise $I_{\text{toplam}} = I_{\text{yük}}$ ve $I_{\text{kayıp}} = 0$ olur. Kayıp olduğu durumda sapma açısı δ ile gösterilir ve bu açının tanjantı ($\tan\delta$) kayıp miktarını belirtir. Uygulanan frekansa göre bu değerler değişir ve yüksek değerler kaybın yüksek olduğunu ifade etmektedir [26].

Kondüktans (σ) için [102, 103]:

$$\sigma = \frac{1}{R} \quad (2.18)$$

$$\sigma = \frac{\omega d C \tan \delta}{A} \quad (2.19)$$

Ve açısal frekans ω için:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.18, Eşitlik 2.19 ve Eşitlik 2.20 kullanılarak dielektrik kayıp ($\tan \delta$) Eşitlik 2.21 ve Eşitlik 2.22 ile ifade edilebilir [102, 103].

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.21)$$

Ve

$$\tan \delta = \frac{\sigma A}{\omega d C} \quad (2.22)$$

Burada σ kondüktans (iletkenlik), A plakaların yüzey alanı, ω açısal frekans (rad/sn), f uygulanan frekans (Hz), d dielektrik plakaların kalınlığı, C kapasitans, V voltaj, I_R kayıp akım, I_C yüklenme akımıdır [102, 103].

Çok kristalli malzemeler için dielektrik kayıp ve dielektrik sabit genellikle yüksektir. Dielektrik kaybı etkileyen elektronik polarizasyon, iyon hareketi, iyon titreşimi ve deformasyon gibi mekanizmalar bulunmaktadır. Seramik malzemeler için iyon hareketi, sıcaklık ve frekans $\tan \delta$ 'yı etkileyerek kapasitör özelliklerini değiştiren bir parametredir. Sıcaklık $\tan \delta$ 'yı artırmaktadır [104]. Dielektrik kayıp miktarının ölçülmesi, malzemenin kullanılması düşünülen ortam için iyi bir performans gösterip gösteremeyeceğini belirlemede önemli bir rol oynar.

2.9.4. Dielektrik seramik malzemeler

Birçok piezoelektrik malzeme iyi bir dielektrik malzemedir. Bu sebeple yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Piezoelektrik cihazlarda ve dielektrik malzemelerde kristal, amorf veya polikristal gibi farklı malzeme türlerinin avantajları ve dezavantajları vardır. Çok kristalli veya amorf malzemelerin avantajı, cihazların silindir ve küre gibi farklı şekillere daha kolay dönüştürülebilmesidir [1,84].

Yüksek sıcaklık kapasitör uygulamalarında düşük kayıplı ve büyük geçirgenliğe sahip malzemeler önemlidir. Önceki raporlar dielektrik kaybın tane boyutunun küçültülmesiyle azalabileceğini belirtmişse de dielektrik kaybın azalması aynı zamanda dielektrik geçirgenliğin feda edilmesine dayandığı için optimum şartların sağlanması önemlidir [7].

Seramik kapasitörlerin artan çalışma sıcaklığı aralığında genellikle dielektrik geçirgenliği de azalır. Dielektrik geçirgenlik ve geniş sıcaklık aralığı stabilitesini artırmak için seramiklerde faz geçişini indüklemek önemli bir stratejidir [7].

Bu durumun bir örneği olarak La katkılı SrTiO_3 seramiklerinde yüksek elektriksel geçirgenlik sonuçlarına karşın dielektrik kayıp yüksektir ve sıcaklık kararlılığı düşük değerlerdedir [7,105].

BaTiO_3 esaslı seramiklerde çökeltme ve sol-jel yöntemi birleştirilerek çekirdek-çift kabuklu bir mikro yapı üretilmiş ve düşük dielektrik kaybıyla birlikte yüksek geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Çekirdek-kabuk mikro yapısı dielektrik performansını artırmada önemli bir rol oynasa da kafes uyumsuzluğu yüksek sıcaklık koşullarında yeni bir kayıp getirerek seramik kapasitörlerin kullanıldığı sıcaklık aralığını daraltabilecektir. [7].

KNN seramiklerinde yoğunluk ve polarize özellikler nedeniyle kayıp tanjant değerleri değiştiği için bu noktalara dikkat edilmelidir. Kompozisyon iyileştirmeleri, katkılama ve perovskitteki A ve B bölgesinde yapılan değişiklikler dielektrik özelliklerin olumlu yönde değişmesine katkı sağlar [7].

2.10. Piroelektrik Malzemeler

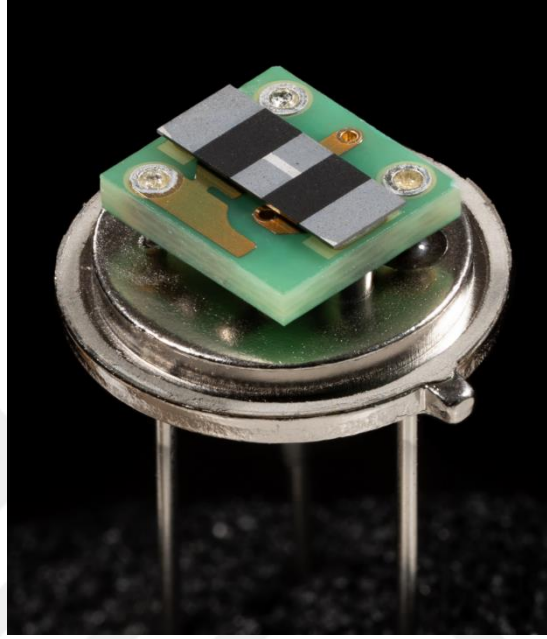
Piroelektrik malzemelerin kullanıldığı cihazlar sıcaklık farkını malzeme polarizasyonuna ve dolayısıyla elektriğe dönüştürebilir veya malzeme polarizasyonunu sıcaklık farkına dönüştürebilirler [1]. Şekil 2.9.'da örnek bir kullanım gösterilmiştir.

Bazı piroelektrik malzemelerde ısıtma veya soğutma da malzemenin polarizasyonuna neden olur. Bu etki temelde oda sıcaklığında stabil olan birden fazla kristal yapıya sahip malzemelerin ısıtma ve soğutma yoluyla bir kristal yapıdan diğerine dönüştürülebilir özellikte olmasındandır. Malzemenin tekrarlanan ısıtma ve soğutmaya dayanabilmesi ve kullanışlı olabilmesi için nispeten yüksek bir erime sıcaklığına sahip olması gerekir [1].

Piroelektriklik, baryum titanat (BaTiO_3), kurşun titanat (PbTiO_3), potasyum hidrojen fosfat (KH_2PO_4), sülfürler, selenitler ve GeTe gibi tellüridler olan kalkojenit camlar dahil olmak üzere bir dizi malzemedeki incelenmiştir [1,22,23].

Bir uygulama için piroelektrik malzeme seçerken piroelektrik katsayısı ve termal özellikler dikkate alınmalıdır. Birçok malzeme yalnızca piroelektrik Curie sıcaklığı olarak bilinen bir sıcaklığın altında piroelektriklik sergiler [1,2].

Kızılötesi ışığı tespit etmek için tasarlanan bazı optik dedektörler ve sıcaklığı ölçmek amaçlı sensörler piroelektrik etkiyi kullanır [1].



Şekil 2.9. Fiberglas ve seramik malzemeden oluşan piroelektrik sensör [106].

2.11. Elektro – Optik Uygulamalar

Elektro-optik cihazlar, optik elektro manyetik radyasyonu malzeme polarizasyonuna veya tam tersi şekilde dönüştürebilir. Bu cihazlar da bir dielektrik katman etrafında inşa edilmiştir ve dielektrik katmandaki malzeme seçimi cihazın davranışını belirler [1].

Bazı kontrol edilebilir optik cihazlar elektro-optik malzemelerden yapılmıştır. Bu tür cihazlara örnek olarak kontrol edilebilir lensler, prizmalar, faz modülatörleri, anahtarlar ve kuplörler verilebilir [87]. Bu cihazların çalışması tipik olarak iki lazer ışını içerir. Bu ışınlardan biri cihazın malzeme polarizasyonunu kontrol eder. İkinci ışının yoğunluğu, fazı veya elektromanyetik polarizasyonu, cihazdan geçerken değişir. Bu elektro-optik cihazların kombinasyonları, optik hesaplama uygulamaları için kontrol edilebilir optik mantık kapıları ve ara bağlantılar yapmak için kullanılır.

Bazı yeniden yazılabilir bellekler ve sıvı kristal ekranlar için elektro-optik malzemeler kullanılmaktadır [87].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, piezoelektrik malzemelerden biri olan potasyum-sodyum-niyobat (KNN) tipi perovskit yapılı seramik malzeme grubunun dielektrik özelliklerini incelemek ve mevcut dielektrik özelliklerindeki değişimi gözlemlemek amacıyla geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle üretilen yeni bir KNNS-BNW bileşimi oluşturulmuştur.

Çalışmanın devamında, KNNS-BNW ve ZnO katkılanması yapılarak hazırlanan $[0,955(\text{K}_{0,52}\text{Na}_{0,48})(\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3 - 0,045(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Zn}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3]$ formülüne sahip KNNS-BNZW seramiğinin tozları ve sinterlenmiş numunelere karakterizasyon analizleri yapılarak oluşturulması hedeflenen seramik malzemenin mikroyapı incelemeleri, faz analizleri, yoğunlukları ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır.

3.2. Üretim Prosesi

3.2.1. KNNS-BNW seramiği toz üretim aşamaları

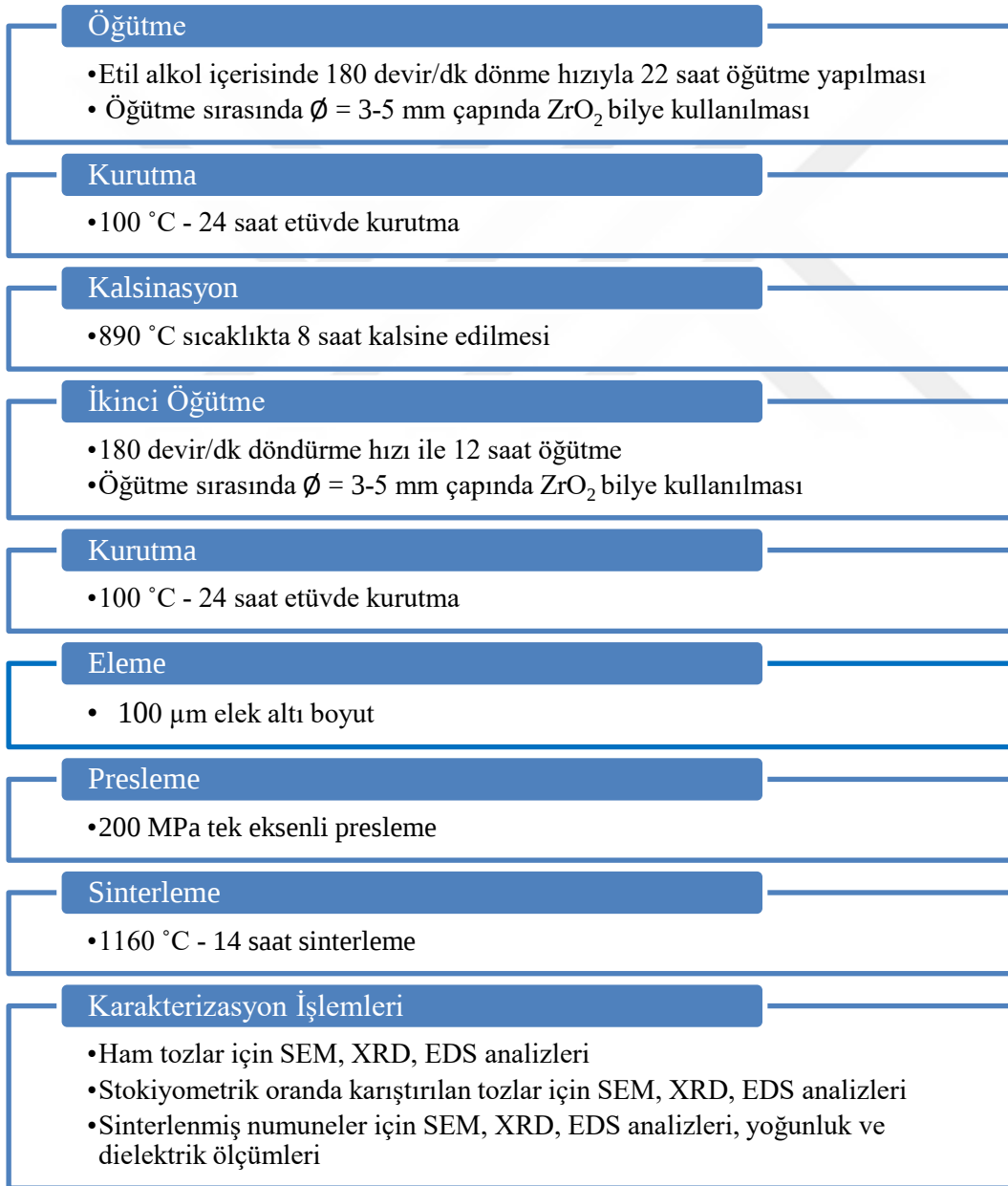
KNNS-BNZW seramiklerinin geleneksel katı hal reaksiyon metodu kullanılarak üretimi yapılmıştır. Üretime ait izlenecek deneysel işlem adımları Şekil 3.1.'de belirtilmektedir.

3.2.2. Kullanılan hammaddeler

Başlangıç hammaddeleri olarak yüksek saflık derecesinde olan potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5), antimon trioksit (Sb_2O_3), bizmut oksit (Bi_2O_3), tungsten oksit (WO_3) kullanılmış ve ardından dielektrik özelliklerindeki değişimi incelemek üzere çeşitli oranlarda çinko oksit (ZnO) eklenerek katkılı ve katkısız KNNS-BNW seramik tozları oluşturulmuştur. Hammaddelere ait özellikler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan hammaddeler.

Hammadde	Safılık (%)	Tedarik Edilen Firma
K ₂ CO ₃	> 99.5	Carlo Erba
Na ₂ CO ₃	> 99.5	Carlo Erba
Nb ₂ O ₅	> 99.5	Alfa Aesar
Sb ₂ O ₃	> 99	Sigma-Aldrich
Bi ₂ O ₃	> 98	Acros Organics
WO ₃	> 99.99	Nanografi Nano Tech.
ZnO	> 99	Merck



Şekil 3.1. KNNS-BNW seramik üretiminde izlenen deneysel işlem adımları

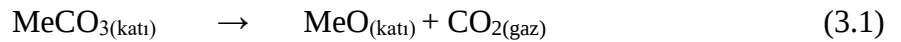
3.2.3. Öğütme ve kalsinasyon

Yüksek saflığa sahip hammaddeler olası nemlenme ihtimaline karşı tartım öncesinde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Hammaddeler ZnO katkılı ve katkısız olmak üzere stokiyometrik orana göre hesaplanarak 4 dijit hassas terazide tartılmış ve plastik (HDPE nalgene) kap içerisinde çapları 3-5 mm aralığında değişen zirkonyum oksit (ZrO_2) bilyeler ile hacimce 1:3 oranı olacak şekilde etil alkol ortamında 180 rpm (devir/dk) hızında 22 saat Şekil 3.2’de gösterilen mse markalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonrasında bilyeler süzülerek alınmış ve alkol-toz karışımından alkolün uçurulması için 100 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan tozlar elenerek alümina kroze içerisine alınmıştır.

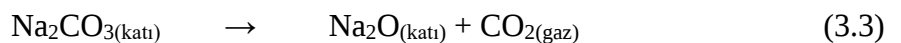
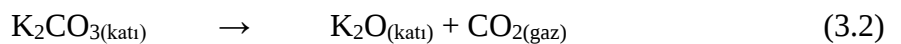


Şekil 3.2. Öğütme işlemlerinde kullanılan değirmen.

Başlangıç tozlarında var olan karbonat formundaki bileşiklerdeki karbondioksitin (CO_2) uçurulması amacıyla elektrikle çalışan rezistanslı (Protherm Furnaces) fırında 5°C/dk ısıtma hızıyla 890 °C sıcaklıkta 8 saat kalsinasyon yapılmıştır. Kalsinasyon işleminde karbonatlı bileşiklerin parçalanması sırasında meydana gelen genel reaksiyon denklemi eşitlik 3.1’de verilmiştir.



Buna göre katkılı ve katkısız KNNS-BNW seramiği üretimi aşamasında bileşime katılan karbonatlı bileşiklere yapılan kalsinasyon sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3’de verilmiştir.



Kalsinasyon işleminden sonra tozlar yeniden 12 saat öğütme ve 24 saat kurutma aşamalarına tabi tutularak hem hammaddelerin birbiriyle karışmaları hem de istenen tane boyutuna ulaşılması sağlanmıştır.

3.2.4. Şekillendirme ve sinterleme

Kurutulan tozların kalıba yapışmaması için presleme öncesinde kalıp yağlayıcısı olarak %5'lik çinko stearat karışımı ile kalıp yağlanmıştır. Tozlar çapı $\varnothing = 15$ mm olan silindirik paslanmaz çelik kalıp kullanılarak $d=1,5$ mm kalınlığında olacak şekilde tek eksenli pres ile 200 MPa basınç altında preslenerek Şekil 3.3'de gösterildiği gibi şekil verilmiştir.

Preslenmiş numuneler alümina kap içerisinde kendi tozu içerisine gömülerek sinterleme fırınına konulmuştur. Tozların kendi tozu içerisine gömülmesi ile KNNS-BNZW yapısındaki uçucu oksit bileşiklerin sinterleme sırasında yapıdan ayrılmasını minimum seviyeye indirmek ve bu sayede hesaplanan stokiyometrik orandan minimum sapma elde etmek amaçlanmıştır.

Sinterleme işlemi için $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı kullanılarak $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 14 saat boyunca numuneler sinterlenmiştir. Fırın sıcaklığı doğal soğuma ile oda sıcaklığına gelene kadar bekletildikten sonra numuneler fırından çıkarılmış ve karakterizasyon işlemleri için yüzeyleri metalografik olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. 200 MPa basınç uygulanarak preslenmiş numuneler.

3.3. Karakterizasyon İşlemleri ve Kullanılan Cihazlar

3.3.1. Mikroyapı analizleri

Mikroyapıların belirlenmesi için yüksek saflıktaki başlangıç tozları, kalsinasyon öncesi ve sonrasındaki tozlar, öğütme sonrası tozlar ve yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla yüzeyi altın/paladyum alaşımı ile kaplanmış 1160°C’de sinterlenmiş katkı-katkısız KNNS-BNW seramik numuneler karbon bant üzerine yapıştırılmış ve JEOL JSM-6060LV markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. Tüm tozların ve sinterlenen seramik numunelerin SEM görüntülerinden tanelerin morfolojik özellikleri, tane şekli, tane boyutu, tane dağılımları ve yüzey görünüşleri belirlenmiştir.

3.3.2. Faz analizleri

Kristal yapıların belirlenebilmesi amacıyla X-ışını difraktometresi (XRD) ile analiz yapılmıştır. Bu yöntemde X-ışını hedef malzeme üzerine gönderilir ve her bir fazın kendine özgü atomik düzenine göre kırılması nedeniyle karakteristik ölçümler elde edilir.

Faz analizi için yüksek saflıktaki başlangıç tozları, kalsinasyon öncesinde ve sonrasındaki tozlar, öğütme sonrası tozlar ile 1160°C’de sinterlenmiş seramik numunelerin incelenmesi yapılmıştır. Rigaku marka X-ışını kırınım cihazı kullanılarak $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ dalga boylu Cu/K α Cu(40kV,30mA) radyasyonu ile $2\theta = 25^\circ - 90^\circ$ arasındaki yansıma açıları aralığında ölçüm alınmıştır.

Faz tespitinde MDI/JADE7 ve X’pert Highscore Plus 3.0 paket programları kullanılmıştır. Bu programların çalışma prensibi, bileşimde yer alan elementler seçildikten sonra program kendi veri bankasını tarayarak bileşimin en uygun fazlar ile eşleştirilmesini sağlar. Bu sayede oluşması beklenen fazlar veya fazlarda meydana gelen değişimler ve bileşimlerin kristal yapıları belirlenmiş olur.

3.3.3. EDS analizleri

Kimyasal bileşimi tespit etmek amacıyla element analizi yapılması için SEM cihazına entegre edilen EDS (enerji dağılımlı spektrometre, IXRF Systems, 500) cihazı kullanılmıştır. SEM analizi sırasında karbon bant üzerine yapıştırılmış numuneler üzerindeki örnek bir bölgeden seçilen alanda EDS analizi yapılmaktadır. Elde edilen veriler hem tozların hem de sinterlenmiş katkılı-katkısız seramik numunelerin elementel analizlerini ve yüzdelelerini vermektedir.

3.4. Yoğunluk Ölçümleri

ZnO katkılı olarak üretimi tamamlanan sinterlenmiş seramik numunelerin yoğunluk ölçümleri için suyun kaldırma kuvvetinden yararlanılan Archimedes tekniği kullanılmıştır. Bunun için öncelikle seramik numuneler nemlenme ihtimaline karşı ağırlıkları sabit kalıncaya kadar etüvde kurutulmuş ve hassas terazide kuru ağırlıkları (W_a) ölçülmüştür. Ardından her bir numune ayrı ayrı saf su içeren beherlere alınarak ısıtılmış ve 10 dakika boyunca kaynayan su içerisinde muhafaza edilerek bütün gözeneklerin su ile dolması sağlanmıştır. Belirtilen süre sonunda seramik numuneler beher içinden alınarak Archimedes düzeneğinde askıda (W_b) saf su içerisinde tartılmıştır. Suyun kaldırma kuvveti W_b değerinin daha düşük çıkmasına neden olmaktadır. Ardından numuneler sudan çıkarılıp üzerlerinde birikmiş fazla su ıslak bir bez ile alınmış ve yaş ağırlıkları için havada (W_c) tartılmıştır. Yoğunluk hesaplamalarında kullanılan formül Eşitlik 3.4'te verilmektedir.

$$\text{Bulk yoğunluk}(\rho) = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times \rho_{su} \quad (3.4)$$

Burada ρ_{su} değeri, tartımın yapıldığı ortam yoğunluğunu ifade etmektedir. Yoğunluk ölçümlerinde saf su ortamı kullanılmış ve ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

3.5. Dielektrik Ölçümler

3.5.1. Deneysel hazırlık işlemleri

Sinterlenmiş seramik numunelere dielektrik özelliklerin ölçümünün yapılabilmesi için yüzeye elektrotlama işlemi yapılması gerekmektedir. Bu sayede numunede iletken yüzeyler oluşturularak elektrik akımı verilebilmektedir. Bunun için öncelikle seramik numunelerin yüzeyleri zımpara ile düzgün hale getirildikten sonra kumpas ile çap ve kalınlık ölçümleri alınmıştır. Ardından iletken yüzey oluşturabilmek için scp-gümüş pasta ile kaplanıp 500 °C sıcaklıkta 1 saat pişirilmiş ve doğal soğuma ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numune kenarında kalan gümüş pasta kısa devre oluşturmaması için temizlenmiş, sadece iki paralel yüzeyde olacak şekilde gümüş pasta uygulanmıştır.

3.5.2. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp ölçümleri

Dielektrik ölçümlere başlamadan önce deney düzeneğinde kalibrasyon yapılarak ölçümlerdeki olası sapmaların engellenmesi amaçlanmıştır. Dielektrik ölçümler için numuneler Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi iki tarafı da iletken olan deney

düzeneğine yerleştirilerek bir kapasitör devresi oluşturulmuş ve sabit sıcaklıkta 50 Hz–1 MHz frekans aralığında LCR metre ile (HIOKI IM3536 LCR Meter) ölçümleri alınmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümler için oda sıcaklığı ile 320 °C sıcaklık aralığı ve sabit bir frekans değeri kullanılmıştır.

Ölçüm sonuçlarından kapasitans (C) ve kondüktans (G) değeri elde edilmiştir. Bu değerler kullanılarak dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerine ait hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 3.4. Metal plakalar arasına yerleştirilen dielektrik ölçüm numunesi



Şekil 3.5. Dielektrik ölçümlerde kullanılan LCR metre

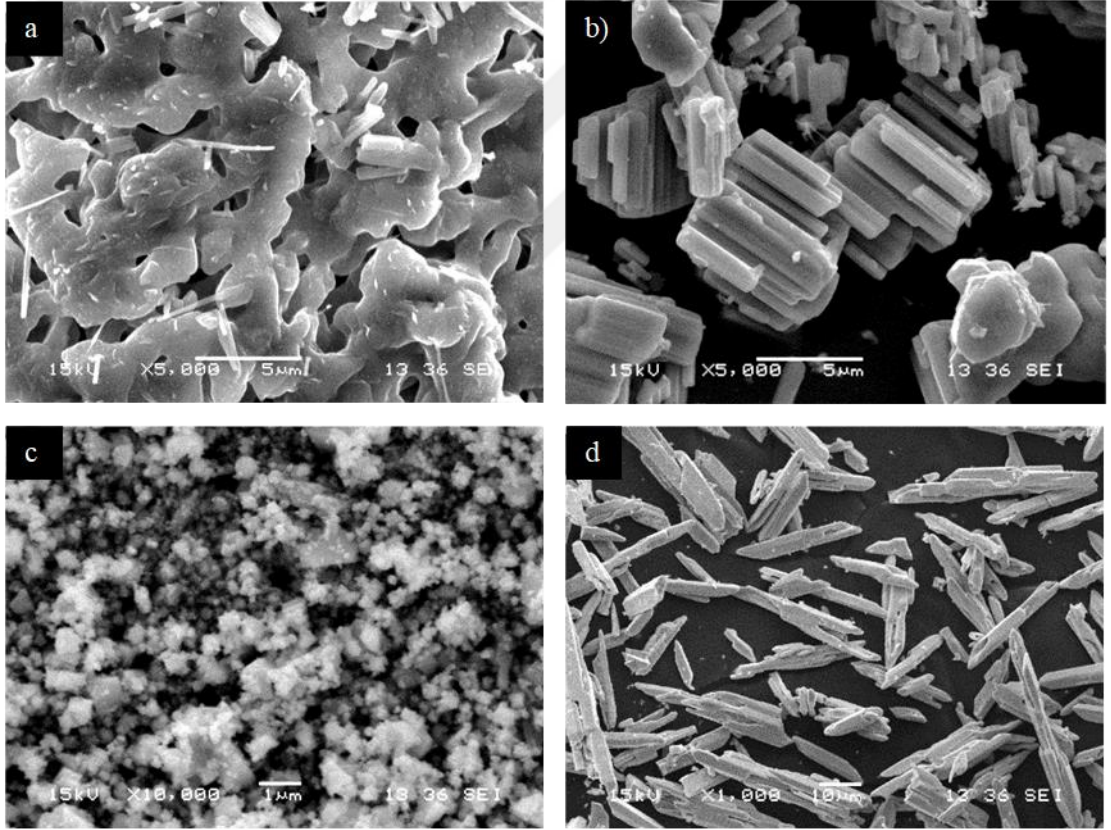


4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

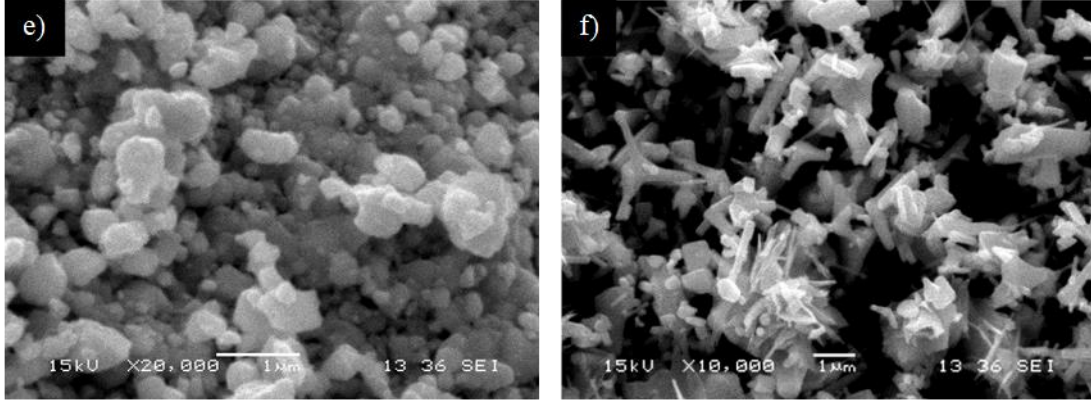
4.1. Ham Tozlara Ait Analizler

4.1.1. Ham tozlara ait SEM analizleri

KNNS-BNW seramiği üretiminde kullanılan ham tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.1.'de gösterilmektedir. Buradan, a) Na_2CO_3 50 μm 'den büyük iri taneli, b) Nb_2O_5 ortalama 5-10 μm keskin köşeli ve ince c) Sb_2O_3 1 μm çok ince d) Bi_2O_3 25-50 μm iri ve keskin köşeli e) WO_3 10 μm 'den büyük iri f) ZnO 5 μm 'den küçük keskin köşeli ve çok ince tane yapısı sergilemektedir.



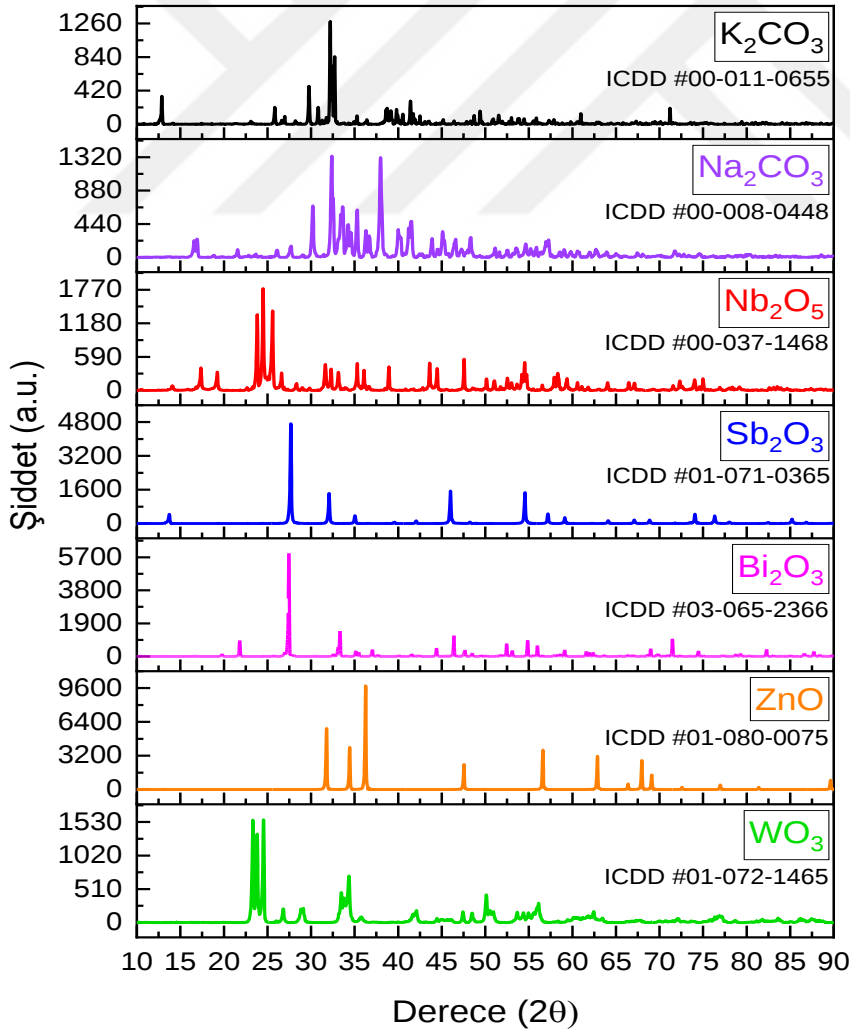
Şekil 4.1. Ham tozlara ait SEM görüntüleri a) Na_2CO_3 , b) Nb_2O_5 , c) Sb_2O_3 , d) Bi_2O_3 , e) WO_3 , f) ZnO



Şekil 4.1.(Devamı) Ham tozlara ait SEM görüntüleri a) Na_2CO_3 , b) Nb_2O_5 , c) Sb_2O_3 , d) Bi_2O_3 , e) WO_3 , f) ZnO

4.1.2. Ham tozlara ait XRD analizleri

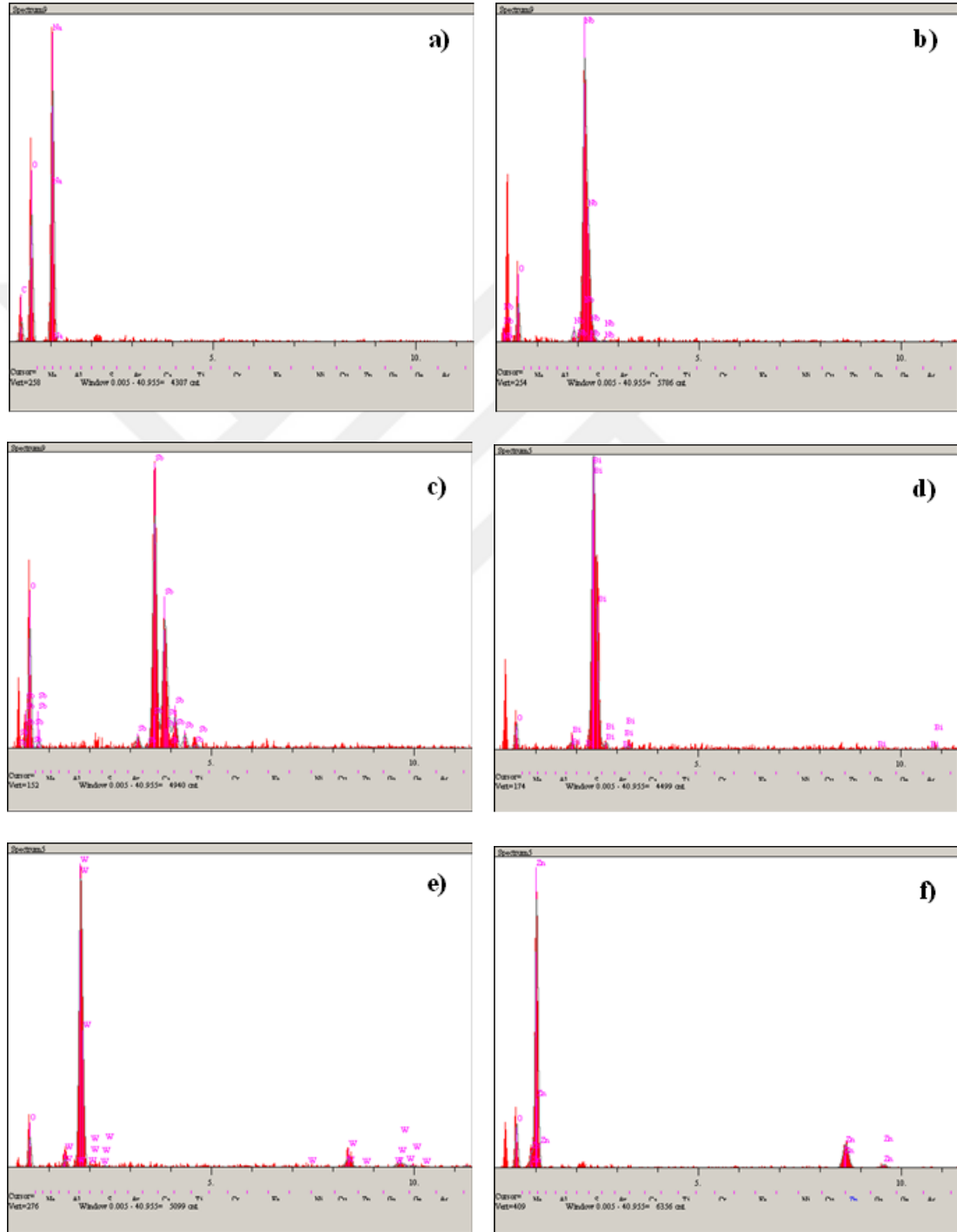
Başlangıç tozlarının X-ışınları difraksiyon analizleri Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. XRD sonuçlarından, tozların ICDD numarası verilen pdf kartlarındaki referans piklerle uyumlu olduğu ve safsızlık içermediği görülmektedir.



Şekil 4.2. Ham tozlara ait XRD analizleri

4.1.3. Ham tozlara ait EDS analizleri

Şekil 4.1.'de mikroyapıları verilen ham tozlara ait EDS alan taraması analiz verileri Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. Yapılan elementel analiz sonucundaki pikler yüksek saflık oranlarına sahip hammaddelerin olduğunu ve herhangi bir safsızlık veya empürite maddeler içermediğini göstermektedir.

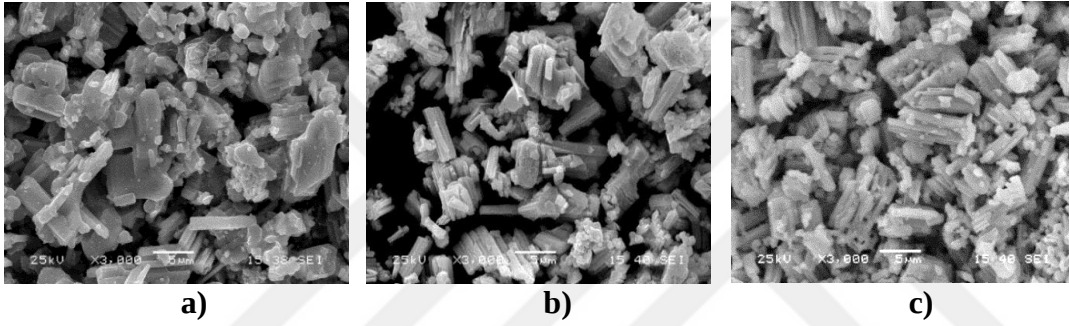


Şekil 4.3. Ham tozlara ait EDS analizleri a) Na_2CO_3 b) Nb_2O_5 c) Sb_2O_3 d) Bi_2O_3 e) WO_3 f) ZnO

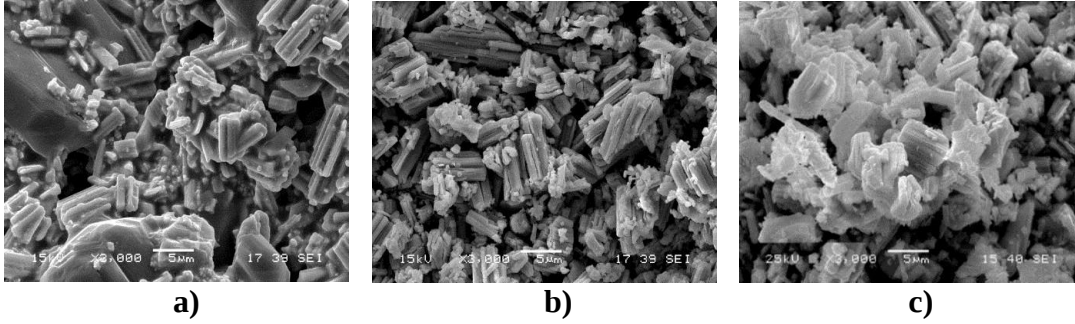
4.2. Sinterleme Öncesi Numunelerin Analizleri

4.2.1. Sinterleme öncesi numunelerin SEM analizleri

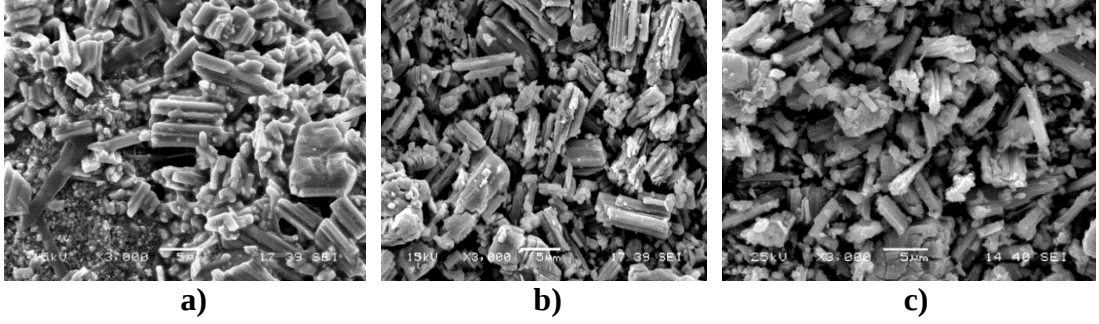
Stokiyometrik oranda hesaplanarak katkılı ve katkısız olarak hazırlanan seramik tozlar öğütme-kurutma işlemlerinden sonra, kalsinasyon işleminden sonra ve tane boyutunu inceltmek amacıyla ikinci öğütme - kurutma aşamalarından sonra olmak üzere üç farklı şekilde örnek alınarak taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Yapılan SEM analizine ait tane morfolojilerini içeren görüntüler Şekil 4.4. – Şekil 4.7.’de gösterilmektedir. Kalsinasyon sonrasında bütün toz karışımları daha homojen bir yapıdadır. İkinci öğütme işleminden sonra tane yapıları incelmıştır. Bütün tozlar köşeli bir yapı sergilemektedir.



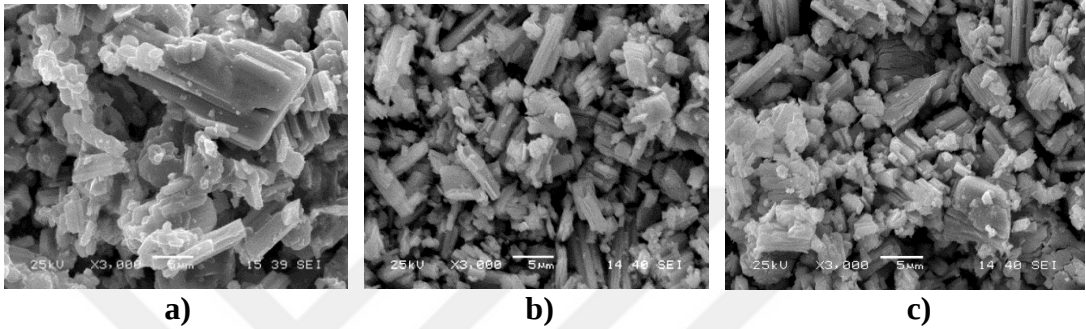
Şekil 4.4. KNNS-BNW numunesine ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b)Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



Şekil 4.5. %0,05 ZnO katkılı bileşime ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b)Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



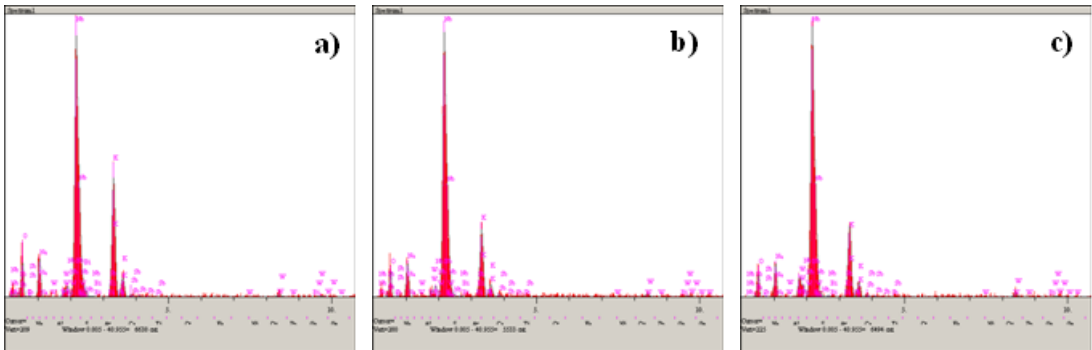
Şekil 4.4. %0,1 ZnO katkılı bileşime ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b)Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



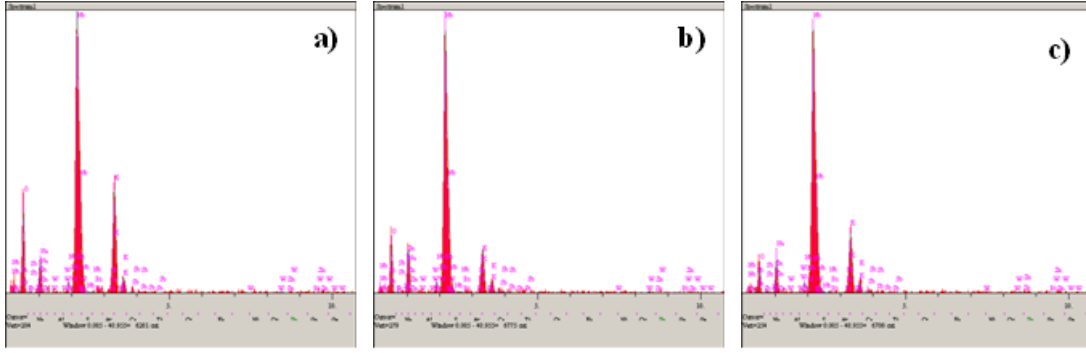
Şekil 4.5. %0,2 ZnO katkılı bileşime ait SEM görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b)Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası

4.2.2. Sinterleme öncesi numunelerin EDS analizleri

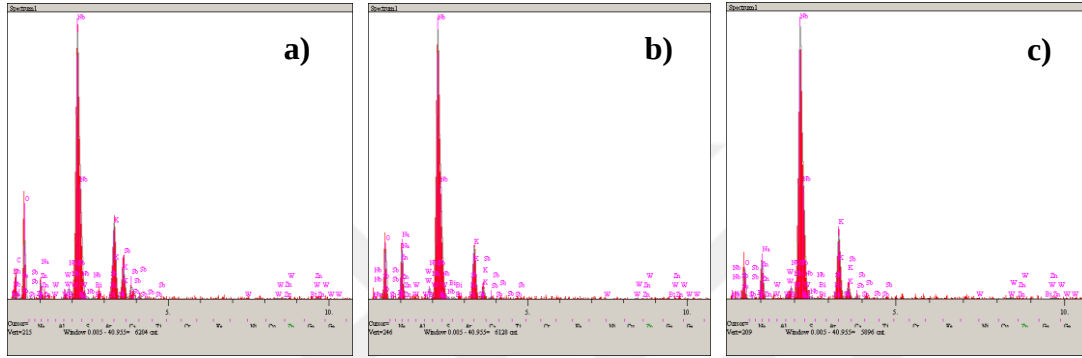
Katkılı ve katkısız KNNS-BNW seramiği üretiminde kullanılan kalsinasyon öncesi, kalsinasyon sonrası ve ikinci öğütme - kurutma aşamasından geçen seramik tozları için yapılan EDS analizleri Şekil 4.8. – Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. K, Na ve Nb yapıda en fazla bulunan elementtir. Bu yüzden en yüksek pik değerini vermektedir. Katkısız KNNS-BNW ve ZnO katkılı KNNS-BNZW seramik tozlarında kalsinasyon sonrası potasyum ve oksijen piklerinde azalma görülmüştür. %0,05 ZnO ve %0,1 ZnO katkılı seramik tozlarındaki Na miktarı kalsinasyon sonrasında artmıştır.



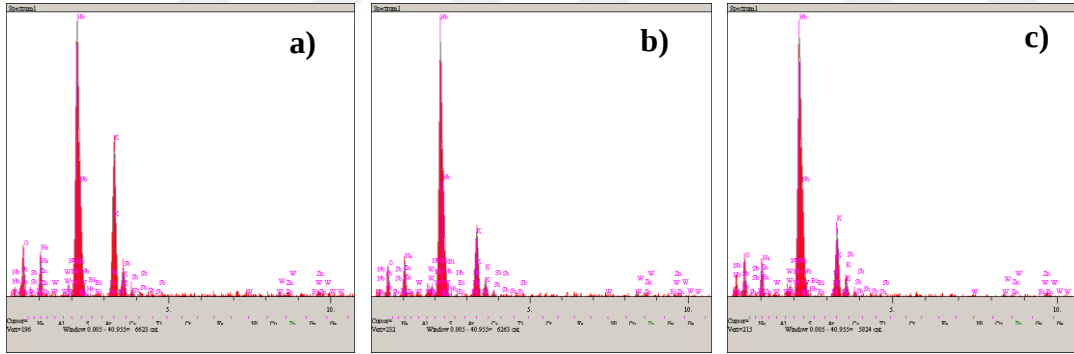
Şekil 4.6. KNNS-BNW numunesine ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



Şekil 4.7. %0,05 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



Şekil 4.8. %0,1 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası



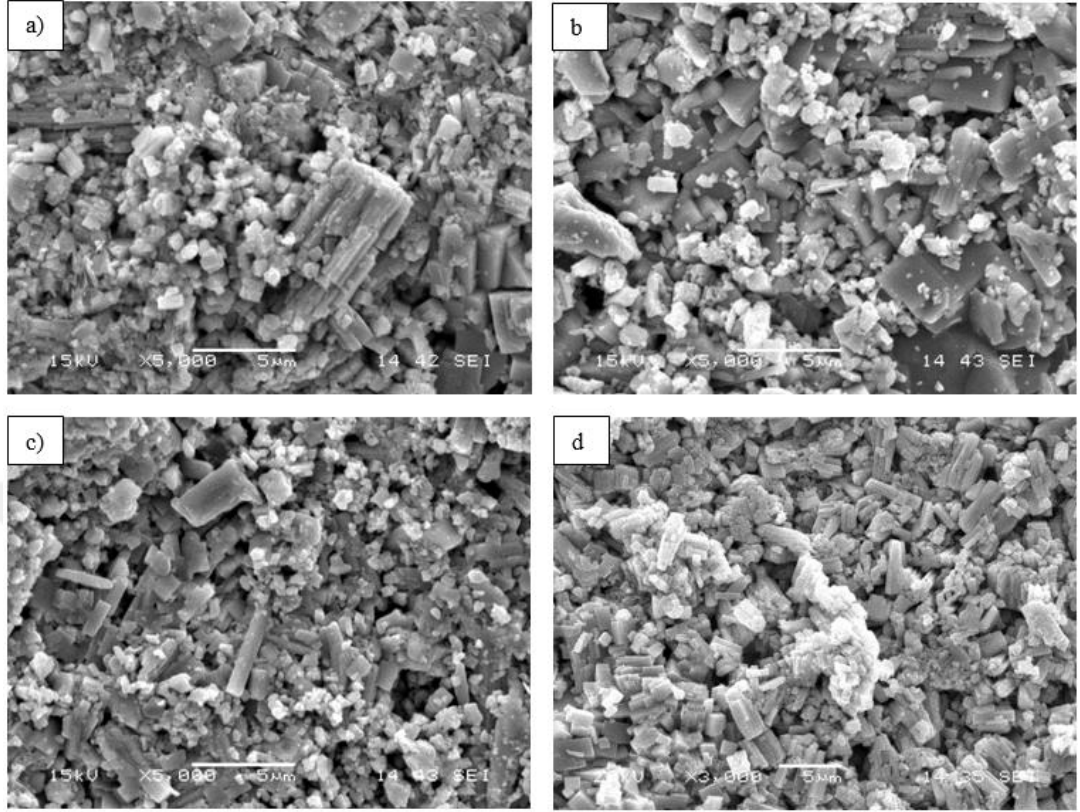
Şekil 4.9. %0,2 ZnO katkılı bileşime ait EDS görüntüleri a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası c) İkinci öğütme sonrası

4.3. Sinterlenmiş Numunelerin Analizleri

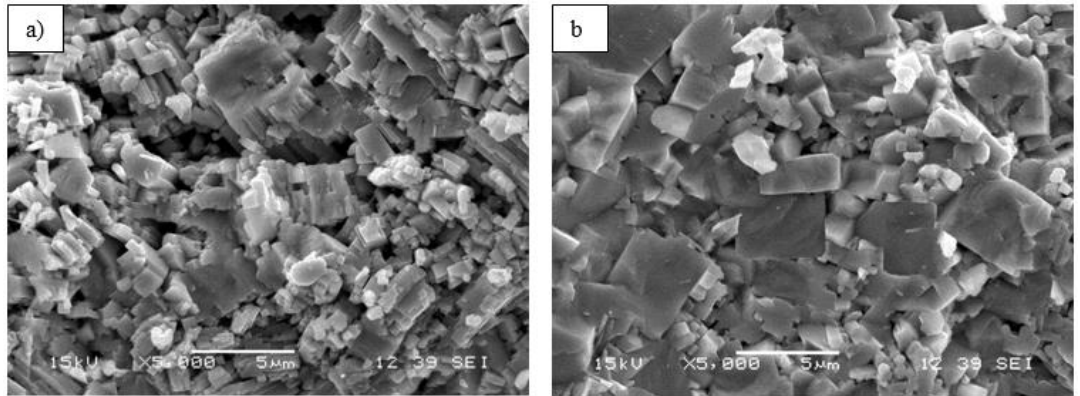
4.3.1. Sinterlenmiş numunelerin SEM analizleri

Katkısız KNNS-BNW ve ZnO katkılı olarak hazırlanan toz karışımları sinterlendikten sonra mikroyapı tayini için SEM analizi yapılmıştır. Yüzey ve kırık yüzey görünümünden alınan farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmektedir. Tane yapılarında perovskit kristalleri görülmektedir. Katkısız KNNS-BNW ve %0,1 ZnO katkılı seramiklerde ince taneli yoğun bir yapı

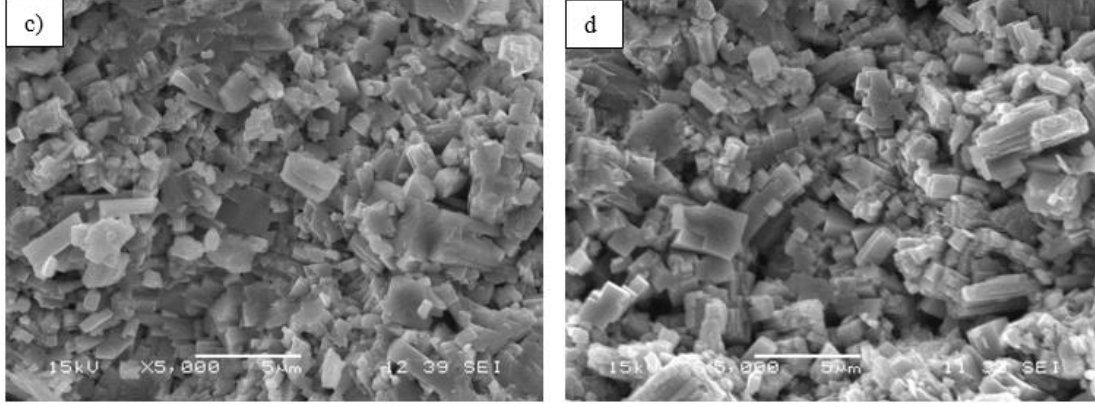
görülürken %0,05 ZnO katkılı seramikte yuvarlak iri taneli yapı %0,2 ZnO katkılı seramikte tane irileşmesinin olduğu köşeli taneler görülmektedir.



Şekil 4.10. Sinterlenmiş numunelerin yüzey görüntüleri a) KNNS-BNW, b) %0,05 ZnO, c) %0,1 ZnO, d) %0,2 ZnO katkılı numuneler



Şekil 4.11. Sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey görüntüleri a) KNNS-BNW, b) %0,05 ZnO, c) %0,1 ZnO, d) %0,2 ZnO katkılı numuneler

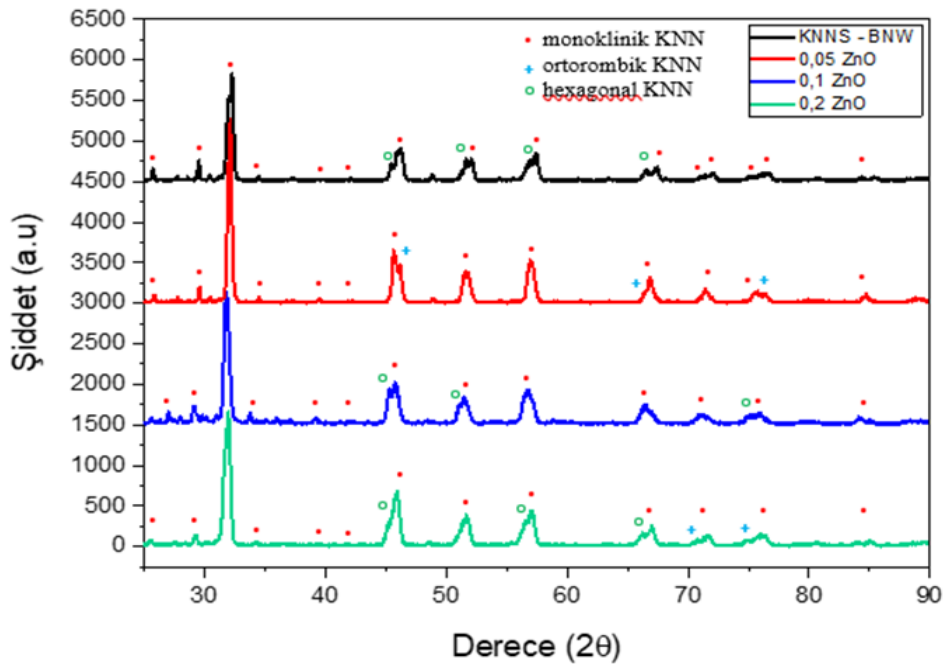


Şekil 4.11. (Devamı) Sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey görüntüleri a) KNNS-BNW, b) %0,05 ZnO, c) %0,1 ZnO, d) %0,2 ZnO katkılı numuneler

4.3.2. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri

KNNS-BNW seramiklerini üretmek için ZnO katkılı ve katkısız olarak hazırlanan numunelere sinterlendikten sonra XRD analizi yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. Pik değerlerinden yapıların perovskit yapısındaki sodyum-potasyum-niyobat (KNN) yapısında kristallendiği görülmektedir.

KNNS-BNW numunesi için; Monoklinik ve hexagonal yapılar bir arada bulunur. %0,05 ZnO numunesi ortorombik ve monoklinik yapıdadır. %0,1 ZnO numunesi monoklinik ve hexagonal yapıdadır. %0,02 ZnO numunesinde ise monoklinik, hexagonal ve ortorombik fazlar bir arada bulunmaktadır.

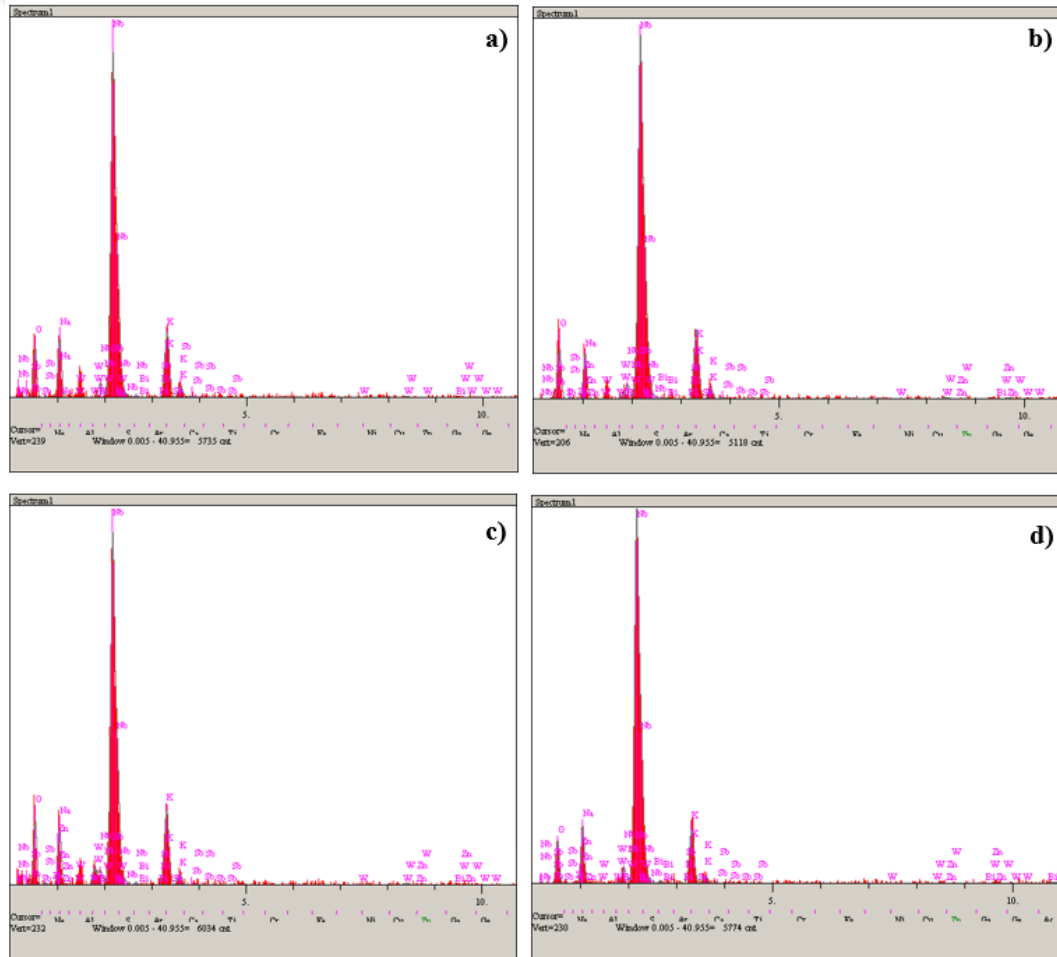


Şekil 4.12. Katkısız ve ZnO katkılı KNNS-BNW seramiklerinin XRD analizi

ZnO katkılı seramiklerde katkılama miktarındaki değişme ile oda sıcaklığında faz yapısının değiştiği görülmektedir. Katkısız KNNS-BNW seramiği için, $2\theta \approx 45^\circ$ 'de çift tepe görülmektedir. Katkılama oranı arttıkça piklerde birleşmiş bir yapı görülür. Bu durum fazların bir arada bulunduğunu doğrular. K.Wang [51] ve H. Du'nun [52] çalışmalarında da benzer durum mevcuttur. Ortorombik faz, tetragonal fazdan kararlı durumdadır ve Weizeng Yao [35] ve Y. Gao'nun [40] yaptığı çalışmalar ile tutarlıdır.

4.3.3. Sinterlenmiş numunelerin EDS analizleri

ZnO katkılı ve katkısız olarak üretilen seramik numuneler sinterlendikten sonra EDS analizi alınmıştır. Elde edilen elementel analiz verileri Şekil 4.15.'de görülmektedir. Buna göre sinterlemeden önce ve sonra alınan EDS ölçümlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Sinterlenmiş numunelerin EDS analizi a) KNNS-BNW b) %0,05 ZnO c) %0,1 ZnO d) %0,2 ZnO

4.4. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

Üretimi tamamlanan değişen oranlarda ZnO katkılı KNNS-BNZW seramiklerinin Archimedes metodu ile yoğunlukları ölçülmüştür. Elde edilen yoğunluk değerleri saf KNN yapısı ile karşılaştırılarak nispi yoğunluk hesaplanmıştır. Elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 4.1.'de gösterilmektedir. Buna göre, az miktarda eklenen ZnO ile yoğunluk artarken, ZnO miktarının daha da artırılmasıyla düşen yoğunluk değerlerine rastlanmıştır. %0,05 ZnO ve %0,1 ZnO miktarı sırasıyla %92,5 ve %93,08 değerleriyle yapıda en yüksek yoğunluk değerlerini oluştururken, ZnO miktarı %0,2 olduğunda yoğunluk azalmıştır. Bu çalışmaya benzer olarak Xuming Pang ve ark. [53] yaptığı çalışmada da artan ZnO miktarıyla düşen yoğunluk değerlerine rastlanmaktadır.

Tablo 4.1. Seramik numunelere ait ölçülen yoğunluk değerleri.

Bileşim (%)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	Nispi Yoğunluk (%)
0,05 ZnO	4,51	4,18	92,5
0,1 ZnO	4,51	4,198	93,08
0,2 ZnO	4,51	3,108	70

4.5. Dielektrik Ölçümler

Sinterlenen ZnO katkılı KNNS-BNZW seramiklerinin dielektrik özellikleri, değişen frekans ve değişen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Her bir numune ayrı ayrı deney düzeneğine yerleştirildikten sonra ölçülen kapasitans (C) ve kondüktans (G) değerlerinden dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) hesaplanmıştır. Ölçümler 50 Hz ile 1 MHz arasında yapılmıştır. 1 kHz – 1 MHz aralığındaki değerler esas alınmıştır.

4.5.1. Sabit sıcaklıkta değişen frekans ile yapılan ölçümler

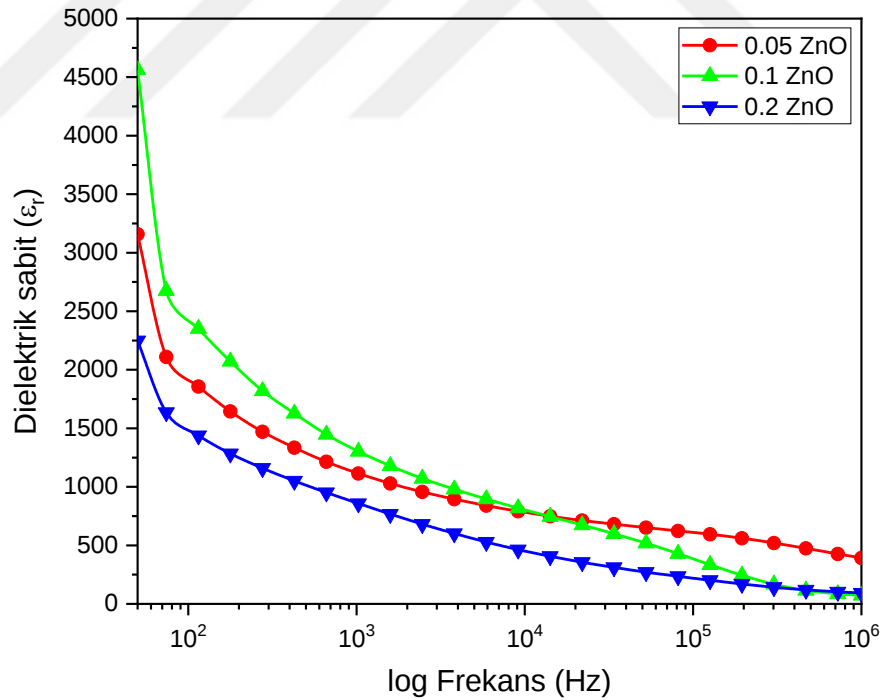
Değişen frekansa bağlı ölçümlerde sinterlenmiş numunelerin dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri için oda sıcaklığı olan 25 °C'de 50 Hz – 1 MHz aralığında ölçüm alınmıştır. Bu değerler Tablo 4.2.'de ve Şekil 4.16. ile Şekil 4.17.'de gösterilmektedir.

Yapılan ölçümlerde ZnO katkılı olarak üretilen KNNS-BNZW seramik numuneler, yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) değerleri göstermektedir. Artan frekansa göre yapılan ölçümlerde dielektrik sabiti azalırken dielektrik kayıp değerlerinde de azalma

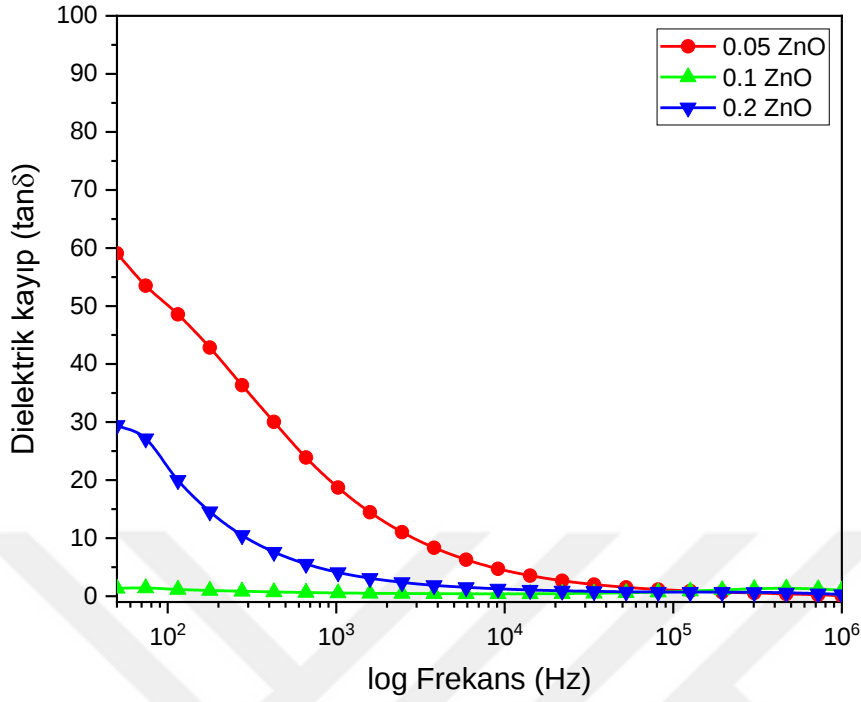
görülmektedir. Bütün bileşimler içerisinde yapılan ölçümlere göre en yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) değerlerini %0,1 ve %0,05 ZnO katkılı bileşimler göstermektedir. Dielektrik kayıp değerleri incelendiğinde en düşük $\tan\delta$ değerlerini %0,1 ve %0,2 ZnO katkılı bileşim vermektedir. Katkılama oranı değiştiğinde dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerleri de değişmektedir.

Tablo 4.2. 25 °C sıcaklıkta ölçülen dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri.

Bileşim	Dielektrik Sabit (ϵ_r)				Dielektrik Kayıp ($\tan\delta$)			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
0,05 ZnO	1113,4	748,92	593,98	391,73	18,72	3,53	0,89	0,06
0,1 ZnO	1302,2	745,20	334,09	72,72	0,55	0,41	0,85	0,99
0,2 ZnO	856,7	405,93	200,63	91,88	4,09	1,06	0,7	0,27



Şekil 4.14. 25 °C’de artan frekansa göre dielektrik sabit (ϵ_r) değerlerindeki değişim



Şekil 4.15. 25 °C’de artan frekansa göre dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerindeki değişim

4.5.2. Sabit frekansta değişen sıcaklık ile yapılan ölçümler

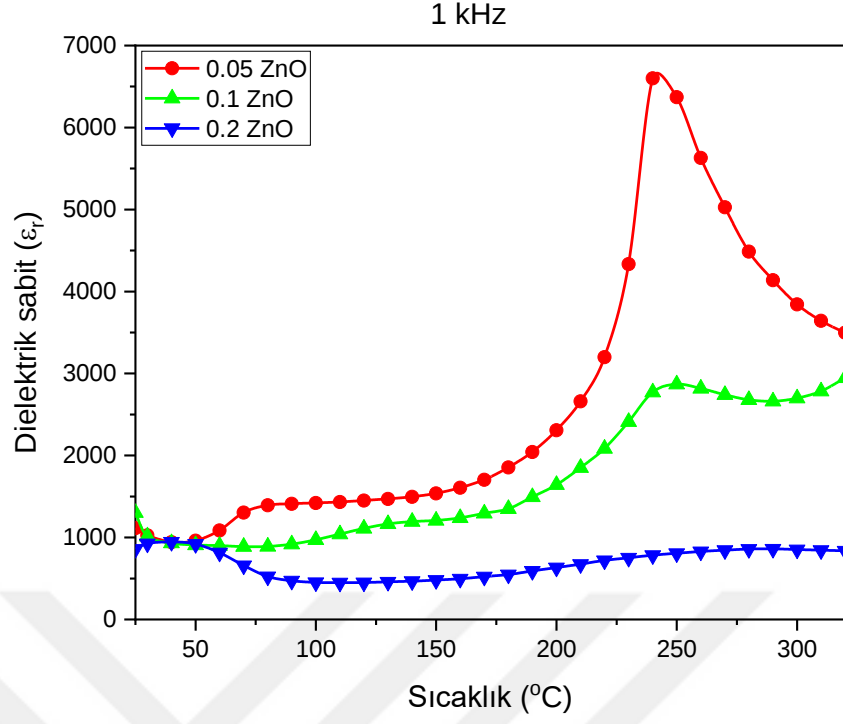
Değişen sıcaklığa bağlı ölçümlerde 320°C’ye kadar olan sıcaklıklar ve 1 kHz – 1 MHz arasındaki sabit bir frekans değeri kullanılmıştır.

4.5.2.1. Bileşimlerin birbirine göre karşılaştırılması

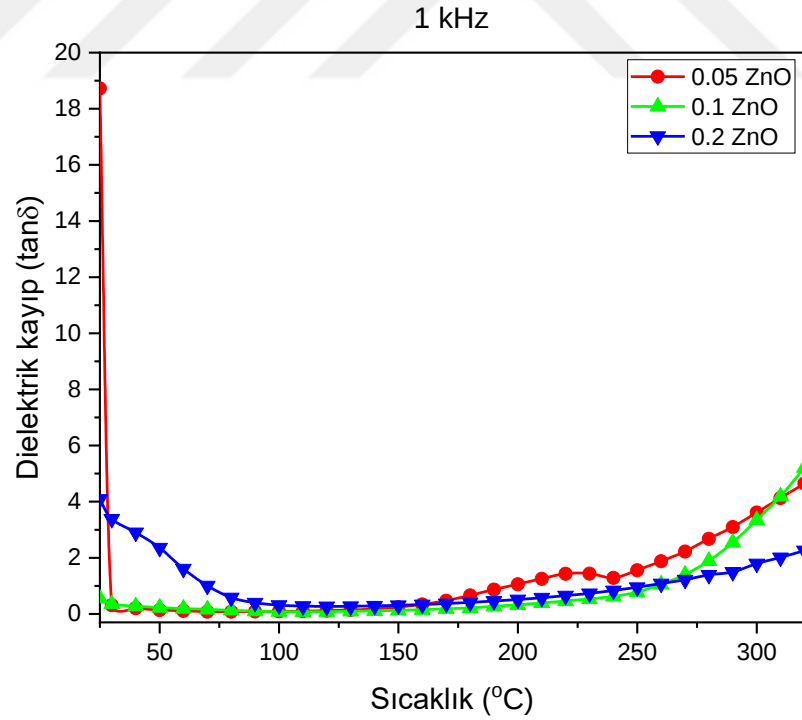
Dielektrik sabit (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerine ait sonuçlar Şekil 4.18. – Şekil 4.25. arasında gösterilmektedir.

Buna göre;

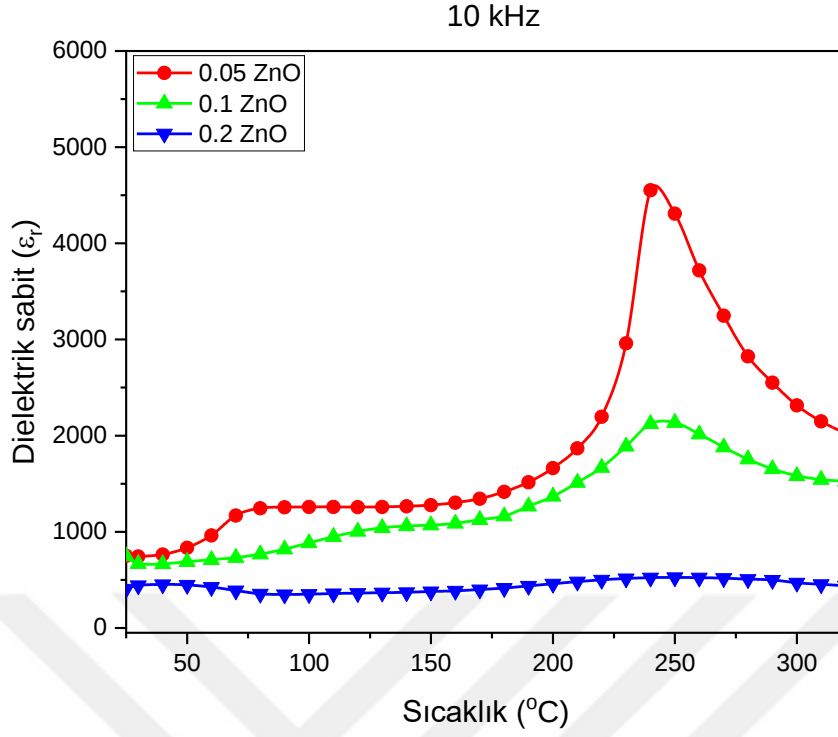
- Sıcaklığın arttığı ölçümlerde dielektrik sabitinde (ϵ_r) artış görülürken dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ise düşük sıcaklıklarda azalan ve sonra artan bir yol izlemektedir.
- Ölçüm sonuçlarından, ZnO katkılı olarak üretilen seramiklerdeki dopant maddenin dielektrik özelliklere pozitif etki ettiği görülmektedir.
- Elde edilen dielektrik ölçüm sonuçlarından bazı numunelerdeki düşük yoğunluk ve düşük tane boyutu olmasına rağmen KNN bazlı diğer seramikler ile karşılaştırılabilir seviyelerde değerler elde edilmiştir. Bu sonuç Jiahao ve ark. [49] yaptığı çalışma ile benzerdir. %0,2 ZnO bileşiminde görülen difüzyon faz geçişi Liu ve ark. yaptığı çalışma [57] ile benzerlik göstermektedir.



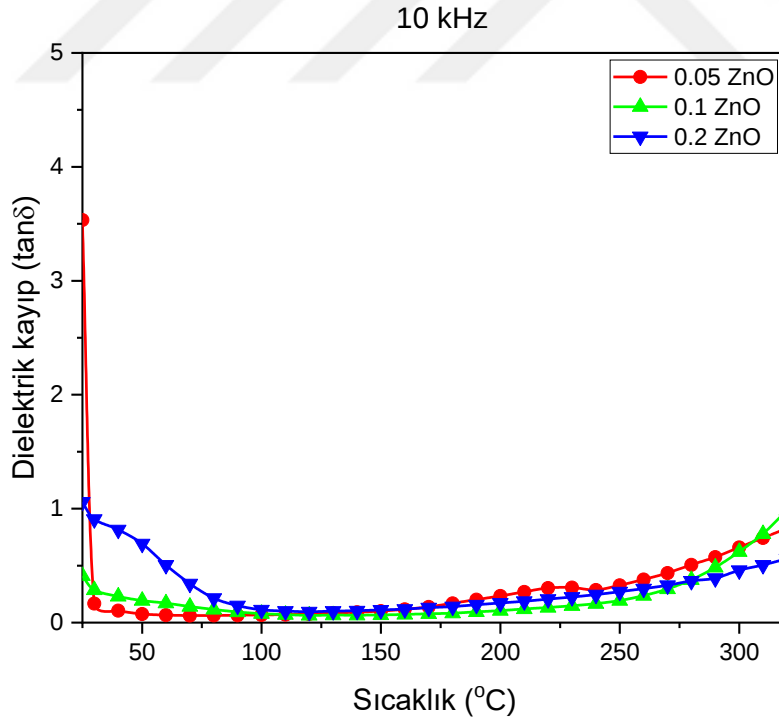
Şekil 4.16. 1 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri



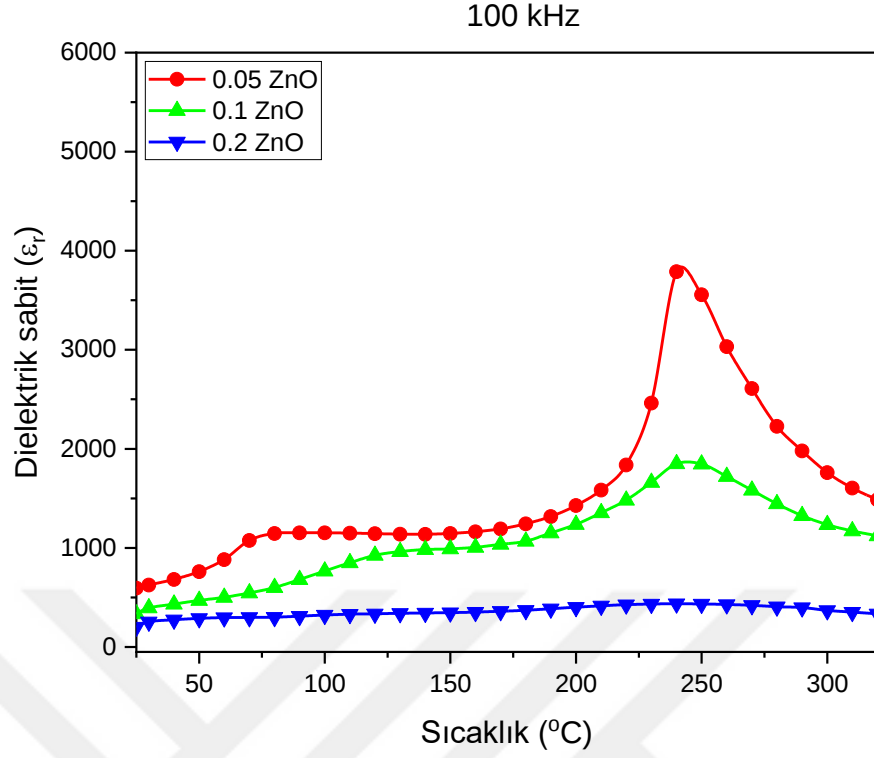
Şekil 4.17. 1 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.



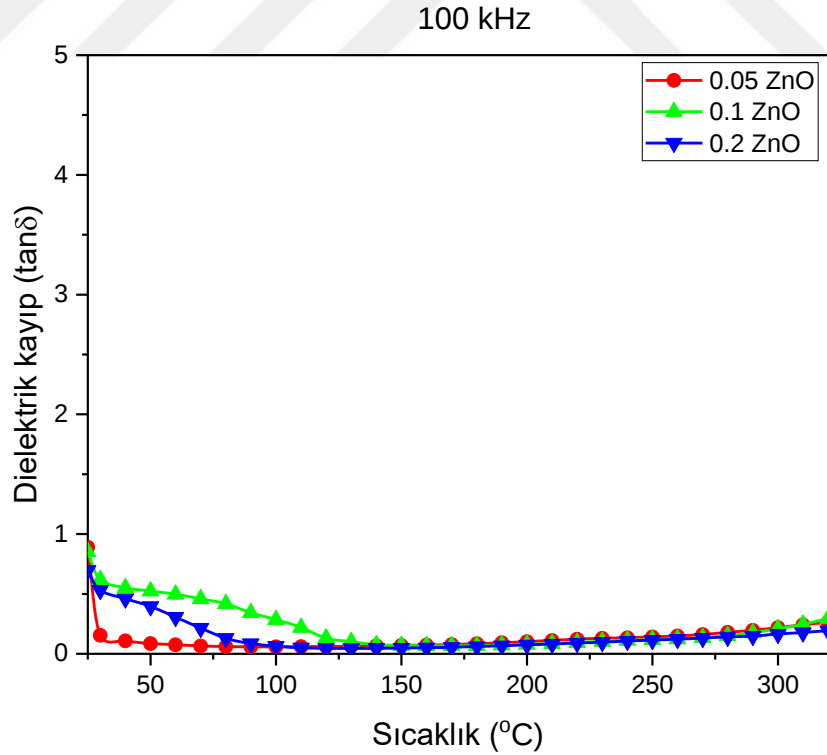
Şekil 4.18. 10 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.



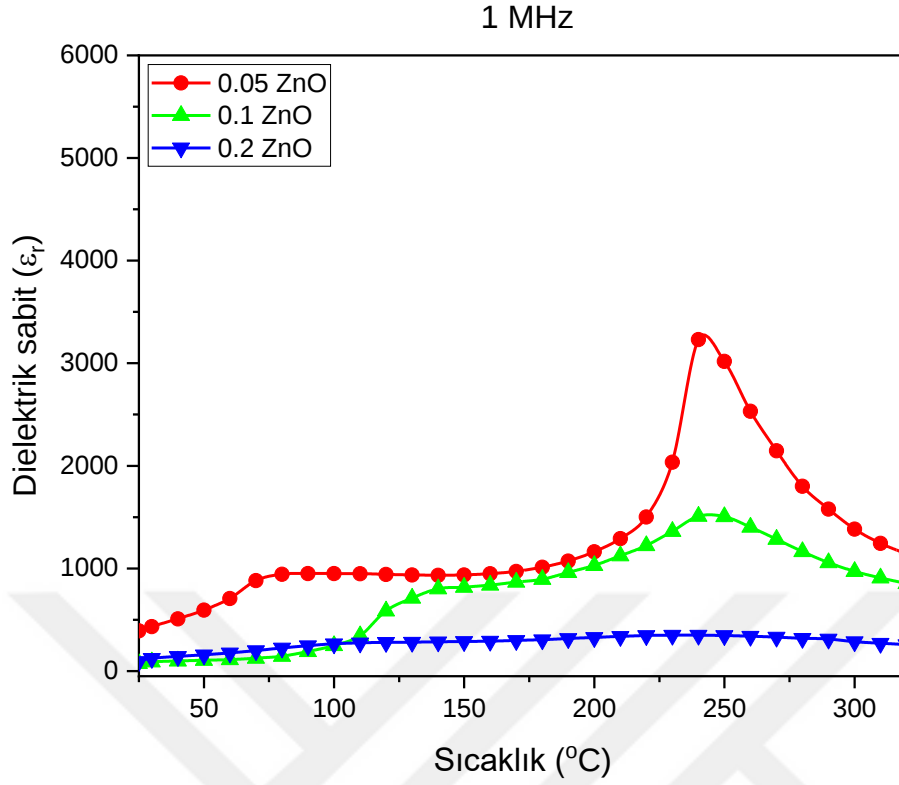
Şekil 4.19. 10 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.



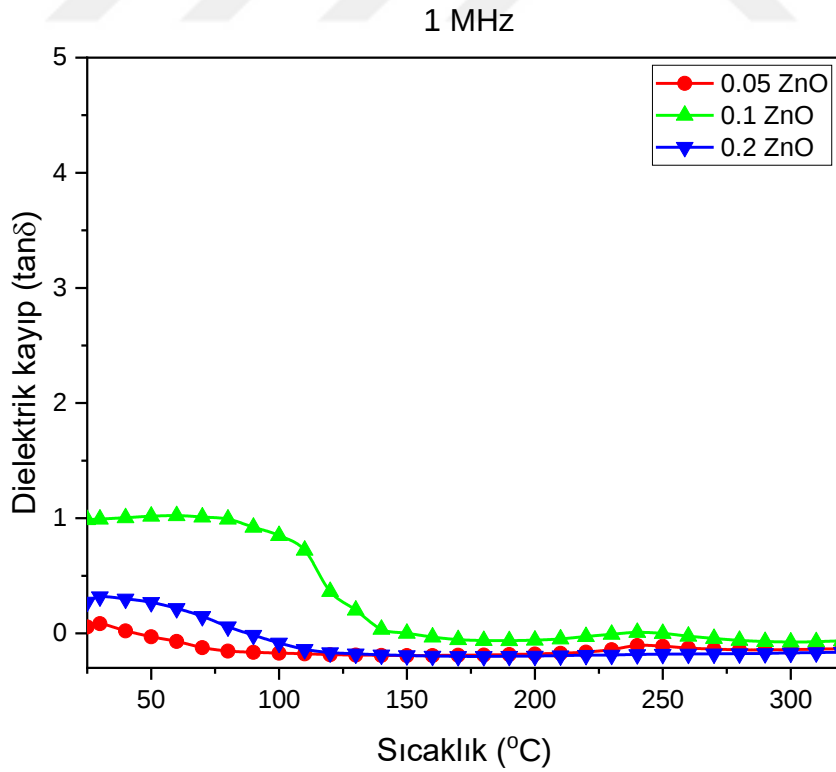
Şekil 4.20. 100 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.



Şekil 4.21. 100 kHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.



Şekil 4.22. 1 MHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\epsilon_r - T$ değerlerindeki değişim grafikleri



Şekil 4.23. 1 MHz frekansta %0,05 ZnO, %0,1 ZnO ve %0,2 ZnO seramikleri için artan sıcaklığa göre $\tan\delta - T$ değerlerindeki değişim grafikleri.

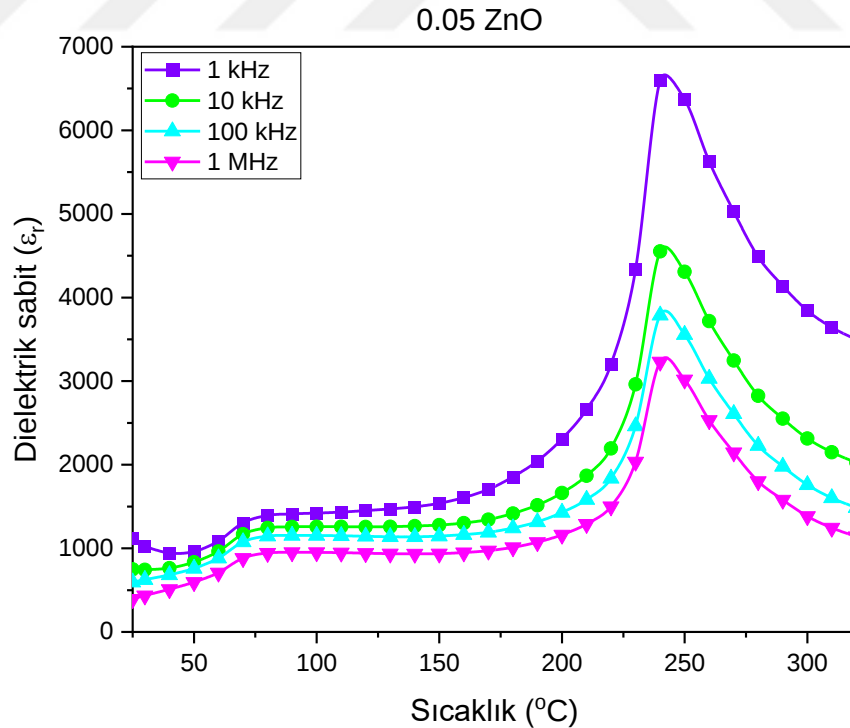
4.5.2.2. Bileşimlerin frekansa göre karşılaştırılması

Dielektrik ölçümleri yapılan seramik numunelerin dielektriksel davranışları için 1kHz–1 MHz aralığındaki frekanslarda artan sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.26. – 4.31. aralığında dielektrik sabit ve dielektrik kayıp grafikleri çizilmiştir. Buradaki verilerden malzemenin dielektrik tepe noktası ve Curie sıcaklığı tahminleri yapılabilmektedir.

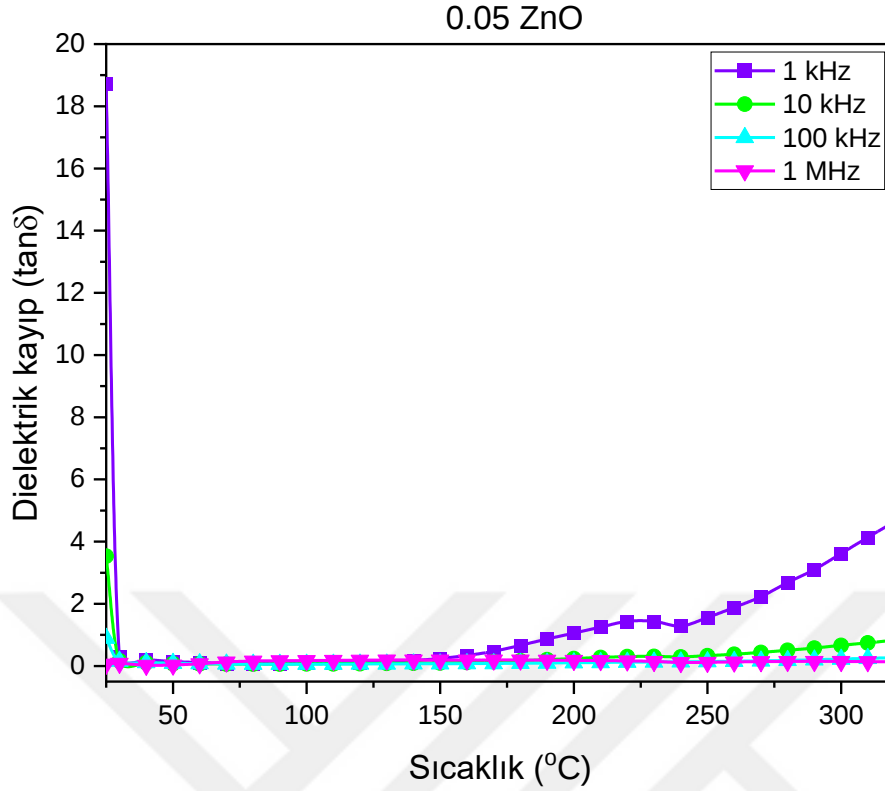
a) %0,05 ZnO katkılı bileşim

Şekil 4.26’da farklı sıcaklıklarda farklı frekans değerlerinde sıcaklığa bağlı yapılan ölçüm sonuçları görülmektedir. Elde edilen verilere göre %0,05 ZnO katkılı bileşimin T_C (Curie sıcaklığı) 240 °C civarlarındadır. Artan sıcaklıkla birlikte dielektrik sabit (ϵ_r) değerinde hafif bir artış olmuş ve Curie sıcaklığına yaklaşan sıcaklık değerlerinde maksimum artış göstermiştir. Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda dielektrik sabit değeri azalmaktadır.

Şekil 4.27’de farklı sıcaklıklarda farklı frekans değerlerinde sıcaklığa bağlı yapılan ölçüm sonuçları görülmektedir. Elde edilen verilere göre, artan sıcaklıkla birlikte düşük dielektrik kayıp ($\tan\delta$) görülmektedir. Frekans değerleri arttığında dielektrik kayıpta bir düşüş söz konusudur.



Şekil 4.24. %0,05 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r) – T değerlerindeki değişim

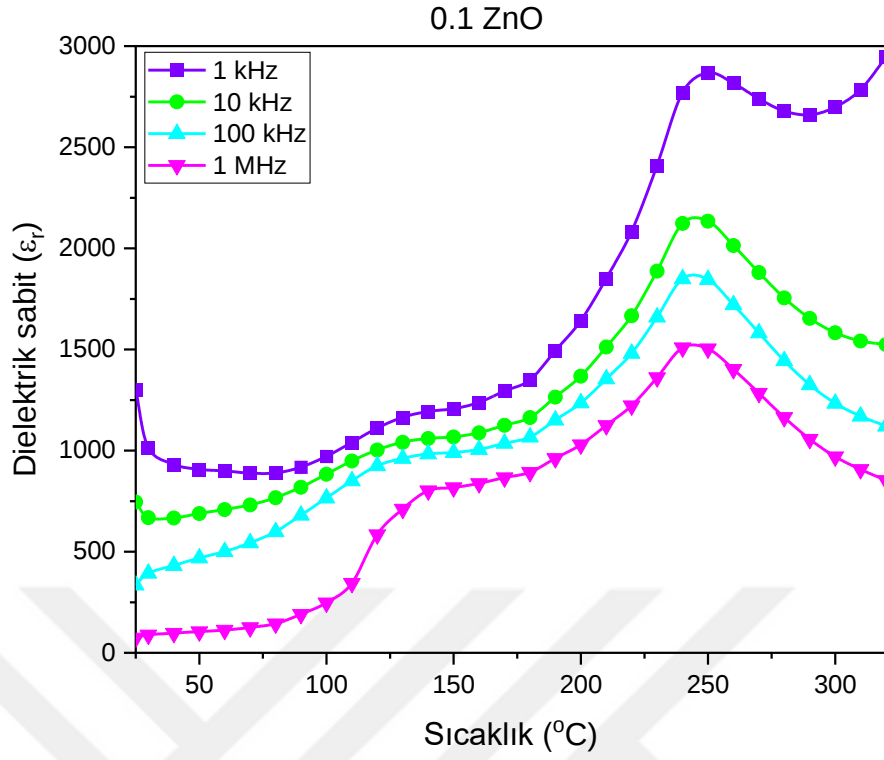


Şekil 4.25. %0,05 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim

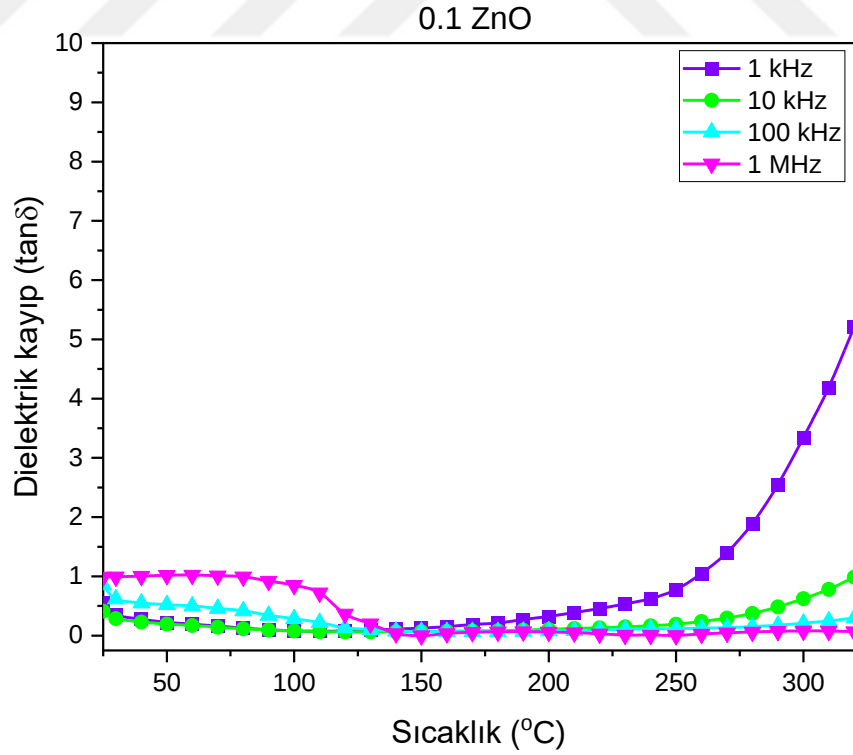
b) %0,1 ZnO katkılı bileşim

Şekil 4.28’de artan sıcaklık ve artan frekans değerlerine göre sıcaklığa bağlı alınan ölçüm sonuçları görülmektedir. Buna göre %0,1 ZnO katkılı bileşimin Curie sıcaklığı yaklaşık 240 °C civarlarındadır. Curie sıcaklığına kadar sıcaklıkla beraber dielektrik sabiti değerlerinde artış görülmektedir ve bu noktadan sonra değerlerde azalma söz konusudur.

Şekil 4.29’da artan sıcaklığa göre dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerindeki değişim görülmektedir. %0,1 ZnO katkılı bileşim için düşük dielektrik kayıp değerleri görülmektedir.

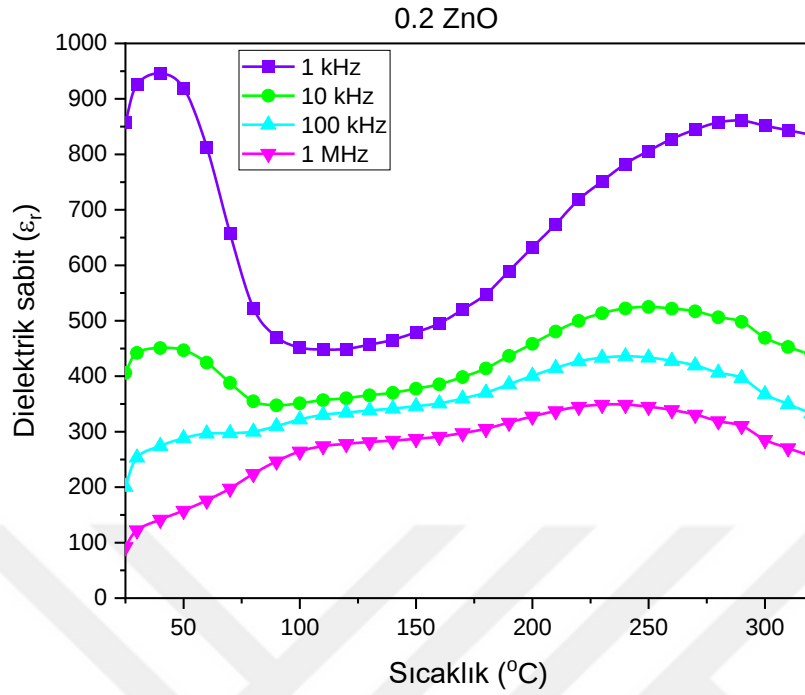


Şekil 4.26. %0,1 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r)– T değerlerindeki değişim

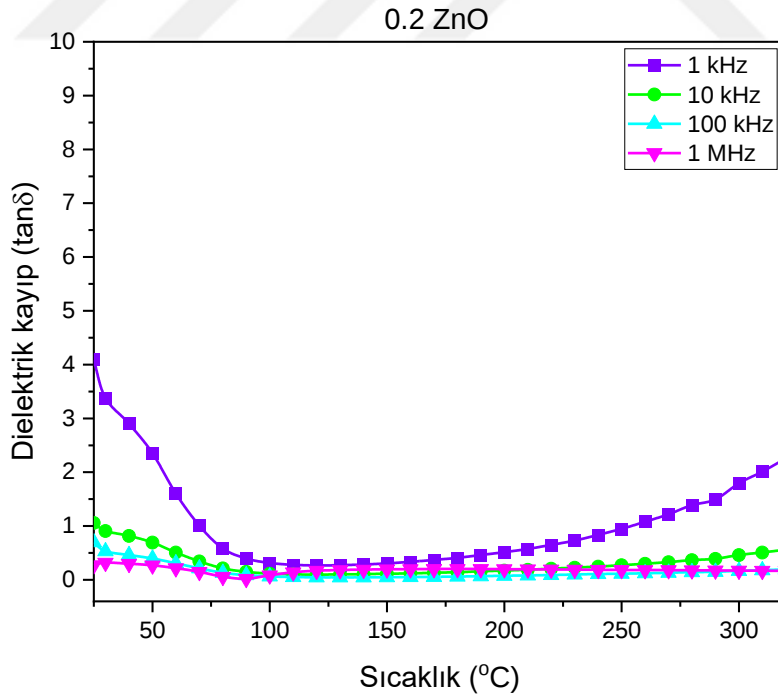


Şekil 4.27. %0,1 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim

c) %0,2 ZnO katkılı bileşim



Şekil 4.28. %0,2 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında (ϵ_r)–T değerlerindeki değişim



Şekil 4.29. %0,2 ZnO katkılı KNNS-BNZW bileşiminin 1 kHz – 1 MHz arasında ($\tan\delta$) – T değerlerindeki değişim

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Üretilmesi hedeflenen potasyum sodyum niyobat (KNN) tabanlı $[0,955(\text{K}_{0,52}\text{Na}_{0,48})(\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3 - 0,045(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Zn}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3]$ bileşim formülüne sahip KNNS-BNZW seramik numuneler başarıyla üretilmiştir.
- Üretilen seramik numuneler için elde edilen yoğunluklar KNN için $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan teorik yoğunluğa göre hesaplanmıştır. Katkı yapılan numunelerde %0,05 ZnO içeren bileşim $4,18 \text{ g/cm}^3$ ile %92,5 yoğunluk, %0,1 ZnO içeren bileşim $4,198 \text{ g/cm}^3$ ile %93,08 yoğunluk, %0,2 ZnO içeren bileşim ise $3,108 \text{ g/cm}^3$ ile %70 yoğunluk değeri göstermektedir.
- Bileşimler birbiri ile kıyaslandığında ZnO miktarı seramik numunelerin yoğunluğunu artırmış fakat miktarın daha fazla artırılması yoğunlukta düşüşe neden olmuştur. Yoğun numunelerde dielektriksel özellikler daha iyidir. Bu sebeple uygun katkılama miktarı seçilmelidir.
- SEM incelemelerinde artan ZnO miktarıyla tanelerin kübik formda perovskit kristalleri sergilediği görülmüştür.
- XRD incelemelerinde üretimi tamamlanan ZnO katkısız KNNS-BNW ve ZnO katkılı KNNS-BNZW seramik numunelerinin perovskit kristal yapısı sergilediği görülmüştür.
- EDS incelemelerinde üretilen tozların ve sinterlenmiş numunelerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.
- Perovskit yapısı içerisinde farklı kristal fazların bulunduğu ve bu çoklu faz birlikteliklerinin dielektrik özelliklere olumlu katkı yaptığı düşünülmektedir.
- Elektriksel ölçümler için sabit frekans – değişen sıcaklık ve sabit sıcaklık – değişen frekans değerleri kullanılarak kapasitans ve kondüktans ölçümleri yapılmıştır. Buradan dielektrik sabit ve dielektrik kayıp hesaplanmıştır.
- Frekansa bağlı ölçümlerde 50 Hz – 1 MHz değerleri kullanılmıştır. Frekans arttığında dielektrik sabitinin düştüğü görülmüştür. 25°C sıcaklıkta 1 kHz

frekansta %0,05 ZnO 1113,4 ϵ_r değeri gösterirken %0,1 ZnO 1302,2 ϵ_r ve %0,2 ZnO 856,7 ϵ_r değeri göstermektedir.

- Dielektrik kayıp ise frekans arttığında azalma eğilimindedir. 1 kHz frekansta %0,05 ZnO 18,72 $\tan\delta$ değeri gösterirken %0,1 ZnO 0,55 $\tan\delta$ ve %0,2 ZnO 4,09 $\tan\delta$ değeri göstermektedir.
- Sıcaklığa bağlı ölçümlerde oda sıcaklığından başlayarak 320°C'ye kadar ısıtılan numunelerden ve 320°C'den tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulan numunelerden ölçüm alınmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte dielektrik sabit (ϵ_r) değerinde artış olmuş fakat dielektrik kaybın ($\tan\delta$) da arttığı görülmüştür.
- %0,05 ve %0,1 ZnO katkılı seramik numunelerin T_C (Curie sıcaklığı) 240 °C civarlarındadır. Dielektrik sabit (ϵ_r) Curie sıcaklığında maksimum değer göstermiştir. Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda dielektrik sabit değeri azalmaktadır. Katkılama oranı Curie sıcaklığının belirlenmesinde etkili olmuştur.
- ZnO katkısının dielektrik özellikler üzerinde olumlu etkisi bulunmaktadır. Katkılama oranına göre bu özellikler değişmektedir.
- Dielektrik ölçüm değerleri incelendiğinde katkılı ve katkısız olarak üretilen KNNS-BNZW esaslı seramik bileşiminin kurşun içeren seramik bileşimleri yerine kullanılabileceği görülmektedir.

5.2. Öneriler

Üretimi tamamlanan katkısız KNNS-BNW ve ZnO katkılı KNNS-BNZW seramiklerinin özelliklerini daha detaylı anlayabilmek için aşağıda belirtilen öneriler çalışmalara ışık tutabilir.

- Potasyum sodyum niyobat tabanlı seramiklerin üretimi sırasında kullanılan hammaddelerin uçucu oksit ve karbonat formları sinterleme sırasında yapıdan uzaklaşarak stokiometriyi değiştirebileceğinden KNNS-BNZW bileşimine daha iyi etkileri olabilecek bir sinterleme prosedürü gerekebilir.
- KNNS-BNW bileşimine daha farklı oranlarda eklenen ZnO miktarının veya daha farklı katkı maddelerinin mikroyapıda ve elektriksel özelliklerde meydana getireceği değişimler incelenebilir.
- Üretimi tamamlanan katkılı ve katkısız KNNS-BNW seramik numunelerinin diğer elektriksel özellikleri incelenebilir.

- Gözenek boşlukları kaçak akıma sebep vermiş olabileceğinden daha detaylı incelemeler yapılabilir.
- Kristal sistemi içerisinde bulunan fazlar ve faz birlikteliklerinin yapıda kararsızlık oluşturup oluşturmadığı ve bu fazların yönlendirilebilir olup olmadığı daha detaylı araştırılabilir.
- Daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda kristal fazların nasıl bir davranış sergileyeceği daha detaylı incelenebilir.





KAYNAKLAR

- [1] Mitofsky, A. M. (2018). Direct Energy Conversion. *Creative Commons Attribution*.
- [2] Kettani, M. (1970). Direct energy conversion.
- [3] Yıldırım, G. (2008). *(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Sisteminin Zno İlavesi İle Sinterlenmesi* (Doktora tezi) Anadolu Üniversitesi.
- [4] Zhang, J., Sun, X., Su, W., Yao, W., & Zhou, C. (2020). Superior piezoelectricity and rhombohedral-orthorhombic-tetragonal phase coexistence of (1-x)(K, Na)(Nb, Sb) O₃-x (Bi, Na) HfO₃ ceramics. *Scripta Materialia*, 176, 108-111.
- [5] Chi, M., Ma, W., Guo, J., Wu, J., Li, T., Wang, S., Zhang, P. (2019). Effect of NaCl on the microstructure and electrical properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics prepared by cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 986-993.
- [6] Narayana Rao, N. (2000). Elements of engineering electromagnetics. (No Title).
- [7] Şen, C. (2010). *Sodyum Potasyum Niobat Piezoseramiklerin Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretimi Ve Karakterizasyonu* (Doktora tezi) Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Kimura, T., (2006). Application of texture engineering to piezoelectric ceramics-A review. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 114 (1325), 15-25.
- [9] Marandian-Hagh, N. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics and transducers in potassium sodium niobate-solid solution system. *Ph. D. Thesis*.
- [10] Tani, T. (1998). Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure. *Journal of the Korean Physical Society*, 32(9), 1217.
- [11] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya T., Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(7013), 84-87.
- [12] Yang, W., Li, P., Wu, S., Li, F., Shen, B., & Zhai, J. (2019). A study on the relationship between grain size and electrical properties in (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics. *Advanced Electronic Materials*, 5(12), 1900570.
- [13] Nagata, H., Yoshida, M., Makiuchi, Y., & Takenaka, T. (2003). Large piezoelectric constant and high Curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate near the morphotropic phase boundary. *Japanese journal of applied physics*, 42(12R), 7401.

- [14] Takenaka, T., Sakata, K. O., & Toda, K. O. (1990). Piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃-based ceramics. *Ferroelectrics*, 106(1), 375-380.
- [15] Liu, W., & Ren, X. (2009). Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical review letters*, 103(25), 257602.
- [16] Li, J. F., Wang, K., Zhu, F. Y., Cheng, L. Q., & Yao, F. Z. (2013). (K, Na) NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3677-3696.
- [17] Wu, J., Xiao, D., & Zhu, J. (2015). Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries. *Chemical reviews*, 115(7), 2559-2595.
- [18] Cong, L., Huajing, W., Jianzhang, M., Baoyu, D., Xiao, W., Tengfei, L., ... & Xing, Y. (2020). Effect of dwell time on cold sintering assisted sintering based highly transparent 0.9 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.1 LiBiO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154249.
- [19] Rödel, J., Jo, W., Seifert, K. T., Anton, E. M., Granzow, T., & Damjanovic, D. (2009). Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6), 1153-1177.
- [20] Shi, C., Ma, J., Wu, J., Chen, K., & Wu, B. (2020). (Bi_{0.5}Na_{0.5}) ZrO₃ modified KNN-based ceramics: Enhanced electrical properties and temperature insensitivity. *Ceramics International*, 46(3), 2798-2804.
- [21] ALKOY, E. M. (2014). Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Yapı-Özellik İlişkileri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 79-84.
- [22] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- [23] Ashcroft, N. W. (1976). NW; Mermin, ND. *Solid state physics, Fort Worth [etc.]*: Saunders College Publishing, Horcourt Brace College Publishers.
- [24] Von, H. A., & Arthur, R. (1954). *Dielectrics and waves*.
- [25] <http://www.mindat.org>. Erişim tarihi: 6-1-22.
- [26] Midilli, T. (2020). *Kurşun içermeyen BNBT6 piezoelektrik seramiklerin elektriksel özellikleri üzerine Fe₂O₃, Nb₂O₅ ve Ta₂O₅ ilavelerinin etkisinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi) Sakarya Üniversitesi.
- [27] Callister, W. D. (2010). Wiley: Materials Science and Engineering: An Introduction, -William D. Callister, David G. Rethwisch.
- [28] Oğuz, N. (2022). Tek kristal perovskit yapılı sr_{0.3}ti_{0.7}o₃ içeren bnt esaslı seramik kompozit üretimi ve özelliklerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi) Sakarya Üniversitesi.
- [29] Carter C.B. and Norton M.G. “Ceramic Materials- Science and Engineering”, Springer, 2007.
- [30] <http://malzemebilimi.net/seramikler.html> Erişim Tarihi: 01.08.2022.
- [31] Hollenstein, E. (2007). *Preparation and properties of KNbO₃-based piezoelectric ceramics* (No. THESIS). EPFL.

- [32] Cui, R., Tang, K., Zhu, D., Yue, C., & Yang, L. (2020). Sm³⁺-doped KNNS ferroelectric ceramics with enhanced photoluminescence by polarization-field-modulation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 480-487.
- [33] Zhang, M. H., Wang, K., Du, Y. J., Dai, G., Sun, W., Li, G., ... & Li, J. F. (2017). High and temperature-insensitive piezoelectric strain in alkali niobate lead-free perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 139(10), 3889-3895.
- [34] Zhang, M. H., Wang, K., Zhou, J. S., Zhou, J. J., Chu, X., Lv, X., ... & Li, J. F. (2017). Thermally stable piezoelectric properties of (K, Na) NbO₃-based lead-free perovskite with rhombohedral-tetragonal coexisting phase. *Acta Materialia*, 122, 344-351.
- [35] Yao, W., Zhang, J., Zhou, C., Liu, D., & Su, W. (2020). Giant piezoelectricity, rhombohedral-orthorhombic-tetragonal phase coexistence and domain configurations of (K, Na)(Nb, Sb) O₃-BiFeO₃-(Bi, Na) ZrO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4), 1223-1231.
- [36] Lv, X., Wu, J., Xiao, D., Zhu, J., & Zhang, X. (2017). Electric field-induced phase transitions and composition-driven nanodomains in rhombohedral-tetragonal potassium-sodium niobate-based ceramics. *Acta Materialia*, 140, 79-86.
- [37] Lu, S., Xu, Z., Kwok, K. W., & Chan, H. L. (2014). Erratum: "Hot-stage transmission electron microscopy study of (Na, K) NbO₃ based lead-free piezoceramics" [Appl. Phys. Lett. 105, 042904 (2014)]. *Applied Physics Letters*, 105(11), 119901.
- [38] Zhang, J., Tian, X., Gao, Y., Yao, W., Qin, Y., & Su, W. (2015). Domain structure of poled (K_{0.50}Na_{0.50})_{1-x}Li_xNbO₃ ceramics with different stabilities. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(3), 990-995.
- [39] Zhou, C., Zhang, J., Yao, W., Wang, X., Liu, D., & Sun, X. (2018). Piezoelectric performance, phase transitions, and domain structure of 0.96 (K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.96}Sb_{0.04}) O₃-0.04 (Bi_{0.50}Na_{0.50}) ZrO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 124(16).
- [40] Gao, Y., Zhang, J. L., Zong, X. J., Wang, C. L., & Li, J. C. (2010). Extremely temperature-stable piezoelectric properties of orthorhombic phase in (K, Na) NbO₃-based ceramics. *Journal of Applied Physics*, 107(7).
- [41] Jaffe, B. C., & Cook, J. (1971). WR and Jaffe, H. 1971. Piezoelectric Ceramics.
- [42] Li, J., Wang, J., Wu, F., Ma, H., Ma, T., Tian, Y., Liu, D., Yang, B. (2022). Microstructure and electric properties of Bi₂O₃-doped (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃ lead-free ceramics. *Coatings*, 12(4), 526.
- [43] Egerton, L., Dillon, D. M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(9), 438-442
- [44] Zhang, S., Lee, H. J., Ma, C., & Tan, X. (2011). Sintering effect on microstructure and properties of (K, Na) NbO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3659-3665.

- [45] Birol, H., Damjanovic, D., & Setter, N. (2006). Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(6), 861-866.
- [46] Ahn, Z. S., & Schulze, W. A. (1987). Conventionally sintered (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ with barium additions. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(1), C-18.
- [47] Bomlai, P., Wichianrat, P., Muensit, S., & Milne, S. J. (2007). Effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(5), 1650-1655.
- [48] Wang, R., Xie, R., Sekiya, T., & Shimojo, Y. (2004). Fabrication and characterization of potassium–sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. *Materials research bulletin*, 39(11), 1709-1715.
- [49] Jiang, J., Chen, S., Zhao, C., Wu, X., Gao, M., Lin, T., Fang, C., Lin, C. (2022). Effects of Sb doping on electrical conductivity properties in fine-grain KNN-based ferroelectric ceramics. *Crystals*, 12(9), 1311.
- [50] Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G.E.B., Que, W.X., Zhang, T.S., Li, S., Kong, L. B. (2013). Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in solid state chemistry*, 41(1-2), 20-54.
- [51] Launey, M. E., Kruzic, J. J., Li, C., & Busch, R. (2007). Quantification of free volume differences in a Zr₄₄Ti₁₁Ni₁₀Cu₁₀Be₂₅ bulk amorphous alloy. *Applied Physics Letters*, 91(5).
- [52] Du, H., Zhou, W., Luo, F., Zhu, D., Qu, S., Li, Y., & Pei, Z. (2008). Design and electrical properties' investigation of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–BiMeO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 104(3).
- [53] Pang, X., Qiu, J., Zhu, K., & Du, J. (2012). Effect of ZnO on the microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 1083-1086.
- [54] Li, J. F., Wang, K., Zhang, B. P., & Zhang, L. M. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 706-709.
- [55] Lv, X., Wu, J., Zhu, J., Xiao, D., & Zhang, X. (2018). A new method to improve the electrical properties of KNN-based ceramics: tailoring phase fraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(1), 85-94.
- [56] Chen, F., Li, Y. H., Gao, G. Y., Yao, F. Z., Wang, K., Li, J. F., ... & Wu, W. (2015). Intergranular stress induced phase transition in CaZrO₃ modified KNN-based lead-free piezoelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(4), 1372-1376.
- [57] Liu, Z., Zhang, A., Lu, J., Xie, B., Liang, B., Mao, Y., & Fan, H. (2020). Balanced development of dielectric permittivity, loss tangent, and temperature stability in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based ceramic capacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 152798.

- [58] Qin, Y., Zhang, J., Gao, Y., Tan, Y., & Wang, C. (2013). Study of domain structure of poled (K, Na) NbO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 113(20).
- [59] Zhang, J., Hao, W., Gao, Y., Qin, Y., Tan, Y., & Wang, C. (2012). Large decrease of characteristic frequency of dielectric relaxation associated with domain-wall motion in Sb⁵⁺-modified (K, Na) NbO₃-based ceramics. *Applied Physics Letters*, 101(25).
- [60] Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M., Qi, P., Ming, B., Zheng, L., Zhang S., Shrout, T. R. (2006). Perovskite (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O₃ lead-free piezoceramics. *Applied physics letters*, 88(21).
- [61] Du, H., Tang, F., Liu, D., Zhu, D., Zhou, W., & Qu, S. (2007). The microstructure and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃–LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 136(2-3), 165-169.
- [62] Guo, Y., Kakimoto, K. I., & Ohsato, H. (2004). Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃–LiNbO₃ ceramics. *Applied physics letters*, 85(18), 4121-4123.
- [63] Guo Y., Kakimoto K. and Ohsato, H., 2005. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, 59(2-3), 241–244.
- [64] Guo Y., Kakimoto K. and Ohsato H., 2004. Structure and Electrical Properties of Lead-Free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-BaTiO₃ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 43(9B), 6662–6666.
- [65] Du, H., Zhou, W., Luo, F., Zhu, D., Qu, S., Li, Y., & Pei, Z. (2008). High T_m lead-free relaxor ferroelectrics with broad temperature usage range: 0.04 BiScO₃–0.96 (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃. *Journal of Applied Physics*, 104(4).
- [66] Liu, Z., Fan, H., & Li, M. (2015). High temperature stable dielectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}Bi_{0.015}Nb_{0.99}Cu_{0.01}O₃ ceramics with core–shell microstructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(22), 5851-5858.
- [67] Kosec, M., & Kolar, D. (1975). On activated sintering and electrical properties of NaKNbO₃. *Materials Research Bulletin*, 10(5), 335-339.
- [68] Malic, B., Bernard, J., Holc, J., Jenko, D., & Kosec, M. (2005). Alkaline-earth doping in (K, Na) NbO₃ based piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2707-2711.
- [69] Li, E., Kakimoto, H., Wada, S., Tsurumi, T. (2007). Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(6), 1787-1791.
- [70] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K., Hirano, S. I. (2004). Sinterability and piezoelectric properties of (K, Na) NbO₃ ceramics with novel sintering aid. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(10R), 7159.
- [71] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K., & Hirano, S. I. (2005). Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid. *Japanese journal of applied physics*, 44(1R), 258.

- [72] Matsubara, M., Kikuta, K., & Hirano, S. (2005). Piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 97(11).
- [73] Park, S. H., Ahn, C. W., Nahm, S., & Song, J. S. (2004). Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Japanese journal of applied physics*, 43(8B), L1072.
- [74] Zuo, R., Rödel, J., Chen, R., & Li, L. (2006). Sintering and electrical properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 2010-2015.
- [75] Rödel, J., Webber, K. G., Dittmer, R., Jo, W., Kimura, M., & Damjanovic, D. (2015). Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(6), 1659-1681.
- [76] Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. *Sensors*, 10(3), 1935-1954.
- [77] Bantignies, C., Filoux, E., Mauchamp, P., Dufait, R., Thi, M. P., Rouffaud, R., Rouffaud, R., Gregoire, J.M. & Levassort, F. (2013, July). Lead-free high-frequency linear-array transducer (30 MHz) for in vivo skin imaging. In *2013 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)* (pp. 785-788). IEEE.
- [78] Jordan, E. C. (1968). Electromagnetic waves and radiating systems. (No Title).
- [79] Wanders, J. W. (1991). Piezoelectric Ceramics. *Philips components*, 73-74.
- [80] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818.
- [81] Nagata, H., Chikushi, N., & Takenaka, T. (1999). Ferroelectric properties of bismuth layer-structured compound $\text{Sr}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$). *Japanese journal of applied physics*, 38(9S), 5497.
- [82] Suzuki, M., Nagata, H., Ohara, J., Funakubo, H., & Takenaka, T. (2003). $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{TiTaO}_9$ (M= La or Nd) ceramics with high mechanical quality factor Q_m . *Japanese journal of applied physics*, 42(9S), 6090.
- [83] Smolensky, G. A., Agranovskaya, A. I., & Isupov, V. A. (1959). New ferroelectrics of complex compound. *Sov. Phys. Solid State*, 1, 149-150.
- [84] Goldman, R. (1962). Ultrasonic technology: Reinhold Publ. Co., New York.
- [85] https://en.honda-el.co.jp/product/ceramics/lineup/piezoelectric_ceramics/piezoceramics Erişim tarihi: 01-12-2023.
- [86] Anton, S. R., & Sodano, H. A. (2007). A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). *Smart materials and Structures*, 16(3), R1.
- [87] Saleh, B. (1991). Beam optics. *Fundamentals of photonics*, 80-107.
- [88] Mitchell, B. S. (2004). *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. John Wiley & Sons.
- [89] Ahmadipour, M., Ain, M. F., & Ahmad, Z. A. (2016). A short review on copper calcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensing application. *Nano-Micro Letters*, 8, 291-311.

- [90] Pan, M. J., & Randall, C. A. (2010). A brief introduction to ceramic capacitors. *IEEE electrical insulation magazine*, 26(3), 44-50.
- [91] Ren, P., He, J., Yan, F., & Wang, X. (2019). Temperature-stable dielectric and energy storage properties of $(1-x)(0.94 \text{ BiO} \cdot 5\text{NaO} \cdot 5\text{TiO}_3\text{-}0.09 \text{ BiAlO}_3)\text{-}x\text{SrTiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151676.
- [92] Bell, A. J. (2008). Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering. *Journal of the european ceramic society*, 28(7), 1307-1317.
- [93] Wang, Y., Jie, W., Yang, C., Wei, X., & Hao, J. (2019). Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications. *Advanced Functional Materials*, 29(27), 1808118.
- [94] Hirose, S., Usui, T., Crossley, S., Nair, B., Ando, A., Moya, X., & Mathur, N. D. (2016). Progress on electrocaloric multilayer ceramic capacitor development. *APL Materials*, 4(6).
- [95] Liu, Z., Zhang, A., Geng, X., Lu, J., Mao, Y., & Ouyang, S. (2019). A novel $\text{NaO} \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{NbO}_3\text{-La (ZnO} \cdot 5\text{TiO} \cdot 5) \text{O}_3$ ceramics with excellent dielectric properties at wide temperature range. *Ceramics International*, 45(14), 16842-16847.
- [96] Horowitz, P., Hill, W., & Robinson, I. (1989). *The art of electronics* (Vol. 2, p. 658). Cambridge: Cambridge university press.
- [97] Öksüz, K. E. (2018). *BaTiO₃ Esaslı Seramiklere Çeşitli Oksit İlavelerinin Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi* (Doktora tezi), Sakarya Üniversitesi.
- [98] Höfling, M., Steiner, S., Hoang, A. P., Seo, I. T., & Frömling, T. (2018). Optimizing the defect chemistry of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based materials: Paving the way for excellent high temperature capacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(17), 4769-4776.
- [99] Qiao, Y., Li, W., Zhao, Y., Zhang, Y., Cao, W., & Fei, W. (2018). Local order and oxygen ion conduction induced high-temperature colossal permittivity in lead-free $\text{BiO} \cdot 5\text{NaO} \cdot 5\text{TiO}_3$ -based systems. *ACS Applied Energy Materials*, 1(3), 956-962.
- [100] "Gate dielectric scaling-integrating alternative high k gate dielectrics." <https://people.eecs.berkeley.edu/~tking/high> Erişim tarihi: 6-1-22
- [101] Nishioka, Y. (1999). Ultrathin tantalum pent-oxide films for ulsi gate dielectrics. *MRS Online Proceedings Library*, 567, 361-369.
- [102] Naz, M. (2021). *4000 G/Mol Moleküler Ağırlığa Sahip Polietilen İnce Filmlerin Dielektriksel Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi).
- [103] Amin, A., Ahmed, E. H., Sabaa, M. W., Ayoub, M. M., & Battisha, I. K. (2013). Dielectric behavior of some vinyl polymers/montmorillonite nanocomposites on the way to apply them as semiconducting materials.
- [104] Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press.
- [105] Qin, M., Gao, F., Cizek, J., Yang, S., Fan, X., Zhao, L., Xu, J., Dong, G., Reece, M., Yan, H. (2019). Point defect structure of La-doped SrTiO_3 ceramics with colossal permittivity. *Acta Materialia*, 164, 76-89.

[106] <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyroelectricity> Erişim tarihi: 01.08.2023



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatma Hazal BABAÖZÜ

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
- Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2016 yılında Kırtek Döküm’de stajyer mühendis olarak çalıştı.
- 2018 yılında Toyota Boshoku Türkiye’de stajyer mühendis olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Babaözü F.H., Şen U., Şen Ş. (2023, 26-27 Nisan). [0,955(K_{0,52}Na_{0,48})(Nb_{0,96}Sb_{0,04})O₃ -0,045(Bi_{0,5}Na_{0,5})(Zn_{0,5}W_{0,5})O₃] KNN Seramiğinin Dielektrik Özellikleri Üzerine Çinko Katkısının Etkisi. 7. Uluslararası Ege İnovasyon ve Mühendislik Bilimleri Kongresi, İzmir, Türkiye.