

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR OKSİT VE LİTYUM OKSİT KATKILI
KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK POTASYUM
SODYUM NİYOBATIN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

AYŞE BERKSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

GEBZE

2011

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR OKSİT VE LİTYUM OKSİT KATKILI
KURŞUNUZ PİEZOELEKTRİK POTASYUM
SODYUM NİYOBATIN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYŞE BERKSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI

Yrd. Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

Doç. Dr. Sedat ALKOY

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/01/2011 tarih ve .../... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan AYŞE BERKSOY'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANLARI) : Yrd. Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

Doç. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Burç MISIRLIOĞLU

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: BAKIR OKSİT VE LİTYUM OKSİT KATKILI KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK POTASYUM SODYUM NİYOBATIN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI : AYŞE BERKSOY

Kurşun esaslı piezoelektrik seramikler mükemmel piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle algılayıcı, eyleyici ve dönüştürücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kurşun esaslı seramikler elektrik alan ile indüklenen gerinimlerinin yüksek olması nedeniyle elektromekaniksel eyleyici uygulamaları için önemlidir. Ancak, kurşun esaslı seramikler çevresel problemlere neden olur ve insan sağlığını tehdit eder. Günümüzde artan çevresel farkındalık nedeniyle kurşunsuz piezoelektrik seramikler yoğun olarak araştırılmaktadır. Kurşunsuz piezoelektrik malzemeler arasında potasyum sodyum niyobat (KNN) PZT ile kıyaslanabilir piezoelektrik özellikleri, yüksek Curie sıcaklığı, yüksek elektromekaniksel bağlaşma katsayıları nedeniyle en iyi adaylardan biridir. Bu çalışmada, katkısız KNN, % 0,5 mol CuO, % 1,0 mol CuO, % 7 Li katkılı KNN (KL) ve $(K_{0,465}, Na_{0,465})NbO_3 + \% 1,0$ mol CuO (KLC) seramikler geleneksel sinterleme yöntemi ile hazırlandı. Katkısız KNN, % 0,5 mol, % 1,0 mol CuO katkılı örnekler sırasıyla 1100°C, 1090°C, 1070°C'de 4 saat sinterlendi. KL seramikler ise 1070°C'de 4 saat, 1090°C'de 1 saat ve KLC seramikler 1070°C'de 4 saat sinterlendi. Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO, % 1,0 mol CuO ve 1090°C'de 1 saat sinterlenen örneklerin faz analizleri örneklerin ortorombik perovskit yapıda saf olarak elde edildiğine işaret etmektedir. Ancak, 1070°C'de 4 saat sinterlenen KL ve KLC örnekler perovskit yapıda payroklor faz içerir. CuO katkısı ile Curie sıcaklığı azalmasına rağmen, Li katkılı örneklerde Curie sıcaklığı artmıştır. Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkılı ve KL örnekleri tek bir ferroelektrik P-E histerisis eğrilerine sahiptir. % 1,0 mol CuO katkılı KNN ve KLC örneklerin histerisis eğrileri ise antiferroelektrik benzeri çift histerisis davranışı göstermiştir. % 1,0 mol CuO katkılı örnekte geri kazanılabilir gerinim yaklaşık % 0,11'dir. KL örneklerinde ise, 50 kV/cm elektrik alanda % 0,10'a ulaşmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL PROPERTIES OF COPPER OXIDE AND LITHIUM OXIDE DOPED POTASSIUM SODIUM NIOBATE LEAD-FREE PIEZOELECTRIC

AUTHOR : AYŞE BERKSOY

Lead-based piezoelectric ceramics are widely used in sensors, actuators and transducers due to their excellent piezoelectric and ferroelectric properties. Moreover, owing to their high electric field induced strain, lead-based materials are also important for electromechanical actuator applications. However, lead based-ceramics have caused environmental problems and threatened human health. Thus, lead-free piezoelectric ceramics are being investigated intensely due to the increasing environmental awareness. Among various lead free piezoelectric materials, ceramics based on potassium sodium niobate (KNN) are one of the best candidates because of their high piezoelectric properties comparable to PZT, high Curie temperature ($\sim 420^{\circ}\text{C}$) and large electromechanical coupling coefficients. In this study, pure KNN, 0.5 % and 1.0 % CuO added KNN, 7 % Li doped KNN (KL) and $(\text{K}_{0.465}\text{Na}_{0.465})\text{NbO}_3+1.0$ mole % CuO (KLC) were prepared through conventional sintering methods. Pure KNN, 0.5 mole and 1.0 mole % CuO-added samples were sintered at 1100°C , 1090°C and 1070°C for 4 h, respectively. On the other hand 7% Li modified samples were sintered at 1070°C for 4 h and 1090°C for 1 h. Phase analysis indicated that pure orthorhombic perovskite phase was obtained in the pure KNN, 0.5 mole %, 1.0 mole % CuO-added samples. However, samples sintered at 1070°C for 4 h showed pyrochlore phase in addition to the perovskite structure. Although Curie temperature was decreased with CuO addition, it was increased in the case of Li doped samples. Pure, 0.5 mole % CuO and KL samples exhibit single ferroelectric P-E curves, whereas in the 1.0 mole % CuO added and KLC samples an antiferroelectric-like double hysteresis loop was observed. A fully recoverable electrostrain of approximately 0.11 % was obtained in 1.0 mole CuO- added sample, whereas the strain levels approached 0.10% at 50 kV/cm electric field in the case of Li modified sample.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışması süresince akademik bilgi ve birikimlerini her zaman benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen, akademik hayatlarını ve hayata bakış açılarını her zaman kendime örnek aldığım çok saygı değer danışmanlarım Yrd. Doç. Dr. Ebru Menşur Alkoy ve Doç. Dr. Sedat Alkoy' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimim süresince gerek teorik ve gerek pratik bilgiler kazanmamı sağlayarak öğrenim hayatımda önemli katkıları olan Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektronik Malzemeler Laboratuvarı hocalarına teşekkür ederim.

Arkadaşlarım A.Serkan Tekdaş, Erdem Akça, Sinan Dusun, Burcu Gencer, Mehmet Konyar, M. Yunus Kaya, Yaşar Saydam, Derya Akalp, Sezgin Cengiz, Mehmet Dinçer, Dilek Teker, Ufuk Kibar, Salih Durdu ve S. Levent Aktuğ ve değerli büyüklerim Ali Özer ve Cem Göl ile deneyler sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Adem Şen'e ve Ahmet Nazım'a en içten teşekkürler.

Ve son olarak ise hayatım boyunca her zaman yanımda olan, destekleyen ve bana güç veren sevgili annem ve babam Fatma-Mehmet Avni Berksoy'a, sevgili kardeşlerim Nesrin Öder ve Aylın Saruhan'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız...

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bakış	1
1.2. Dielektriklerin Genel Özellikleri	3
1.2.2. Polarizasyon Mekanizmaları	8
1.2.3. Polarizasyon İle Frekans Arasındaki İlişki	10
1.3. Piezoelektrik Özellik	11
1.3.1. Perovskit Yapı	15
1.3.2. Piezoelektrik Parametreler	17
1.4. Ferroelektrik Özellik	20
1.4.1. Kristal Simetrisi	21
1.4.2. Ferroelektrik Domainler ve Histeresis Eğrileri	22
1.4.3. Faz Dönüşümleri ve Curie Sıcaklığı Etkisi	24
1.5. Kurşun Esaslı ve Kurşunsuz Seramikler ve Özellikleri	26
1.5.1. Ferroelektrik Kurşun Esaslı Katı Çözelti Sistemi: Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT)	26
1.5.2. Ağır Metaller İle İlgili Yasal Düzenlemeler	29
1.5.3. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler ve Özellikleri	30
1.5.4. Potasyum Sodyum Niyobat ve İlişkili Malzemeler	33

1.5.5. Kurşun İçermeyen $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ Katı Eriyik (Çözelti) Sistemi ve Özellikleri	34
1.5.6. KNN Üretiminde Meydana Gelen Zorluklar	36
2. ÇALIŞMANIN AMACI	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	41
3.1.1. Tozların Sentezlenmesi	41
3.2.2. Tozların Üretim Yöntemi	42
3.2.3. Seramiklerin Şekillendirilerek Pelet Haline Getirilmesi	43
3.2.4. Sinterleme Yöntemi ve Sinterleme Sıcaklıkları	43
3.2.5. Sinterleme Sonrası Yüzey İşlemleri ve Elektrotlama İşlemi	44
3.2.6. Mikroyapı Analizleri	44
3.2.7. Faz Oluşumunun İncelenmesi	45
3.2.8. Deneysel ve Teorik Yoğunlukların Belirlenmesi	45
3.3. Elektriksel Karakterizasyon Aşamaları	46
3.3.1. Dielektrik Sabiti Ölçümleri	46
3.3.2. Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Döngüsü Ölçümleri	46
3.3.3. Gerinim-Elektrik Alan (x-E) Ölçümleri	46
3.3.4. Kutuplama	46
3.3.5. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümü	47
3.3.6. Mekanik Kalite Faktörü (Q_m) Ölçümü	47
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	48
4.1. Sentezlenen Tozların Karakterizasyonu	48
4.1.1. KNN Tozunun Faz Oluşumunun İncelenmesi	48
4.1.2. KL Tozunun Faz Oluşumunun İncelenmesi	49
4.1.3. Tozların Parçacık Boyutu Ölçümleri	49
4.2. Seramiklerin Faz Oluşumunun İncelenmesi	50
4.2.1. Katkısız KNN ve CuO Katkılı Seramiklerin Faz Oluşumu	50
4.2.2. KL ve KLC Seramiklerin Faz Oluşumu	51

4.3. Sinterlenen Seramiklerin Mikroyapı Analizleri	52
4.4. P-E Histerisis Döngüleri	55
4.4.1 Katkısız ve CuO Katkılı Seramiklerin P-E Histerisis Döngüleri	56
4.4.2. KL ve KLC Seramiklerin P-E Histerisis Döngüleri	60
4.5. Elektromekaniksel ve Dielektrik Ölçümler	62
4.5.1. Bipolar Gerinim-Elektrik Alan (x-E) Ölçümleri	63
4.5.2 Unipolar Gerinim-Elektrik Alan (x-E) Ölçümleri	66
4.5.3 Unipolar Gerinim Eğrilerinden Yararlanarak % Histerisis	70
4.5.4 Elektrostif Kat Sayılarının Belirlenmesi	71
4.5.5 Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümler	73
4.5.6 Mekanik Kalite Faktörü Ölçümleri ve Kutuplama Sonrası Dielektrik Ölçümler	78
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	81
5.1. Genel Sonuçlar	81
5.2 Öneriler	83
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	93

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°C	Derece Santigrat
θ	Theta
F/m	Farad/Metre
C	Kapasitans
C_0	Boş bir paralel plaka kapasitörün kapasitansı
C_f	1 kHz'deki Kapasitans
χ_e	Duygunluk
P	Polarizasyon
D	Dielektrik Yerdeğiştirme
°	Derece
°C/dk	Derece Santigrat/Dakika
μm	Mikrometre
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Mikrocolumb/Santimetrekare
F	Kuvvet
K	Dielektrik Sabiti
ϵ_0	Vakumun Geçirgenliği ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m)
ϵ_r	Bağlı Geçirgenlik (F/m)
Q_T	Kapasitörün Yüzeyinde Biriken Toplam Yük
σ	Yüzey Yük Yoğunluğu
σ_t	Kapasitörün Toplam Yük Yoğunluğu
σ_p	Polarizasyon Yük Yoğunluğu
E	Elektrik Alan
BT	BaTiO ₃
PZT	Pb(Zr,TiO ₃)
TB	Tungsten Bronz
BL	Tabakalı Bizmut
P	Perovskit
KNN2	KNaNb ₂ O ₆
BiT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
SBiTT	Sr _{0,3} Bi _{3,7} Ti _{2,7} Ta _{0,3} O ₁₂

LT	LiTaO ₃ (Tek Kristal)
KNN-LT	K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ -LiTaO ₃
NN	NaNbO ₃
KN	KNbO ₃
KNN	(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃
KL	(K _{0,465} ,Na _{0,465} ,Li _{0,07})NbO ₃
KLC	(K _{0,465} ,Na _{0,465} ,Li _{0,07})NbO ₃ +1,0 mol CuO
g	Gram
d ₃₃	Piezoelektrik Yük Katsayısı (pC/N)
pC/N	Piko Coulomb/Newton
k _p	Elektromekanik Düzlemsel Bağlaşma Katsayısı
d ₃₃ [*]	Ters piezoelektrik Katsayı (pm/V)
pm/V	Pikocoulomb/Volt
Hz	Hertz
kHz	Kilohertz
x _{ij}	Gerinim
Q _{ijkl}	Elektrostriktif Katsayı
M _{ijkl}	Elektrostriktif Katsayı
K	Dielektrik sabiti (F/m)
kV/cm	Kilovolt/Santimetre
X	Gerilme
t	Tolerans Faktörü
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
T _c	Curie Sıcaklığı
d _{ij}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı
f _r	Rezonans Frekansı (Hz)
f _a	Anti-rezonans Frekansı (Hz)
k _{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
E _i	İçsel Elektrik Alan
Q _m	Mekanik Kalite Faktörü
R ₁	Rezonanstaki İmpedans
P _r	Kalıntı Polarizasyon
P _s	Kendiliğinden Polarizasyon

P_{mak}	Maksimum Polarizasyon
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan (Coercive Field)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. 1987 yılı verileriyle elektronik seramiklerin dünya pazarı dağılımı	2
1.2. Elektrik alan altında dipoller	4
1.3. Polarize malzemeyi oluşturan temel dipolar prizma	4
1.4. (a) Plakalar arasında boşluk (vakum) bulunduğu (b) plakaların arasında dielektrik malzeme bulunduğu paralel levha kapasitör	5
1.5. Çeşitli Polarizasyon Mekanizmaları	9
1.6. Kompleks katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizmasının dielektrik spektrumu	11
1.7. (a) Direk, (b) ters piezoelektrik etkilerin boylamsal temsili gösterimi	12
1.8. Mekanik gerinimin elektrik alana bağlı değişiminin (a) elektrostriktiflik, (b) ideal piezoelektriklik, (c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektrik piezoelektriklik için temsili gösterimi	15
1.9. ABO_3 perovskit yapı. Bu kristal yapıdaki ferroelektrik $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ ve $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ gibi önemli örneklerin portatipi	16
1.10. Piezoelektrik seramik için eksen notasyonu	17
1.11. Empedasin frekans döngüsünün fonksiyonu olarak gösterimi	19
1.12. Tetragonal perovskit ferroelektriklerde (a) 180° ve (b) 90° ferroelektrik domainlerin ve domain duvarı bölgelerinin gösterimi	23
1.13. Ferroelektrik (P-E) histerisis döngüsü	24

- 1.14.** (1)BaTiO₃'da kübik-tetragonal bozunmaya göre iyonların yerdeğiştirmesi,(2) BaTiO₃'deki simetri değişimi ve kendiliğinden polarizasyon için oriyantasyon yönü (a) kübik (m3m), (b) tetragonal, (c) ortorombik (mm2) ve (d) rombohedral (3m),(a) >132°C, (b) 5°C < T < 132°C, (c) -90°C < T < 5°C, (d) T < -90° 26
- 1.15.** PZT faz diyagramı 28
- 1.16.** Toplam 102 patent ve yayından çeşitli kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin istatistikleri 32
- 1.17.** KNbO₃-NaNbO₃ ikili faz diyagramı 35
- 1.18.** a_o, b_o, c_o ortorombik koordinatlı KNN kafes yapısı ve psödo-kübik göstergeleri. ABO₃ perovskit tipi KNN alt hücreleri a_m, b_m, c_m ortorombik simetriye sahiptir 36
- 3.1.** (a) Toz sentezi, (b) numune üretimi ve elektriksel karakterizasyon aşamalarının akış şemaları 42
- 4.1.** 900°C'de 4 saat kalsine edilen saf (K_{0,5},Na_{0,5})NbO₃ (KNN) tozunun X-ışını kırınım deseni 48
- 4.2.** 900°C'de 4 saat kalsine edilen KL tozunun X-ışını kırınım deseni. (*) Payroklor fazı ifade etmektedir 49
- 4.3.** Katkısız KNN ve KL tozlarına ait parçacık boyutu ölçümlerinin karşılaştırılmalı gösterimi 50
- 4.4.** (a) 1100°C' de 4 saat sinterlenen KNN, (b)1090°C'de 4 saat sinterlenen %0,5 mol CuO katkılı KNN (c) 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait X-ışını kırınım desenleri 51
- 4.5.** (a) 1090°C' de 1 saat sinterlenen KL , (b) 1070°C'de 4 saat sinterlenen KL ve (c) 1070°C'de 4 saat sinterlenen seramiklere ait X-ışını kırınım desenleri ve 2θ~44.4°-46.5° civarındaki tetragonal pik ayrışmaları, (✱, ✧) payroklor faz 52

- 4.6.** (a) 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN, (b)1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN ve (c) 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait mikroyapı analizleri 54
- 4.7.** (a) 1090°C' de 1 saat sinterlenen KL, (b) 1070°C' de 4 saat sinterlenen KL (c) 1070°C' de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait mikroyapı analizleri 55
- 4.8.** 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN seramiğın 30 kV/cm elektrik alanda P-E histerisis döngüsü 56
- 4.9.** 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen %1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 300 ms histerisis periyodunda kutuplama öncesi ölçülen P-E döngüleri 58
- 4.10.** 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin histerisis döngülerinin azalan frekansa bağılı olarak değişimi 60
- 4.11.** 1070°C'de 4 saat sinterlenen KL ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin 100 ms histerisis periyodunda P-E döngüleri 61
- 4.12.** 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin artan elektrik alan ile P-E döngülerinin değişimi 62
- 4.13.** Katkısız KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak bipolar % gerinim eğrileri 63
- 4.14.** 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak bipolar % gerinim eğrileri 64
- 4.15.** 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak bipolar % gerinim eğrileri 65
- 4.16.** 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL seramiğın artan elektrik alana bağılı olarak bipolar % gerinim eğrileri 66
- 4.17.** Katkısız KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak unipolar % gerinim eğrileri 67

- 4.18.** % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak unipolar % gerinim eğrileri 68
- 4.19.** 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağılı olarak unipolar % gerinim eğrileri 69
- 4.20.** 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL seramiğın elektrik alan artışına bağılı olarak unipolar % gerinim eğrileri 70
- 4.21.** Unipolar gerinim eğrisi ile % histerisis ($\Delta x / x_{\max}$) hesabı 71
- 4.22.** (a) KL ve (b) % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin $x - E^2$ arasındaki ilişki 72
- 4.23.** % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 50 kV/cm elektrik alandaki bipolar gerinim ölçümleri için Q-P² grafiğı 73
- 4.24.** 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN, 1090°C'de 4 saat sinterlenen %0,5 CuO mol ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen %1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait 100 kHz frekans değıerinde sıcaklığıba bağılı dielektrik sabitleri (K) ve faz dönüşüm piklerinin ayrıntılı gösterimleri 75
- 4.25.** 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN ve 1090°C'de 4 saat sinterlenen %0,5 CuO mol katkılı, 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığıba bağılı olarak % dielektrik kayıpları ($\tan \delta$) 76
- 4.26.** 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığıba bağılı dielektrik sabiti (K) değıişimi ve faz dönüşümünün ayrıntılı gösterimi 77
- 4.27.** 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığıba bağılı % dielektrik kayıpları ($\tan \delta$) 78

4.28. (a) Katkısız KNN seramiklerin, (b) % 0,5 mol CuO katkı, (c) % 1,0 mol CuO katkı KNN seramiklerin, (d) % 7 Li katkı KL seramiklerin 30-45 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonucu ölçülen admitans-frekans grafikleri

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Çeşitli kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin özellikleri	31
1.2. Modifiye edilen KNN ve PZT4'ün özelliklerinin kıyaslanması	33
3.1. Toz sentezinde kullanılan ham maddeler, ticari referansları ve özellikleri	41
4.1. CuO katkılı KNN seramiklerin 300 ms histerisis periyodunda $2P_r$, $2 E_c$ ve P_{mak} değerleri	59
4.2. Seramiklerin 100 kHz frekansta kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik sabiti (K), $\tan(\delta)$ ve d_{33} ölçümleri	80

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Seramik malzemeler, metal ve ametal (metal olmayan) elementlerin birbirine birinci derece iyonik ve/veya ortaklaşa bağ ile bağlanmasıyla oluşan inorganik malzemelerdir. Seramik malzemelerin özellikleri atomlar arası bağlarına göre değişir. Seramikler, güçlü atom bağları nedeniyle çok ağır atomlarda bile kimyasal olarak kararlıdır ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özellikleri, seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılar [Smith, 1996].

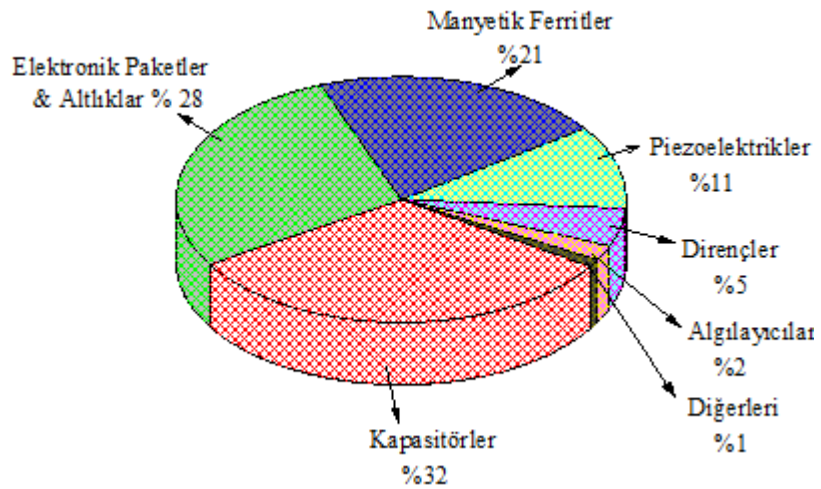
Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler, genellikle geleneksel seramik ve ileri seramik malzemeler olmak üzere iki grupta sınıflandırılır [Smith, 1996].

İleri seramikler "özel", "teknik" veya "mühendislik" seramikleri olarak da adlandırılır. Bu seramikler, üstün mekaniksel özellikler, korozyon/oksidasyon direnci veya elektriksel, optik ve/veya manyetik özellikler gösterir. Geleneksel kil esaslı seramikler, 25 000 yıldan daha fazla bir süredir kullanılırken, ileri seramikler genel olarak geçen 100 yıl içerisinde gelişmiştir. İleri seramikler, seramik endüstrisindeki en büyük ikinci sektördür [Carter and Norton, 2007].

- % 55 Cam
- % 17 İleri (Teknik) Seramikler
- %10 Mutfak Seramikleri
- % 9 Porselen Emaye
- % 7 Refrakterler
- % 2 Organik Kil

İleri seramik malzemeler; oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silikatlar ve cam seramikler, kompozit malzemeler-polimer matris (PMK), metal matris (MMK) ve karbon-karbon (KKK) malzemeleri içerir. En yaygın olarak kullanılanlar ise, alümina, zirkonya, silisyum karbür, silisyum nitrat, sialon, ferritler ve titanatlardır. Seramik uygulamaları yapısal seramikler, elektroseramikler, seramik kompozitler ve seramik kaplamalar olarak kategorize edilebilir [Liang et al., 2001]. İleri seramik sektörünün yarısından fazlasını elektriksel- elektronik seramikler ve seramik paketler (package) oluşturmaktadır [Carter and Norton, 2007].

Elektronik seramiklerin ise kendi içerisinde dağılımı incelendiğinde; yalıtkanların, devre altlıklarının ve entegre devre elemanlarının elektronik seramik pazarının önemli bir bölümünü oluşturduğu, bunları kapasitörler, manyetik ferritler ve piezoelektrik seramiklerin takip ettiği görülür. Dünyadaki elektronik seramik pazarının 1987 yılı verileri ile dağılımı Şekil 1.1' de görüldüğü gibidir [Speppard, 1989].



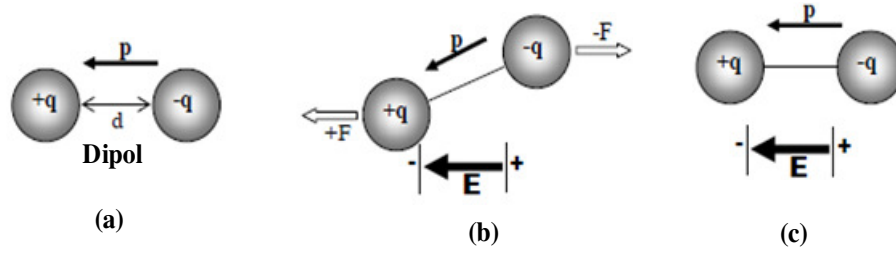
Şekil 1.1. 1987 yılı verileriyle elektronik seramiklerin dünya pazarı dağılımı [Speppard, 1989].

1.2. Dielektriklerin Genel Özellikleri

Dielektrikler, elektriği iletmeyen ve elektronik uygulamalarda kapasitif elemanlar ve yalıtkanlar olarak kritik öneme sahip olan malzemelerdir [Barsoum, 2003]. Ayrıca, dielektrik malzemelerin sadece yalıtkan değil aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine (K) sahip olması da gerekmektedir [Carter and Norton, 2007]. Dielektrik malzemeler, elektrik alan uygulandığında elektrik akımını iletmemelerine rağmen, elektrik alana karşı tepkisiz değildirler. Aynı zamanda, elektrik dipol yapısı sergileyen ya da elektriksel kutup çifti yapısı oluşturabilen malzemelerdir. Bu nedenle, dielektrik malzemeler moleküler veya atomik seviyede birbirinden ayrı elektriksel olarak pozitif ve negatif yüklenmiş halde bulunan elektrik kutup çifti sergileyebilirler [Richardson, 1992], [Moulson and Herbert, 2003].

Katılar arasında dielektrik özelliklerde büyük ölçüde farklılık olabilir ve bu özellikler sıcaklık, uygulanan alan frekansı, nem ve kristal yapı ve diğer dış etkenlerin bir fonksiyonudur. Ayrıca, bu tepki doğrusal veya doğrusal olmayabilir [Barsoum, 2003].

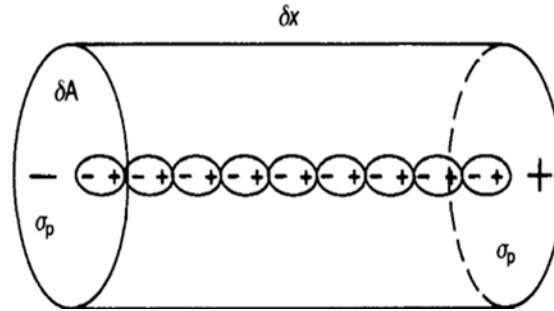
Dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında, sadece uzun mesafeli yük taşınımı söz konusu değildir. Aynı zamanda, sınırlı veya kısa mesafeli yeniden düzenlenme gibi dielektriklerin sahip olduğu dipol momenti ve kutuplanma söz konusudur. Elektriksel dipol, birbirine δx mesafede, iki eşit ancak zıt yüklü iki nokta yükten oluşmuştur. Dipol momenti Denklem 1.1 ile ifade edilir ve yönü Şekil 1.2' de gösterildiği gibi negatif yükten pozitif yüke doğrudur. Dipol hizalanma işlemi polarizasyon olarak adlandırılır [Moulson and Herbert, 2003]. Elektrik alan altında dipol momentinin davranışı Şekil 1.2(a), Şekil 1.2(b) ve Şekil 1.2(c)'deki gibidir. Elektrik alan altında $+F$ ve $-F$ kuvvetleri etki etmektedir.



Şekil 1.2. Elektrik alan altında dipoller

$$p = q \delta x \quad (1.1)$$

Polarize bir malzemenin temel dipolar prizmalardan oluştuğu varsayılır. Şekil 1.3' de gösterildiği gibi polarize malzemeni oluşturan temel dipolar prizmalar, yüzeyinde $+\sigma_p$ ve $-\sigma_p$ yük yoğunlukları taşır. Malzemenin birim hacmindeki dipol momentini polarizasyon P olarak tanımlanır ve bölgeden bölgeye değişebilir.



Şekil 1.3. Polarize malzemeni oluşturan temel dipolar prizma [Moulson and Herbert, 2003].

Şekil 1.3' de yer verilen vektörlerin büyüklükleri 1.2 denklemi ile ifade edilir.

$$\delta p = \sigma_p \delta A \delta x = \sigma_p \delta V \quad (1.2)$$

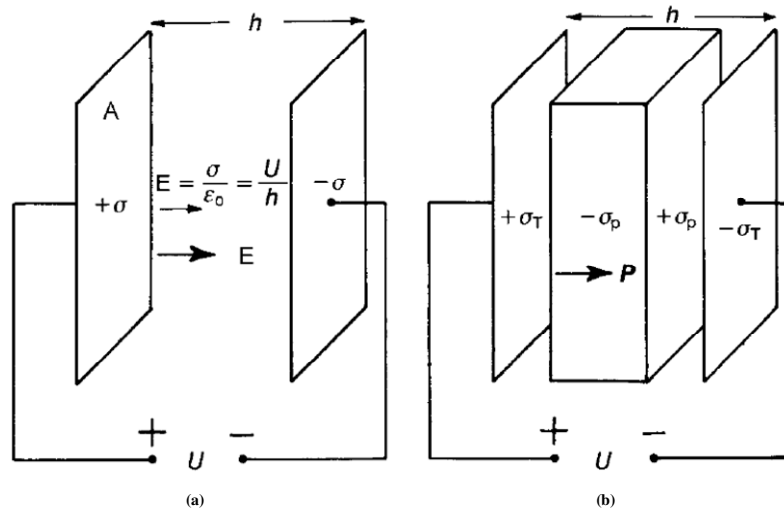
Yukarıda belirtilen 1.2 bağıntısının yeniden düzenlenmesiyle 1.3 bağıntısı elde edilebilir. Bu bağıntıda, P birim hacimdeki dipol momentidir ve polarizasyon olarak tanımlanır [Moulson and Herbert, 2003].

$$\frac{\delta P}{\delta V} = \sigma_p = P \quad (1.3)$$

1.2.1. Dielektrik Sabiti ile Polarizasyon Arasındaki İlişki

Dielektrik sabiti, malzemenin en önemli özelliklerinden biridir. Dielektrik sabiti (K), yalıtkan malzemelerin elektrik alana maruz bırakıldığında, elektrik yükü depolayabilme kabiliyeti olarak tanımlanabilir [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005]. Tahmin edileceği gibi dielektrik sabiti (K), polarizasyon (P) ile doğrudan ilişkilidir [Carter and Norton, 2007].

P ile K arasındaki ilişki, öncelikli olarak Şekil 1.4' deki gibi basit bir paralel plaka kapasitör ile ifade edilebilir [Carter and Norton, 2007]. Bunun nedeni ise, elektriksel polarizasyonun sonucu olan bazı dielektrik olguların Gauss yasaları kullanılarak açıklanmasıdır [Kao, 2004].



Şekil 1.4. (a) Plakalar arasında boşluk (vakum) bulunduğu durumda (b) plakaların arasında dielektrik malzeme bulunduğu durumda paralel levha kapasitör [Moulson and Herbert, 2003].

Gaus teoremine göre, birbirinden boşluk (vakum) ile ayrılan ve σ yüzey yük yoğunluğuna sahip iki paralel plaka üzerindeki (Şekil 1.4a) elektrik alan 1.4 bağıntısı ile belirtilir [Moulson and Herbert, 2003].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_o} \quad (1.4)$$

Skaler $\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m boşluğun dielektrik geçirgenliği olarak bilinir [Damjanovic, 1998]. Paralel plakaların arasında bir dielektrik malzeme yer alması durumunda (Şekil 1.4b) dielektrik malzeme yüzeylerinde oluşacak polarizasyon yük yoğunluğu σ_p ve kapasitörün toplam yük yoğunluğu σ_t 'dir. Bu durumda elektrik alanın etkin yük yoğunluğu azalarak, 1.5 bağıntısı kullanılarak ifade edilir.

$$E = \frac{\sigma_t - \sigma_p}{\epsilon_o} \quad (1.5)$$

Toplam yük yoğunluğu σ_t dielektrik yerdeğiştirme vektörünün D büyüklüğüne eşittir. Dolayısıyla D vektör büyüklüğü ve polarizasyon ifadeleri 1.5 denkleminde sırasıyla σ_t ve σ_p 'nin yerlerine yazılır.

$$E = \frac{D - P}{\epsilon_o} \quad (1.6)$$

1.6 denkleminin yeniden düzenlenmesiyle 1.7 denklemi elde edilir.

$$D = \epsilon_o E + P \quad (1.7)$$

Eğer kullanılan dielektrik doğrusal ise, bu durumda polarizasyon malzeme içindeki elektrik alan ile orantılıdır.

$$P = \chi_e \epsilon_o E \quad (1.8)$$

1.8 denklemi ile ifade edilen χ_e boyutsuz bir sabit olup elektriksel duyarlılık (susceptibility)'tur. Genel olarak, χ_e ikinci derece tensördür. Aksi takdirde, farz

edileceği gibi P ve E aynı doğrultu üzerinde olmadığı durumda, χ_e basit skalerdir. 1.7 ve 1.8 birlikte ifade edilerek 1.9 bağıntısı elde edilir.

$$D = \varepsilon_o E + \chi_e \varepsilon_o E = (1 + \chi_e) \varepsilon_o E \quad (1.9)$$

Daha önce $D = \sigma_t$ olduğu belirtilmişti. Toplam yoğunluk σ_t , 1.10 denlemindeki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{Q_T}{A} = (1 + \chi_e) \varepsilon_o \frac{U}{h} \quad (1.10)$$

Denklem 1.10'da belirtilen Q_T , kapasitörün yüzeyinde biriken toplam yükür. Böylece kapasitans C, Denklem 1.11'deki gibidir:

$$C = \frac{Q_T}{U} = (1 + \chi_e) \varepsilon_o \frac{A}{h} \quad (1.11)$$

Boşluğun (vakum) duyunluğuna sıfır olduğu için, arası boş bir paralel plaka kapasitörün kapasitansı (C_o), 1.12 denklemi ile ifade edilir.

$$C_o = \varepsilon_o \frac{A}{h} \quad (1.12)$$

Eğer plakaların arası χ_e duyunluğuna sahip bir dielektrik malzeme ile doldurulursa, kapasitans $(1 + \chi_e)$ faktörüyle artırılır. Bu durumda, bir dielektriğin geçirgenliği (permittivity) ε , Denklem 1.13 ile belirtilebilir.

$$\varepsilon = (1 + \chi_e) \varepsilon_o \quad (1.13)$$

Denklem 1.13 düzenlendiğinde, Denklem 1.14 elde edilir.

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1 + \chi_e = \varepsilon_r = K \quad (1.14)$$

Denklem 1.14'deki ϵ_r , bağıl geçirgenlik (dielektrik sabiti-K) olarak adlandırılır [Moulson and Herbert, 2003].

1.2.2. Polarizasyon Mekanizmaları

Dielektriklerde temel dört polarizasyon mekanizması söz konusudur. Bunlar:

Atomik (Elektronik) Polarizasyon: Elektrik alan uygulandığında atomdaki elektronların, atom çekirdeğine göre nispeten yerdeğiştirmesini içerir. Elektronlar çekirdekten elektrik alanın pozitif olduğu bölgeye doğru yoğunlaşır. Atom geçici uyarılmış dipol gibi davranır. Bütün malzemeler atom içerdiği için, bu etki bütün malzemelerde meydana gelir. Ancak, yerdeğişimi δ çok küçük olduğundan elektronik polarizasyon büyüklüğü oldukça küçüktür. Karakteristik yerdeğişimleri $\sim 1 \text{ \AA}$ 'dan $\mu \sim 1,6 \times 10^{-37} \text{ m.C}$ gibi bir değer verir [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003].

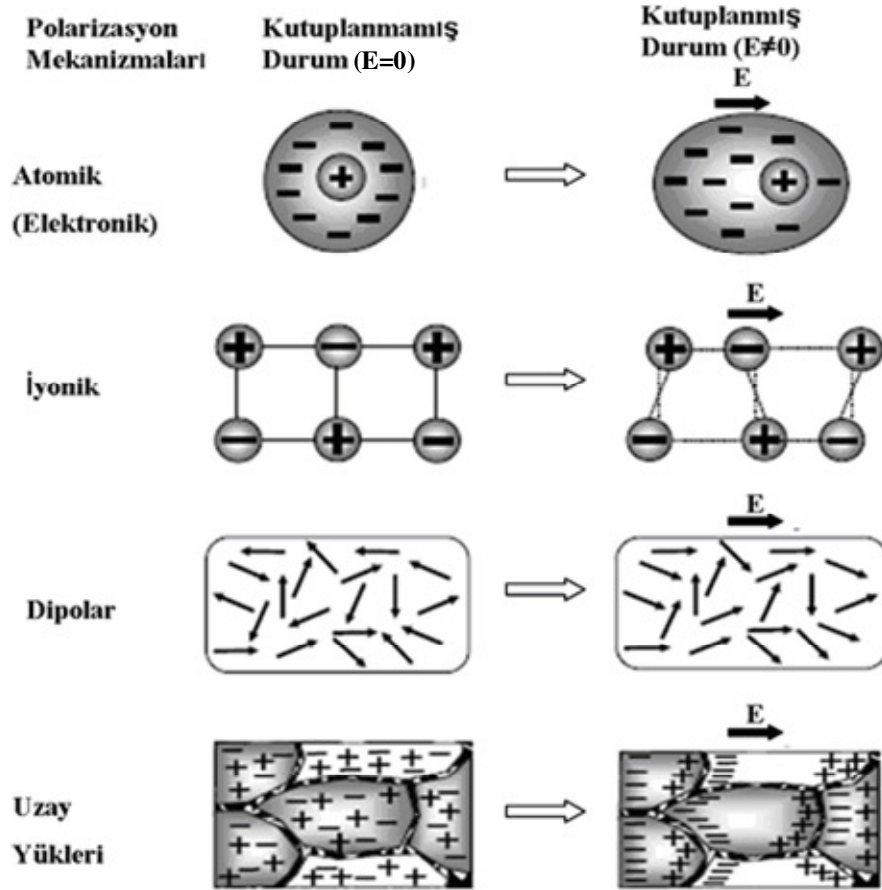
İyonik Polarizasyon: Bu mekanizma, iyonik bağ içeren MgO, Al₂O₃, NaCl gibi birçok seramiğe elektrik alan uygulanması ile meydana gelir. Birim hücre içerisindeki katyon ve anyonların oluşturduğu alt kafeslerin birbirlerine göre yer değiştirmesi sonucu dipol momenti açığa çıkar. Elektrik alan yönünde bir yönelme söz konusudur ve geçici olarak uyarılmış bu dipollerin oluşturduğu polarizasyon malzeme boyutlarında değişime neden olabilir. Ancak, dipol momenti genellikle küçüktür. Bu nedenle çok küçük bir yerdeğişimi meydana gelir ve genellikle iyon yerdeğişimleri yalnızca 10-100 \AA aralığındadır [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003].

Dipolar Polarizasyon: Bu mekanizma, su gibi dipolar moleküllerin geometrik şekli itibariyle bir kutup çifti içermesi ve elektrik alan ile yönelmesi sonucu meydana gelir. Kalıcı dipollerin çoğu kristal yapıya zarar vermeden yeniden yönlendirilemediği için, seramiklerde genellikle yaygın bir mekanizma değildir [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003].

Uzay Yüğü: Uzay yük polarizasyonu tane sınırı veya faz sınırı gibi mümkün bir engel ile karşılaşmıca kadar sınırlı yük taşınımı içerir. Ancak, malzemeye elektrik alan uygulandıında yüzeydeki yükler taşınır [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003].

Polarizasyon (P), bu mekanizmaların katkılarının toplamına eşittir [Carter and Norton, 2007].

$$P = P_{\text{elektronik}} + P_{\text{iyonik}} + P_{\text{dipolar}} + P_{\text{arayüzey}} \quad (1.15)$$

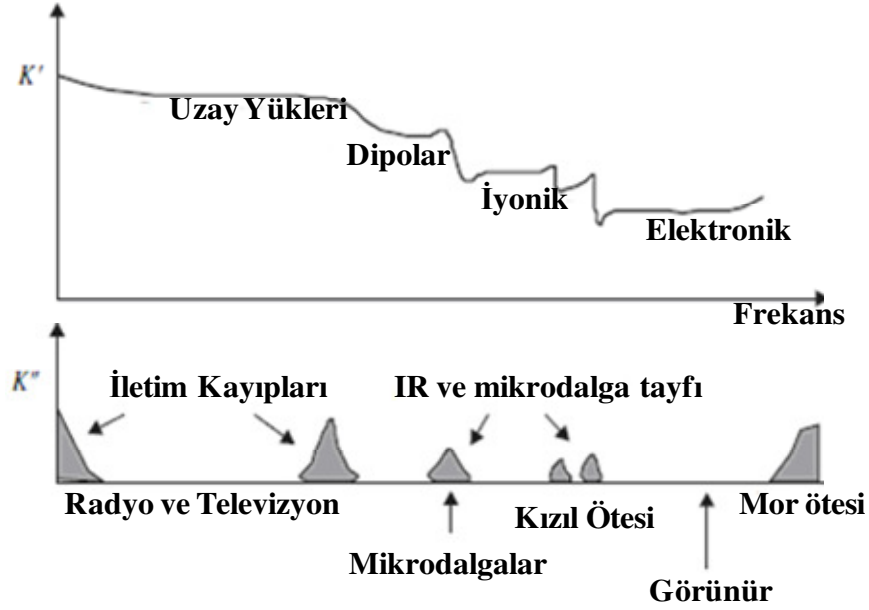


Şekil 1.5. Çeşitli Polarizasyon Mekanizmaları [Alkoy, 2007].

1.2.3. Polarizasyon İle Frekans Arasındaki İlişki

Dielektrik malzemeye alternatif elektrik alan uygulandığında, daha önce de ifade edildiği gibi dipoller uygulanan elektrik alan ile hizayı koruma eğilimindedir. Bu işlem için, sınırlı bir zaman gerekir ve her polarizasyon mekanizması için farklıdır. Dipoller gevşeme frekansında elektrik alan ile yeniden yönlenebileceklerdir. Bu frekanslarda dielektrik malzemeler kayıplıdır ve bu enerji kaybı ısı formundadır [Carter and Norton, 2007]. Dış alan frekansı verilen polarizasyon mekanizmasının gevşeme frekansı ile çakıştığında dielektrik kayıp maksimumdadır. Gevşeme frekasından yüksek frekanslarda dipoller artık uygulanan elektrik alan ile değişime ayak uyduramaz ve yardımcı polarizasyon mekanizması da donmuş olduğundan artık etkin bir biçimde katkıda bulunmayacaktır [Carter and Norton, 2007]. Dielektrik sabiti frekansın fonksiyonu olarak ölçüldüğünde çeşitli polarizasyon mekanizmalarına ayrılır. Her bir polarizasyon mekanizması sınırlayıcı karakteristik frekansa sahiptir [Newnham, 2005].

Elektronlar çok küçük kütlelere sahiptir ve böylece (Şekil 1.6) yüksek frekans alanlarından görünür (optik) alanlara kadar takip edebilirler [Newnham, 2005]. Yüksek frekanslarda etkindirler ve yalnızca çok yüksek frekanslarda ($\sim 10^{15}$) azalır [Barsoum, 2003]. İyonlar elektronlardan 20 kat daha ağırdır, ancak iyonik salınım kızıl ötesi (10^{12} , den 10^{13} ,e kadar) aralığa kadar takip etmeyi sürdürür [Newnham, 2005], [Barsoum, 2003]. Moleküller, özellikle sıvı ve katılardaki moleküller daha da ağırdır ve etraflarındaki moleküller tarafından şiddetle engelenirler [Newnham, 2005]. Uzay yük etkileri, çoğu kez kHz aralığında ve hatta daha da altındadır. Şekil 1.6' da dielektriğin içerdiği dört çeşit polarizasyonun karakteristik frekans spektrumu gösterilmiştir. Dielektrik sabiti, gerçek bileşeni K' ve sanal bileşeni K'' kompleks sayıları ile belirtilir [Newnham, 2005].



Şekil 1.6. Kompleks katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizmasının dielektrik spektrumu [Newnham, 2005].

1.3. Piezoelektrik Özellik

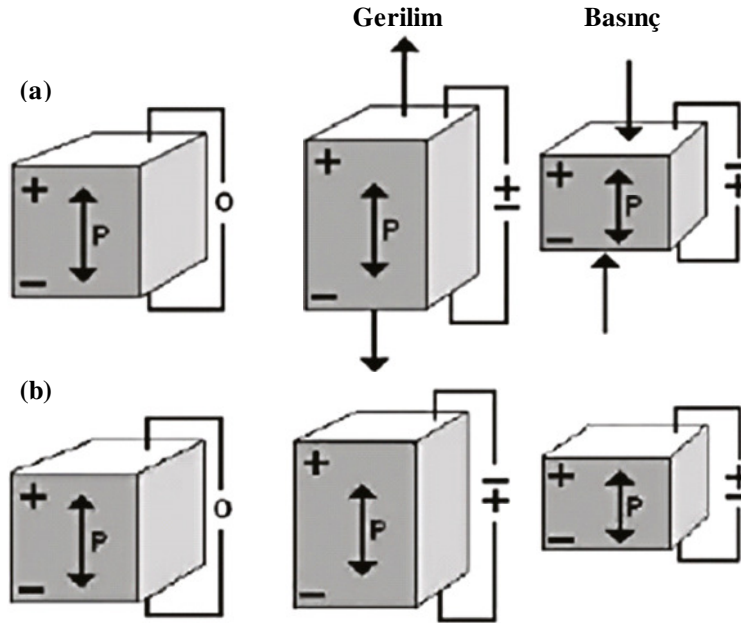
Piezoelektrik kelimesindeki "piezo" ön eki Yunancada mekanik kuvvet veya basıç anlamına gelen "piezein" kelimesinden gelmektedir [Kao,2004], [Newnham,2005].

Piezoelektrikler, uygulanan mekanik gerilim ile elektrik üretebilir veya uygulanan elektrik alan ile mekanik gerilim meydana getirebilir [Kao, 2004]. Bu tersinir davranış, ilk olarak 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie tarafından kuartz, çinko sülfür, turmalin, borasit, topaz, şeker ve Rochelle tuzu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) gibi belirli kristallerde keşfedilmiştir [Kao, 2004], [Richardson, 1992]. Bu kristallerin hepsinin ortak özelliği simetri merkezine sahip olmamalarıdır [Richardson, 1992]. 32 tek kristal sınıfından 11 tanesi simetri merkezine sahiptir ve kutupsuzdur. Diğer, 21 kristal sınıfı merkezi simetrik değildir ve bunların 20 tanesi piezoelektrik etki içerir [Moulson and Herbert, 2003]. Tek istisna olan 432 nokta grubu kübik sistemde kombine uygulanan simetri operasyonları nedeniyle piezoelektrik etki göstermemektedir [Mckinstry, 2008].

Piezeoelektrik malzemelerin ilginç bir özelliği elektrik alan uyguladığında malzeme boyutlarının (daralma veya genişleme) değişmesidir. Şekil 1.7(a)'daki gibi mekanik bir etki ile polarizasyon elde edilmesi düz piezeoelektrik etkidir, 1.12 denlemi ile ifade edilir. d_{ijk} üçüncü dereceden bir tensör olan piezeoelektrik katsayıdır ve birimi C/N'dir.

$$D_i = d_{ijk} X_{ik} \quad (1.12)$$

Ters piezeoelektrik etki ise, uygulanan elektrik alandan dolayı piezeoelektrik malzemenin harekete geçirilen gerinimi olarak tanımlanır (Şekil 1.7(b)) ve elektrostriktif etki ile birlikte 1.13 denklemleri ile ifade edilebilir. Gerinim ikinci derece ve elektrik alan ise birinci derece tensördür. Böylece, ters piezeoelektrik katsayı da üçüncü derece tensördür [Newnham, 2005]. Ters piezeoelektrik katsayı birimi m/V'dir [Damjanovic, 1998].



Şekil 1.7. (a) Direk, (b) ters piezeoelektrik etkilerin boylamsal temsili gösterimi [Kholkin et al., 2008].

Genel olarak, elektrik alan ile meydana gelen gerinimi tanımlamak için genel anlamda "elektrostriktif etki" kullanılır ve bu nedenle sıklıkla "ters piezeoelektrik etki" olarak adlandırılmaktadır. Ancak, katı hal teorisinde ters piezeoelektrik etki

"birincil elektromekaniksel bağlaşma etkisi" olarak tanımlanır ve gerinim elektrik alan ile orantılıdır. Elektrostriktif etki ise, "ikincil elektromekaniksel bağlaşma etkisi" olarak tanımlanır, 1.13 denkleminin ikinci kısmı ile belirtilir ve gerinim elektrik alanın karesi ile orantılıdır. Böylece, bu iki kavram kesin bir ifade ile birbirinden ayrılmaktadır [Uchino, 2000].

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k + M_{ijkl} E_k E_l \quad (i, j, k, l=1-3) \quad (1.13)$$

1.13 denklemindeki ilk terim olan d_{ijk} ters piezoelektrik katkısıdır. M_{ijkl} ise, dördüncü derece bir tensör bileşenidir, elektrostriktif katsayı olarak adlandırılır. 1.13 denkleminin daha küçük elektrik alanlar için geçerliken, 1.14 denkleminin daha temeldir ve bir çok eyleyici (actuator) uygulamalarında büyük elektrik alanları, enerji yoğunluğunu en üst düzeye çıkarmak için bu denklem kullanılır [Alkoy, 2010], [Zhang et al., 2009]. 1.14 denklemindeki elektrostriktion Q_{ijkl} , polarizasyonun karesi ile orantılıdır [Alkoy, 2010]. Piezoelektrik katsayı g_{ijk} üçüncü derece ve Q_{ijkl} ise dördüncü derece tensördür [Zhang et al., 2009].

$$x_{ij} = g_{ijk} P_k + Q_{ijkl} P_k P_l \quad (i, j, k, l=1-3) \quad (1.14)$$

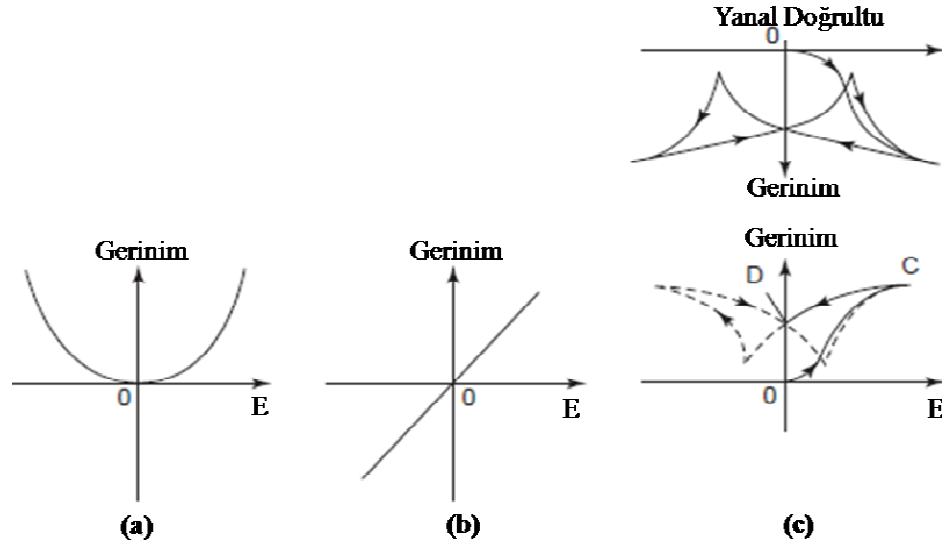
Eğer kayma gerinimi olmayan (non-shear strain) bileşenlerin gerinim katkısı elektrostriktion (electrostriction) ile dikkate alınır, 1.15 denkleminin ifade edilir [Zhang et al., 2009].

$$x_i = Q_{ij} P_j^2 \quad (i, j=1-6) \quad (1.15)$$

Piezoelektrik gerinim yalnızca yeterli düşük simetrik malzemelerde (çoğunlukla merkezi simetrik olmayan) mümkünken, elektrostriktif etki ise bütün malzemelerde etkindir, çünkü elektrostriktion uygulanan elektrik alan ile uyarılan polarizasyonun sonucudur [Zhang et al., 2009], [Doğan and Uzgur, 2008]. Elektrostriktif etki sıklıkla, PMN, PZN (kurşun çinko niyobat) ve PLZT gibi Curie sıcaklığı keskin olmadığı, bir sıcaklık aralığı şeklinde genişlediği relaksör malzemelerde bir avantaj olarak kullanılır. Elektrostiktorlerin geleneksel piezoelektriklere göre bazı avantajları, (1) gerinim-alan'a bağlı histerisis seçilen

sıcaklık aralığında minimum ve göz ardı edilebilir, (2) gerçekleşen deformasyon daha karardır ve en iyi piezoelektrikler ile kıyaslanabilir, (3) kutuplama gerektirmez. Dez avantajları ise, (1) elektrostriktif etkinin sıcaklığa bağılılığından dolayı kullanım aralığı sınırlıdır, (2) elektrostriktif etkinin düşük alanlarda karesel fonksiyon olması nedeniyle düşük elektrik alanlarda küçük deformasyon gözlenir [Haertling, 1999].

Piezoelektrikler için iki temel mekanizma söz konusudur. İlk mekanizma, malzemenin gerinim olmayan durumda dipol momentlerinin karşılıklı birbirini etkisiz hale getirdiği durumdur. Piezoelektriklik simetri merkezi olmayan kristallerde meydana gelir ve elektrik alan ile gerinim arasındaki ilişki doğrusaldır (Şekil 1.8(b)). Bu doğrusal ilişki doğrusal piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Ancak, ikinci mekanizma, dipol momenti bileşenleri olduğu gibi kalabilir, ama birim hücrenin kutup eksenini boyunca olan momentleri eklenirler. Bu nedenle, piezoelektriklik kendiliğinden kutuplanmaya sahip piezoelektrik etki ile beraber ortaya çıkar. Böylece, ferroelektrik piezoelektrikler için, Şekil 1.8(c)'de gösterildiği gibi mekanik gerinim ile uygulanan elektrik alan ile birlikte histeresis eğrisinde polarizasyon değişimi olarak ortaya çıkar. Kutuplama işlemi sırasında, kutuplama eksenini boyunca malzemede genişleme ve dik doğrultuda (yanal doğrultu) daralma meydana gelir. Böylece, gerinim kutuplama eksenini boyunca pozitifdir. Şekil 1.8(c)'de kutuplanma ile gerinim 0 noktasından doyum noktası C'ye ve kalıcı D noktasında oluşur. Yanal gerinim negatiftir. Kutuplu ve yanal gerinim-elektrik alan ilişkisi kelebek (butterfly) şekilli histeresistir. Şekil 1.8' de gösterildiği gibi elektrostriktif etki (Şekil 1.8(a)) ve doğrusal piezoelektrik etki (Şekil 1.8(b)) temel olarak farklıdır [Kao, 2004].



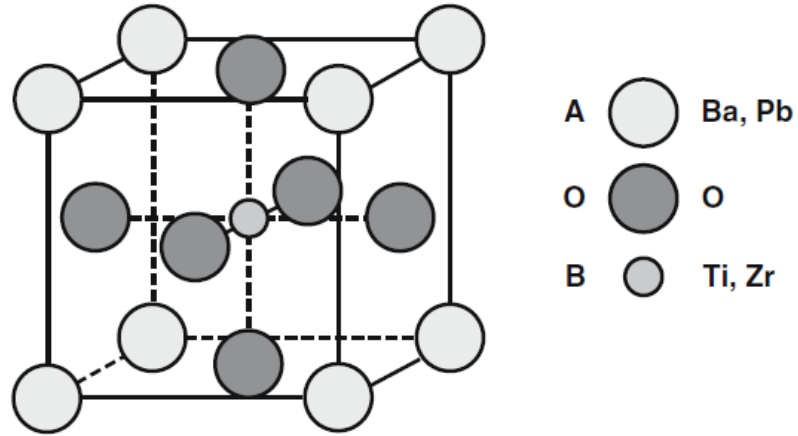
Şekil 1.8. Mekanik gerininim elektrik alana bağlı değişiminin (a) elektrostriktiflik, (b) ideal piezoelektriklik, (c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektrik piezoelektriklik için temsili gösterimi [Kao, 2004].

1.3.1. Perovskit Yapı

Çoğu ferroelektrik malzeme ABO_3 kimyasal formüllü perovskit yapıya sahiptir [Akdoğan and Safari, 2008]. $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ gibi kurşun esaslı katı eriyik perovskit yapıya tipik örneklerdir [Akdoğan and Safari, 2008]. Kübik faz birçok bileşikte yüksek sıcaklıklarda meydana gelir [Mckinstry, 2008].

ABO_3 kristal yapısında A ve B metal iyonlarıdır ve bu iyonların toplam yükleri +6'dır. A ve B iyonları farklı yarıçaplardadır ve ferroelektrik davranış sergilemesi için küçük iyonun daha büyük yüke sahip geçiş metali olması gerekir [Kao, 2004], [Izyumskaya et al, 2009]. Örneğin $BaTiO_3$ kristalinde, Ba^{2+} nin yarıçapı $1,35 \text{ \AA}$, Ti^{4+} ün yarıçapı $0,68 \text{ \AA}$ ve Ti^{4+} iyonu 3d geçiş elementidir [Kao, 2004], [Izyumskaya et al, 2009]. Ayrıca, kübik perovskitlerde, daha büyük katyonlar (örneğin, Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} veya Na^+) oksijene nazaran 12-köşe (fold) bağlantılıdır. Daha küçük katyon (örneğin, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) oksijen ile oktahedral olarak koordinelidir [Mckinstry, 2008].

Şekil 1.9’ da, ABO_3 perovskit kristal yapının temsili gösterimine yer verilmiştir. Örneğin $BaTiO_3$ (BT) incelenirse, esasen kübik kafes hücre çekirdeği merkezinde +4 değerlikli Ti iyonu (B kumunda) ile oksijen oktaherasından oluşmaktadır. Kafesin nötürlüğü ve yapısal kararlılığı birim hücre köşelerindeki (A konumunda) +2 değerlikli Ba iyonları tarafından sağlanır. Hücrenin gerekli ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerle ilgili kısmı TiO_6 oktahedron (sekiz yüzlü) ile temsil edilir [Wersing et al., 2008].



Şekil 1.9. ABO_3 perovskit yapı. Bu kristal yapıdaki ferroelektrik $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ ve $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ gibi önemli örneklerin portotipi [Wersing et al., 2008].

Yani, yapı köşe bağlantılı oksijen oktahedra ağı ile daha küçük kationun doldurduğu oktahedral (sekiz yüzlü) boşluk ve daha büyük kationun doldurduğu dodekahedral (on iki kenarlı) boşluklardır. İyonların R_A , R_B ve R_O yarıçapları ile kusursuz küre olduğu farzedilirse, Denklem 1.16 kusursuz kübik perovskit yapı için geçerlidir.

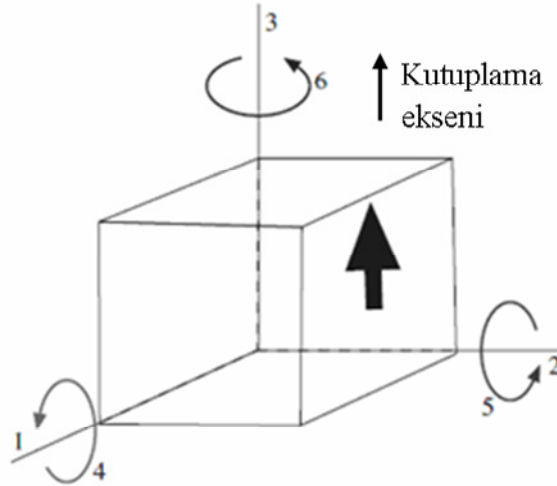
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad (1.16)$$

Denklem 1.16’ da t Goldschmidt tolerans faktörüdür. Bu kurala göre, perovskit yapı eğer tolerans faktörü $0,9 < t < 1,1$ aralığında bulunmak kaydıyla perovskit yapı kararlıdır; t’ nin bütünlüğünden büyük sapmalar perovskit yapıda ABO_3 kompozisyonlu bileşiminin kristalleşmesini genellikle engeller [Rödel J. ve ark., 2009]. Ferroelektriklerde tolerans faktörü 1’den büyük ise genellikle tetragonal

olarak bozulurken, tolerans faktörü 1'den küçük ise rombohedral bozunmalar gözlenir. Bu nedenle, morphotropik faz sınırının 1 (~0,97-1,02) perovskit tolerans faktörü yakınında bulunması şartırcı değildir [Mckinstry, 2008]. Perovskit yapılar A-konumu ve O-konumu boşlukları tolare edebilir ancak sadece B-konumu boşlukları içeren perovskit yapı ile ilgili kayıtlar oldukça azdır [Rödel et al., 2009].

1.3.2. Piezoelektrik Parametreler

Piezoelektrik özellikler D , E , X ve x parametrelerine dayanarak tanımlanır [Moulson and Herbert, 2003]. Genel olarak, piezoelektrik özellikler yönelimsel doğrultuya bağlıdır ve bu nedenle tensör terimleri aracılığıyla tanımlanmaları gerekir. Yönsel özellikleri belirtmek için yön ve orientasyonu tanımlayan Şekil 1.10' da gösterilen alt indisler kullanılır. Alt indis 3 kutup eksenini (veya kutuplama) ait ise, 1 ve 2 isteğe bağlı olarak seçilen 3' e dik ortagonal eksenlerdir. 4, 5 ve 6 alt indisleri sırasıyla 1, 2 ve 3 yönlerine dik mekanik gerilme ve gerinim kayma düzlemlerini belirtir. Örneğin, 4 alt indisi normal eksenine paralel 1 düzleminde iki başlanıç ortagonal eksenleri 2 ve 3 arasında gerilme veya gerinimin açı değişimine işaret eder. Benzer anlam 5 ve 6 alt indisleri için de geçerlidir [Kao, 2004].



Şekil 1.10. Piezoelektrik seramik için eksen notasyonu [Carter and Norton, 2007].

Piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}): Piezoelektrik malzemede, birim mekanik gerilmeye karşılık meydana gelen polarizasyon veya piezoelektrik malzemeye

uygulanan birim elektrik alana karşılık oluşan gerinim şeklinde tanımlanır. Birinci alt indis elektrik alan sıfırken malzemede meydana gelen kutuplanma doğrultusunu veya uygulanan alan kuvvetinin doğrultusunu gösterir. İkinci alt indis ise, uygulanan gerilim veya uyarılmış gerinimin doğrultusunu gösterir. "d" gerinime bağlı (eyleyici) uygulamalarda malzemenin uygunluğu için önemli bir göstergedir [APC Int. Ltd., 2002].

d₃₃: 3 doğrultusunda uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda (seramiğin kutuplama yönüne paralel) meydana getirdiği kutuplanmayı ifade eder veya 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanın, 3 doğrultusunda oluşturduğu uyarılmış gerinimi ifade eder.

Elektromekaniksel bağlaşma faktörü (k_{eff}), piezoelektrik malzemedeki elektriksel enerjisini mekanik enerjiye veya mekanik enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren etkinin verimlilik ölçüsü olduğu kabul edilir [APC Int. Ltd., 2002], [Wersing et al, 2008]. Böylece, k² Denklem 1.17 veya 1.18 ile ifade edilebilir.

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Elektriksel enerjiye dönüşen mekanik enerji}}{\text{Sisteme giren elektriksel enerji}} \quad (1.17)$$

veya

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Mekaniksel enerjiye dönüşen elektriksel enerji}}{\text{Sisteme giren mekaniksel enerji}} \quad (1.18)$$

Enerji dönüşümü tamamlanmadığı için k² (ve böylece k) her zaman < 1'dir [Wersing, 2008].

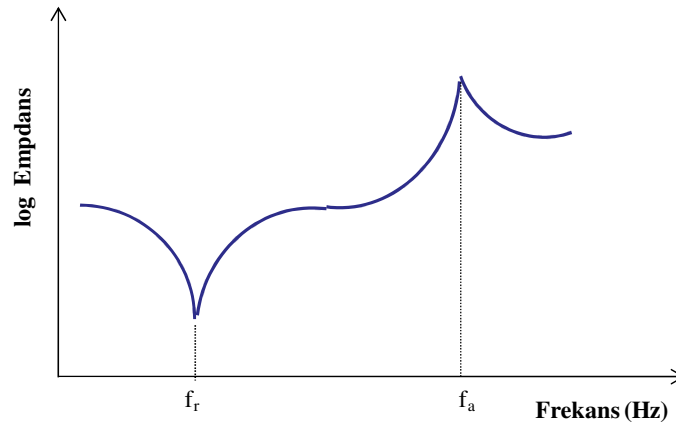
Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p), ince bir disk piezoelektrik seramiğin radyal titreşimlere sebep olan, 3 yönündeki elektrik alan ile 1 ve 2 yönündeki eş zamanlı mekanik etkiyi temsil eder [APC Int. Ltd., 2002].

$$\frac{1}{k_p^2} = 0,395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0,574 \quad (1.19)$$

k_p : Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı, f_r : Rezonans frekansı (Hz), f_a : Anti-rezonans frekansı (Hz) [Alkoy and Papila, 2010].

Dielektrik enerji kayıp faktörü veya dielektrik kayıp faktörü (Tan δ); Seramik malzeme için dielektrik kayıp açısının tanjantıdır. Tanjant devreye paralel olarak bağlanan veya empedans (impedans) köprüsü kullanılarak iletkenliğin duygunluğa oranından hesaplanır [APC Int. Ltd., 2002].

Mekanik Kalite Faktörü (Q_m); Bu parametre, elektromekanik rezonans spektrumunun keskinliği olarak ifade edilir [Uchino K., 2000]. Mekanik kalite faktörü ne kadar büyükse rezonans ve antirezonans pikleri de, o kadar kesikindir.



Şekil 1.11. Empedansın frekans dögüsünün fonksiyonu olarak gösterimi [APC Int. Ltd., 2002].

$$Q_m = \frac{1}{2\pi R_1 C_f \{1 - (f_r / f_a)^2\}} \quad (1.20)$$

f_r : Rezonans frekansı (Hz), f_a : Anti-rezonans frekansı (Hz), R_1 : Rezonans empedans, C_f : 1kHz'deki kapasitans [Alkoy and Papila, 2010].

1.4. Ferrolelektrik Özellik

"Ferro" ön eki kelime olarak latince demir anlamına gelen ferumdan türemiştir. Ferrolelektrik ismi ferromagnetizma ile bazı temel benzerlikler göstermesi nedeniyle seçilmiştir [Wersing et al., 2008]. Ferrolelektrikliğin keşif tarihi (elektriksel olarak değiştirilebilir kendiliğinden polarizasyon) 1600' lerin ortalarına kadar uzanırken Rochelle tuzu önce Fransa, La Rochelle'de Elie Seignette tarafından (potasyum-sodyum tartrate-tetrahydrate, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tedavi edici amaçlı hazırlanmıştır [Haertling, 1999], [Kao, 2004]. Ancak, yaklaşık 200 yıl sonra diğer yarım asırda suda çözünür kristalin malzemenin piezoelektrik (gerinim-polar) özellikleri açığa çıkmadan önce piroelektrik (termal-polar) özellikleri araştırılmıştır ve sonunda 1921 yılında aynı malzemede ferrolelektrik olgusu ilk olarak Joseph Valasek tarafından keşfedilmiştir [Haertling, 1999], [Kao, 2004]. Ferrolelektrikler ferromagnetiklerden çok daha sonra keşfedilmesine rağmen günümüzde 1000' den fazla ferrolelektrik özelliklere sahip malzeme vardır [Kao, 2004].

Ferrolelektriklik, dielektrik katıların son derece ilginç özelliğidir [Kao, 2004]. Piezoelektrik malzemelerin bir sınıfı olan ferrolelektrikler, en azından iki denge konumunda elektrik alan ile yönlendirilen ($\approx 10^6$ V/m) kendiliğinden polarizasyona (P_s) sahip polar malzemelerdir [Tressler et al., 1998], [Damjanovic, 1998]. Perovskit ferrolelektrik oksitler, tungsten bronz, pyrochlore ve bizmut titanat tabakalı yapılarının hepsi yüksek dielektrik sabitlerine ve yüksek elektromekaniksel bağlaşma katsayılarına sahiptir. Buna ek olarak, hepsi köşeden bağlanmış Ti^{4+} , Nb^{5+} oktahedral ağlarını veya d^0 iyonlarını içerir. Bu geçiş metal elementlerinin yüksek kutuplanabilir etkin iyonları ferrolelektrikliği destekler ve yüksek geçirgenlik ve algılanması için piezoelektrik sabitler gerektirir [Tressler et al., 1998]. Kristal simetrisi bütün ferrolelektrik malzemelerin piroelektrik olmasını ve bütün piroelektrik malzemelerin piezoelektrik olmasını gerektirir [Damjanovic, 1998]. Piroelektrik malzemeler ise, kendiliğinden polarizasyon içeren malzemelerdir, kristal genişlediği veya daraldığında dipol momenti değiştiği için P_s sıcaklığın güçlü bir fonksiyonudur [Carter and Norton, 2007].

Ferroelektrik malzemeler, özellikle polikristalin seramikler, yüksek elektriksel geçirgenliğe sahip dielektrikler, ferroelektrik hafızalar, piroelektrik sensörler, piezoelektrik/elektrostriktif dönüştürücüler (transducer), elektro optik aletler ve PTC (positive temperature coefficient of resistivity) bileşenleri gibi çeşitli aletlerde kullanılmaktadır [Uchino, 2000].

1.4.1. Kristal Simetrileri

Malzeme simetrisi, malzemelerin özelliklerini etkilemektedir [Damjanovic, 1998]. Kristal bilimciler tarafından tanımlanan uzaydaki nokta ile ilgili olarak simetri elementleri, örneğin, merkezi birim hücre noktası (1) simetri merkezi, (2) dönme simetri, (3) ayna düzlemi ve (4) bunların kombinasyonları kullanılır [Haertling, 1999]. Neumann prensibine göre, malzemenin tüm fiziksel özelliklerinin simetri elementleri, malzemenin nokta gruplarının tüm simetri elementlerini içermelidir. Diğer bir ifadeyle, fiziksel özellik malzeme simetri elementine maruz bırakılırsa, bu özelliğin onun değerini değiştirmemesi gerekir. Neumann prensibi ile devam edilirse, bazı özellikler (dielektrik geçirgenlik, elastiki esneklik (compliance) ve elektrostriktif etki gibi) tüm malzemelerde bulunur ve diğer özellikler (piezoelektrik ve piroelektrik gibi) sadece belirli simetrilerile sahip malzemelerde bulunabilir. Ayrıca, simetri gereksinimleri belirgin bir şekilde sıfırdan farklı sayı ve tensör özelliğinden bağımsız elemanların sayısını azaltabilir [Damjanovic,1998]. Bütün kristaller simetri elementleri kullanılarak 32 farklı sınıf veya nokta grubuna bölünebilir. 32 nokta grupları yedi temel kristal sisteminin alt gruplarıdır ki artan simetri sırasına göre triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral (trigonal), hegzagonal ve kübiktir [Haertling, 1999].

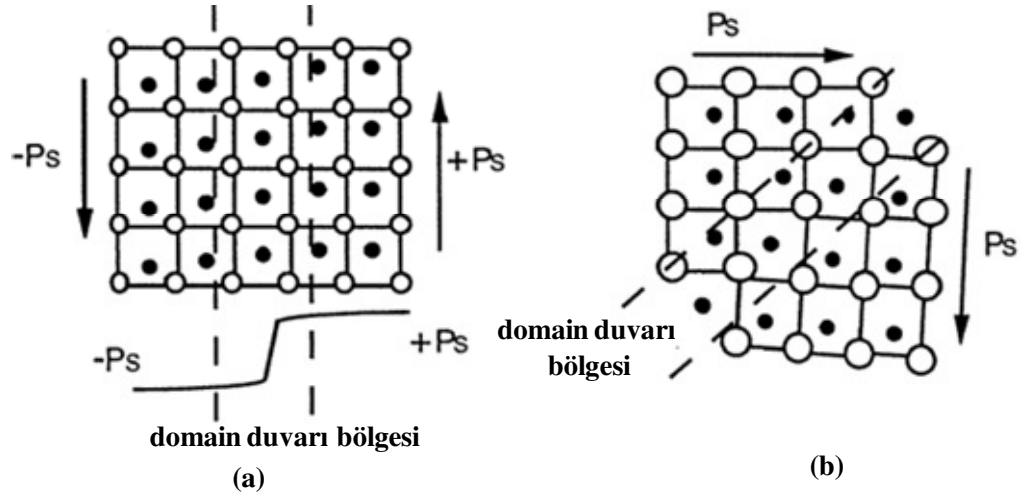
32 nokta grubunda (veya sınıfı), 11 grup merkezi simetrik ve 21 grup merkezi simetriye sahip değildir. 21 grupta piezoelektrikliğin varlığı gereklidir [Kao, 2004]. Ancak, 21 grubundaki 1 tanesi simetri merkezine sahip olmamasına rağmen 432 nokta grubunda simetri elementlerinin kombinasyonu piezoelektrikliği elimine eder [Kao, 2004], [Mckinstry, 2008]. Bu nedenle, sadece merkezi simetriye sahip olmayan 20 kristal grubu piezoelektrik etkileri sergilemektedir. Bu 20 grubun 10 tanesinde polarizasyon mekanik gerilim ile elektrik akımı meydana getirilebilirken, diğer 10 tanesi kendiliğinden polarizasyona (spontaneous polarization) sahiptir.

Bundan dolayı, sürekli polardır ve böylece piezoelektrik yanında piroelektrik etkiye sahip olabilir. 10 sınıf içerisinde kendiliğinden polarizasyon ve tersinir polarizasyona sahip alt grup vardır, bu alt grupta ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik olmak üzere üç etki gösterebilir. Gerçekte, ferroelektrik etki, tersinir polarizasyon var olması bakımından piezoelektrik ve piroelektrik etkilerden deneysel olarak farklı olgudur [Kao, 2004].

1.4.2. Ferroelektrik Domainler ve Histerisis Eğrileri

Ferroelektrik krisal domain adı verilen bölgeleri içermektedir [Carter and Norton, 2007]. Ferroelektriklerdeki mikroyapılarının görünüşü domainlerin varlığının en önemli kanıtıdır. Domain oluşumu, kristalin serbest enerjisinin azalmasına neden olur, örneğin; polidomain konumunun serbest enerjisi tek domain durumundan daha düşüktür [Wersing et al., 2008]. Domainleri ayıran sınırlar "domain duvarları" olarak adlandırılır. Duvarlar polarizasyona zıt yönde 180° 'lik duvarlar ve karşılıklı olarak dikey doğrultuda 90° 'lik duvarlar ile domainlere ayrılır (Şekil 1.12). [Wersing et al., 2008], [Damjanovic, 1998]. Genel olarak, gerinim enerjisi ferroelektrik domainlerdeki duvarı yığnında baskın bileşendir ve 180° ve 90° duvarların davranışları belirgin biçimde farklıdır. 180° 'lik duvarlar uygulanan elektrik alan etkisi ile kolaylıkla hareket eder. 180° duvarın hareketi yalnızca, katyonların işbirliği yaparak kafeslerine karşıt polarizasyon vektörlerinin dönmesini veya kristal yapısında herhangi bir değişikliği içermemesini gerektirir. Bunun anlamı, duvarların elektrik alana zıt doğrultudaki kutuplanma ile domainlere doğru hareket etmesi, sonunda büzülüp yok olarak, domainlerin elektrik alan doğrultusundaki kutuplanma ile yana doğru genişlemesidir.

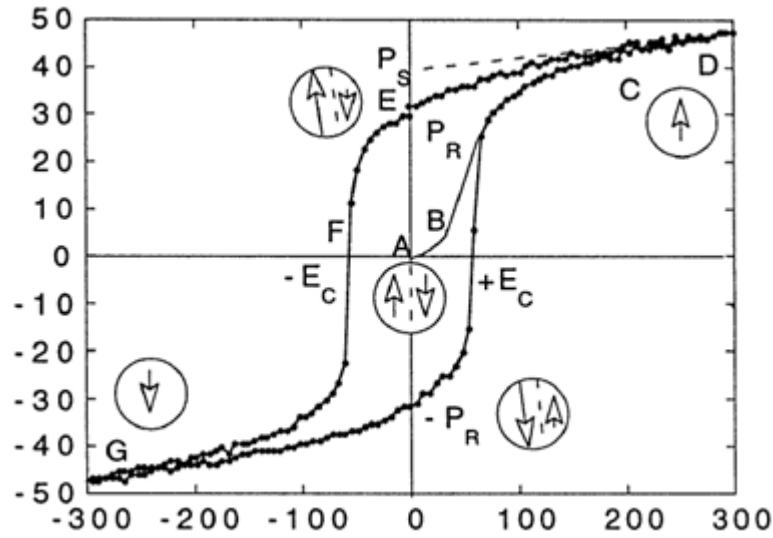
90° 'lik duvarların hareket etmesi nispeten daha zordur ve genellikle belirli bir eşik değerden daha yüksek elektrik alan uygulanması gerekir. Genel olarak, bu hareket çekirdeklenme ve kutuplu yeni domainlerin elektrik alan yönünde oluşumunu içerir. Böylece, elektrik alana dik doğrultulu kutuplu domainlerin kutuplanma boyunca kristalde şekil değişikliğine neden olabilir [Kao, 2004].



Şekil 1.12. Tetragonal perovskit ferroelektrikte (a) 180° ve (b) 90° ferroelektrik domainlerin ve domain duvarı bölgelerinin gösterimi [Damjanovic, 1998].

Ferroelektrik malzemelerin en önemli karakteristiği elektrik alan ile tersinir polarizasyon (veya switching)'dur. Ferroelektrik malzemelerde domain duvarlarının dönmesi sonucu meydana gelen ferroelektrik histerisis eğrisi Şekil 1.13'de gösterilmektedir. Şekil 1.13'te yer verilen P-E döngüsü (111)-yönünde yönlendirilmiş 1,3 µm kalın sol jel Pb(Zr_{0,45}Ti_{0,55})O₃ yöntemi ile üretilen filme aittir. Belirtilen alanlarda malzemenin polarizasyon konumlarının daire içerisinde oklar ile temsil edilmektedir. Histerisis eğrisi Sawyer Tower devresi kullanılarak deneysel olarak gözlemlenebilir. AC elektrik alanın küçük değerlerinde, polarizasyon elektrik alanın şiddeti ile bağlantılı doğrusal olarak artar ve bu durum Şekil 1.13'te AB bölgesine karşılık gelmektedir. Bu bölgede, elektrik alan ters doğrultulu polarizasyon ile domainleri döndürmek için yeterli değildir. Alan, polarizasyonun ters yönü ile domainlerin polarizasyonu azaltılırken alan doğrultusunda ölçülen yük yoğunluğu (BC bölgesi) hızla artarak alan doğrultusunda döndürmeye başlayacaktır. Bu bölgedeki polarizasyon tepkisi fazlasıyla doğrusal değildir. Öncelikle bütün domainler (C noktası) sıralanarak tekrar doğrusal ferroelektrik olarak davranır (CD bölgesi). Alan şiddeti azalmaya başladığında, bazı domainler geri dönecek, ancak alan sıfırken polarizasyon sıfır değildir (E noktası). Sıfır polarizasyon durumuna ulaşmak için alan tersine çevrilmelidir (F noktası). Negatif doğrultuda daha da artan alan dipollerin yeniden hizalanmasına ve doymasına neden olacaktır (G noktası). Alan şiddeti sıfıra doğru azalır ve döngüyü tamamlamak için ters çevrilir. Alan sıfırken (E noktası) polarizasyon değeri kalıntı polarizasyon (remnant polarizasyon)

P_r olarak adlandırılır. Polarizasyonu sıfır noktasına getirmek için gerekli alan zorlayıcı alan (coercive field) E_c olarak adlandırılır. Kendiliğinden polarizasyon P_s genellikle doğrusal bölge CD ile polarizasyonun kesişme eksenini olarak alınır. (Polikristalin malzemelerdeki doğru kendiliğinden polarizasyon tek kristalle hiçbir zaman ulaşamaz ve kendiliğinden polarizasyondan ziyade doymuş polarizasyondan bahsetmek daha doğru olur). Zorlayıcı alan E_c alan eksenini ile sınırlı histeresis eğrisi sınırladığı anda mutlak eşik alan değildir. Eğer düşük elektrik alan çok uzun zaman periyodunda uygulanırsa polarizasyon neticede switch olur. İdeal histeresis eğrisi, $+E_c = -E_c$ ve $+P_r = -P_r$ simetrik olduğu durumdur [Damjanovic, 1998].



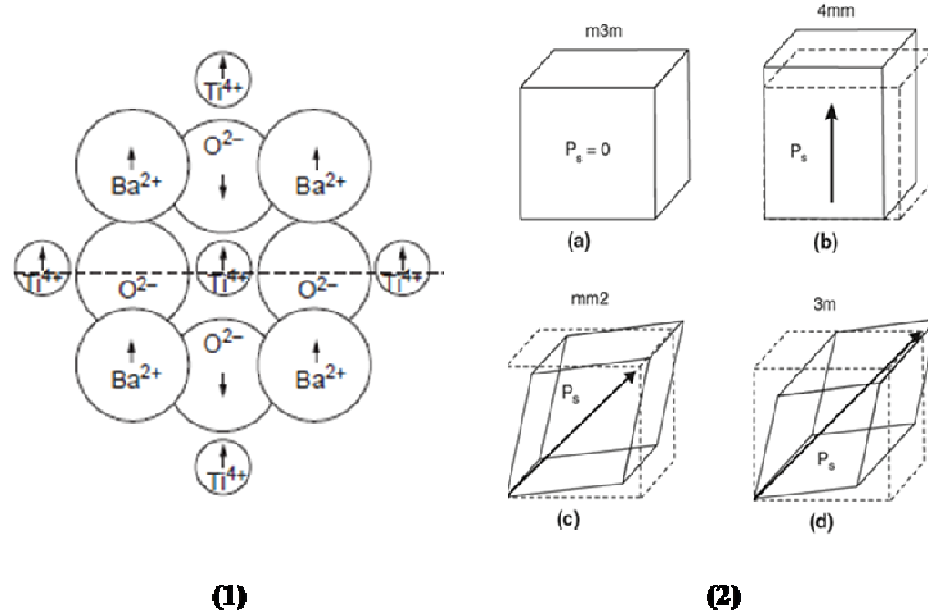
Şekil 1.13. Ferroelektrik (P-E) histeresis döngüsü.

1.4.3. Faz Dönüşümleri ve Curie Sıcaklığı Etkisi

Malzemenin kendiliğinden polarizasyonu yalnızca belirli sıcaklık aralığında mevcuttur. Kendiliğinden polarizasyon varoluşu ile karakterize edilen yapısal değişiklikler, faz geçişleri "Curie sıcaklığı" olarak adlandırılan sıcaklıkta meydana gelir. Yüksek sıcaklık fazı paraelektrik ve düşük sıcaklık fazı ise ferroelektrik olarak adlandırılır.

Baryum titanat ($BaTiO_3$) ferroelektrik ve hemde dolaylı olarak, piroelektrik ve piezoelektriktir. $BaTiO_3$ ' de her bir Ba^{2+} atomu, 12 yakın komşu oksijen iyonları tarafından kuşatılmıştır; her bir Ti^{4+} altı tane komşu oksijen iyonuna sahiptir. Ba^{2+} ve

O^{2-} iyonları yüzey merkezli kübik (fcc) düzenleme ile Ti^{4+} oktahedral boşlukların yerine geçer [Carter and Norton, 2007]. Oktahedral konum büyük Ba^{2+} iyonları nedeniyle ($r_{Ba^{2+}}=0,135 \text{ \AA}$) hakikaten genişler. Ti^{4+} iyonu ($r_{Ti^{4+}}=0,68 \text{ \AA}$) oksijen yarıçapı oranı ile $r_{Ti^{4+}}/r_{O^{2-}}=0,44$ ile oldukça küçüktür [Carter and Norton, 2007], [Izyumskaya et al, 2009]. Bu değer, 6 koordinasyon sayısı için sınırlı değere ($\geq 0,414$) yakındır. Sonuç olarak, Ti^{4+} sıklıkla oktahedron koordinasyonu içerisinde merkezi olarak bulunur. T_c sıcaklığından (yaklaşık olarak 130°C) daha yüksek sıcaklıklarda Ti^{4+} sabit olmayan non-simetrik konuma sahiptir. Yüksek sıcaklıktaki paraelektrik fazda kendiğilinden polarizasyon yoktur ($m3m$ simetrisi) [Uchino, 2000]. Elektrik alan uygulandığında kutuplanabilir. T_c sıcaklığının altında $BaTiO_3$, c eksenini doğrultusunda dipol moment ile bozunur ve Ti^{4+} katyonu merkezden ötelenerek daha düşük simetrikli tetragonal ($4mm$ nokta grubu) forma dönüşmesi sonucu bir kenar boyunca birim hücrenin esnemesi Şekil 1.14 (1)'de gösterilmiştir [Carter and Norton, 2007], [Izyumskaya et al., 2009], [Kao, 2004]. Şekil 1.14(2)'de ise, yüksek simetrikli, polar olmayan kübik fazın sıcaklığın azalmasıyla düşük simetrikli ferroelektrik fazlara dönüşümleri gösterilmiştir. Ba^{2+} iyonları kübik yapıdaki orjinal konumlarından $0,05 \text{ \AA}$ daha yukarıya ötelenir; Ti^{4+} iyonları $0,1 \text{ \AA}$ yukarıya ve O^{2-} iyonları $0,04 \text{ \AA}$ aşağıya ötelenerek tetragonal yapı meydana gelir. İyonların değişimi sonucunda pozitif yüklerin ağırlık merkezi artık negatif yüklerin ağırlık merkezi ile çakışmaktadır. Böylece, birim hücreler sürekli olarak polarize olmaya başlar ve kalıcı dipoller kendiliğinden polarizasyona yol açar. Yerdeğiştirme yönü, zıt polarite etkin yüksek elektrik alan tarafından geri çevirilir. Bu mümkün dipol çevrimi ferroelektrik malzemeler ile ferroelektrik olmayan malzemeleri ayırt eder [Kao, 2004].



Şekil 1.14. (1) BaTiO₃'da kübik- tetragonal bozunmaya göre iyonların yerdeğiştirilmesi, (2) BaTiO₃'deki simetri değişimi ve kendiliğinden polarizasyon için oriyantasyon yönü (a) kübik (m3m), (b) tetragonal, (c) ortorombik (mm2) ve (d) rombohedral (3m), (a) >132°C, (b) 5°C < T < 132°C, (c) -90°C < T < 5°C, (d) T < -90°C [Kao, 2004], [Akdoğan and Safari, 2008].

1.5. Kurşun Esaslı ve Kurşunsuz Seramikler ve Özellikleri

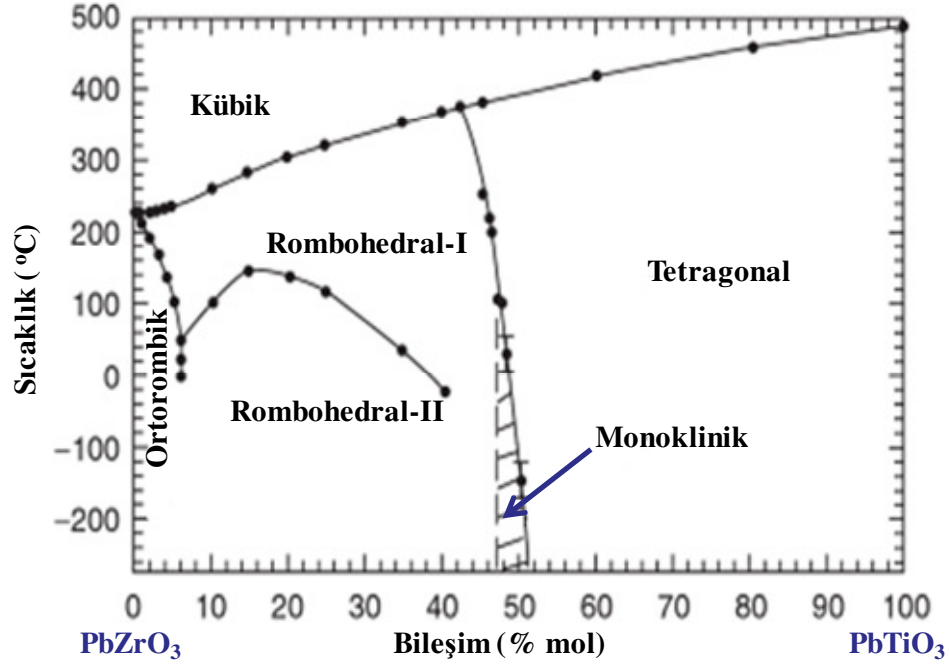
1.5.1. Ferroelektrik Kurşun Esaslı Katı Çözelti Sistemi: Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT)

Kurşun zirkonat titanat, PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) PbTiO₃ ve PbZrO₃' ün katı eriyiğidir [Izyumskaya et al., 2009]. Ferroelektrik özellikler Zr ve Ti' nin farklı bileşimleri x ' in farklı değerleri ile uygun hale getirilebilir [Kao, 2004]. Çoğu ferroelektrik malzemeler gibi PZT, A konumunda +2 değerlikli (Pb) metal iyonu ve B konumunda +4 değerlikli (Ti,Zr) olmak üzere ABO₃ tipi perovskite yapıya sahiptir. PbTiO₃, 490°C Curie sıcaklığına sahiptir ve kübikten tetragonal ferroelektrik faza $c=4,153$ Å ve $a=3,899$ Å kafes parametreleri ile birinci derecen faz dönüşümü geçirir. PbZrO₃ ($a=5,886$ Å, $b=11,749$ Å, $c=8,248$ Å) oda sıcaklığında antiferroelektrik malzemedir, 230°C Curie nokta eşitliği olduğu yerde, dönüşüm kübik paraelektrikten ortorombik antiferroelektrik faza gerçekleşir. Curie sıcaklığı üzerinde PZT bütün bileşim aralığı boyunca kübiktir [Izyumskaya et al., 2009]. PZT

faz diyagramı Şekil 1.15’de gösterilmiştir [Mckinstry, 2008]. Bu faz diyagramının en belirgin özelliği PZ:PT oranının hemen hemen 1:1 olduğu morphotropik faz sınırı (MFS)’dir. MFS’de sabit sıcaklıkta bileşim yapısında ani değişim meydana gelir [Carter and Norton, 2007].

Morfotropik faz sınırında ferroelektrik bölge, P4mm uzay grubu simetrisi ile Ti’ce zengin tetragonal bölge ve sırasıyla R3m ve R3c simetrisi yüksek ve düşük sıcaklık fazları içeren Zr’ce zengin rombohedral bölge olmak üzere ikiye ayrılır. Burada ayrıca faz diyagramında PbZrO₃’e yakın rombohedral ferroelektrik fazın antiferroelektrik ortorombik faza dönüştüğü farklı belirli bir bölge vardır [Izyumskaya et al., 2009].

PZT bileşiminin en iyi kutuplanabildiği bölge, MFS yakınındaki rombohedral ve tetragonal ferroelektrik fazlar arasındadır. Burada, 14 mümkün kutuplama doğrultuları çok geniş bir sıcaklık aralığındadır [Newnham, 1989]. Bu nedenle, PZT genellikle piezoelektrik katsayıların, dielektrik geçirgenlik ve bağlaşım faktörlerinin maksimum olduğu rombohedral ve tetragonal fazlar arasındaki MFS’de kullanılır [Rödel et al., 2009]. Uzun süreden beri PZT’ nin MFS’de tetragonal ve rombohedral fazların bir arada bulunması nedeniyle ferroelektrik duyarlılığının arttığı biliniyordu. Ancak, son yıllarda PZT’ nin yapısal çalışmalarında monoklinik fazın, önceki PZT faz diyagramında sınır olarak ayrılan rombohedral ve tetragonal bölgeler yakınında kabul edilir. Morphotropik faz sınırı ile ilgili olarak bileşimde Cm ve Cc simetrisi ile monoklinik faz dar bir bölgede görülebilir. Şu anda, monoklinik fazın PZT’ nin olağandışı yüksek piezoelektrik tepkilerinden neden olduğuna inanılmaktadır [Izyumskaya et al., 2009].



Şekil 1.15. PZT faz diyagramı [Mckinstry, 2008].

PZT seramiklerde "sert etki" oluşması Zr^{4+}/Ti^{4+} konumları ile $Fe^{3+,2+}$, $Mn^{3+,2+}$ gibi akseptör dopantların yerdeğiştirmesi sonucudur. Sert PZT ferroelektrik malzemeleri içeren, PZT4 ve PZT8 (DOD tip I ve III) yüksek enerji uygulamaları için dayanak noktasıdır [Zhang et al., 2009]. PZT'nin kullanım alanları genel olarak ifade edilirse, PZT üstün dielektrik, piezoelektrik özellikleri ve elektromekaniksel bağlaşma katsayıları nedeniyle eyleyici (actuator), resonator, algılayıcı (sensor), dönüştürücü (transducer) veya diğer elektromekaniksel aletler olarak oldukça yaygın olarak kullanılmasının yanısıra PZT iyi sinyal çözünürlüğü sayesinde tıpta hastalıkların teşhisinde önemli rol oynayarak birçok hayat kurtarılmasını sağlar [Huang et al., 2010], [Shrout and Zhang, 2007], [Maeder et al., 2004].

Ayrıca, PZT'nin yanı sıra, $PbTiO_3$ (PT) ile kombine kurşun esaslı piezoelektriklerin bazı yeni kuşaklar, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) ve $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) katı eriyik ferroelektrikler üstün piezoelektrik özellikler sergiler. $\langle 001 \rangle$ doğrultusunda kesilen morfotropik faz sınırı yanındaki PZN-PT tek kristali bileşenin (% 10 PT) piezoelektrik katsayısı 2500 pC/N'dan, morfotropik faz sınırı bileşenleri PMN-PT'nin (%35 PT) piezoelektrik katsayısı 1500 pC/N'dan daha fazladır. Dahası, bu malzemelerin Curie sıcaklığı yakınında genişleyen elektriksel

geçirgenlik (permittivity) pikleri nedeniyle oda sıcaklığında çok yüksek dielektrik sabitlerine sahiptirler [Li, 2008]. Ancak, yaygın olarak kullanılan PZT kurşun içerdiği için çeşitli çevresel problemlerin yanısıra ve insan sağlığına olumsuz etkiler. Kurşun oksit buharlaşma esasında çevrede uzun süre kalır ve biriken organizmalarda beyin, sinir sistemi ve böbrek hasarı gibi oldukça ciddi semptomlara neden olur [Ringgaard and Wurlitzer, 2005], [Liu et al., 2010], [Maeder et al., 2004], [Huang et al., 2010].

1.5.2. Ağır Metaller İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Bölüm 1.6.1' da değinilen endişeler nedeniyle, Avrupa Birliği'nde üretilen elektrikli ve elektronik aletlerin atık miktarı hızlı bir şekilde artmaktadır. Zararlı madde içeren malzemeler güvenliği bertaraf ettiği için ciddi endişeler yaratmaktadır. 1 Temmuz 2006'da Avrupa Birliği Parlamentosu tarafından "Kullanılamaz Elektriksel ve Elektronik Alet (Waste Electrical and Electronic Equipment-WEEE)" ve "Belirli Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlanması (RoHS- Restriction of the use certain Hazardous Substance)" olmak üzere belirlenen bu iki direktif, zararlı malzemelerin yeniden kullanılma veya geri dönüşümünü engellemek, insan sağlığını ve çevreyi korumak için zararlı maddelerin yerine daha güvenli malzemeler kullanılması amacıyla kabul edilmiştir [Rödel et al., 2009].

RoHS kanunu evlerde ve endüstride kullanılan, belirli elektrikli ve elektronik alet sınıflarını içermektedir. Medikal aletler, görüntüleme ve kontrol araçları ve daha eski aletler için yedek parçalar bunlara dahil değildir. Listelenmiş aletler için, aynı tür malzemeler izin verilen maksimum miktar, ağırlıkça % 0,1 kurşun, cıva, hekzavalan (altı değerlikli) krom, polybrominate bifenil ve polibrominated difenil ether ve % 0,01 kadmiyum olarak belirlenmiştir. Tehlikeli madde içeren belirli bazı uygulamalarda eğer kullanım, teknik veya bilimsel olarak elverişsiz ise bu belirtilen direktiften muaf tutulmaktadır. Ancak, muaf tutulan uygulamaların listesi, örneğin elektronik seramiklere dahil olan kurşun içeren piezoelektrik aletlerin kullanımı her dört yılda bir gözden geçirilmektedir. Bu nedenle, piezoelektrik aletlerde PZT kullanımına Avrupa Birliği Parlamentosu'nda hala müsaade edilmesine rağmen, bu malzemelerin yerini alabilecek alternatifler bulunduğu, PZT içeren malzemelerin kullanımı yasaklanacaktır. Bu nedenle tüm dünya ülkelerinde benzer yönetmelikler

kabul edilmiştir. İsviçre, Norveç, ve Türkiye' de Avrupa Birliği kanunu ulusal olarak, Amerika Birleşik Devletleri'nin bir eyaleti olan Kaliforniya'da ise eyalet kanunu olarak kabul edilmiş ve bu kanun bazı ülkelerde önceden yürürlüğe konmuş ya da en geç Haziran 2009' a kadar yürürlüğe konulmuştur [Rödel et al., 2009].

Kaliforniya'daki kısıtlamalar ise sadece dört metali etkiler; buna iki alevlenmeyi geciktirici metal dahil edilmemiştir. Amerika Birleşik Devleti'nin her bir eyaleti kendi kurallarını kabul etmesine rağmen ancak şu ana kadar, EU-RoHS benzeri kanunlar sadece Kaliforniya'da yürürlüğe konulmuştur. Norveç'te ise, daha da genişletilen bu kurallar, 18 zararlı madde ve tüketici ürünleri olarak belirlenmiştir. Bu hususta, farklı yaklaşımlar vardır. Asya'da RoHS benzeri direktifler kabul edilmiştir. Güney Kore düzenlemeleri Avrupa Birliği kanununa göre eşit sınırlı malzemeler, maksimum değerleri ve muafiyetleri çoktan belirlenmiştir. Çin ve Japonya'da ise, Avrupa Birliği Parlamentosu'nun belirlediği altı zararlı maddenin sınır değerleri aşıldığı takdirde elektronik aletlerin etiketlerinde belirtilmesi gerekmektedir. Çin'de, zararlı maddelerin sınır değerleri aşıldığı belirlenen elektronik aletlerin üretim ve ithalinin engellenmesi planlanmasına rağmen, bu kanunun yürürlüğe konulacağı tarih henüz belirli değildir. Avustralya, Yeni Zelanda ve Tayland'da ise RoHS kanunu henüz gelişmekte olup ve EU-RoHS benzeri kanunların kabul edilmesi beklenmektedir [Rödel et al., 2009]. Alkali niyobatlar ve daha da ziyade sodyum potasyum niyobat 1950'ler ve 1960'larda araştırılmaya başlanmasına rağmen 1990'ların sonunda artan çevresel farkındalık nedeniyle yoğun olarak araştırılmaktadır [Kosec et al., 2008].

1.5.3. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler ve Özellikleri

Kurşunsuz piezoelektrik seramikler, kristal yapıları esas alınarak tabakalı bizmut, tungsten bronz ve perovskit yapılı olarak adlandırılan üç ana grupta sınıflandırılabilir [Mgbemere et al., 2009], [Hang et al., 2008]. Tabakalı bizmut piezoseramikler yüksek kritik sıcaklık (T_c), anizotropik özellikleri ve çok yüksek mekanik kalite faktörü (Q_m) nedeniyle sensör, resonatör ve filtre gibi çeşitli uygulamalar için uygun adaylardır. Bu kategoride en bilinen örnek, $Sr_{x-1}Bi_{4-x}Ti_{2-x}Ta_xO_9$ seramiktir. Tungsten bronz yapılı (TB) ferroelektrik malzemeler $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$ genel formülüne sahiptir. $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (SCNN),

$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) seramikler ve $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ tek kristalli TB yapısına birkaç örnektir ve elektro optik, fotorefraktif ve piroelektrik uygulamalarda kullanılır [Mgbemere et al., 2009], [Hang et al., 2008]. Üçüncü kategorideki kurşunsuz piezoelektrik seramikler ABO_3 genel formülü ile ifade edilen perovskit yapıya sahiptir. $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ -esaslı katı eriyik ve alkali niyobat bileşiği, $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, bu gruptaki iki önemli sistemdir. Son dönemlerde, bu seramikler Tablo 1.1' de gösterildiği gibi, herhangi diğer kurşunsuz piezoelektrik seramiklerden daha yüksek piezoelektrik özellikleri ve bağlaşma kat sayıları nedeniyle oldukça dikkat çektiği kabul edilmiştir [Hang et al., 2008]. $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ büyük kalıntı polarizasyona ($P_r \sim 38 \mu C/cm^2$) sahiptir. Ancak, 73 kV/cm gibi büyük zorlayıcı elektrik alana ve $200^\circ C$ ' de ferroelektrik-antiferroelektrik faz dönüşümüne sahiptir [Li H., 2008].

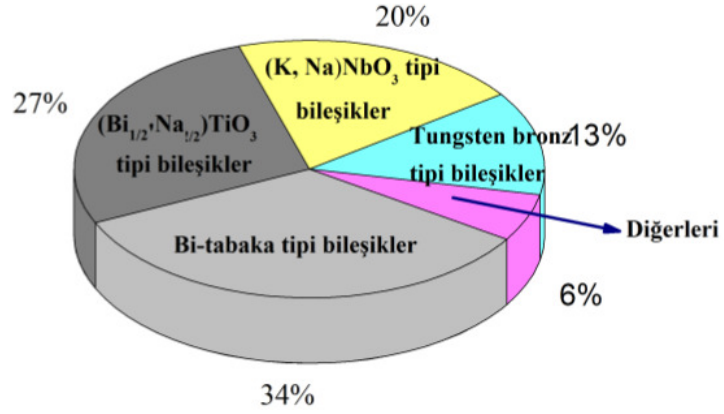
Tablo 1.1. Çeşitli kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin özellikleri [Hang et al., 2008].

Özellikler/Malzemeler	KNN2 ^a	BiT ^b	SBiTT ^c	BT ^d	LT ^e	KNN-LT ^f	BiNT-BiKT-BT ^g
Kristal Yapı	TB	BL	BL	P	I	P	P
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	495	145	188	1700	43	1256	1141
$\tan \delta$ (%)	—	0,4	—	0,5	—	1,6	—
d_{33} (pC/N)	127	≥ 12	14,6	190	5,7	230	191
k_{33}	0,6	0,12	0,125	0,5	0,14	---	0,56
k_p	k_{15} : - 0,46	0,07	0,04	0,36	0,1	0,51	0,33
T_c ($^\circ C$)	420	820	540	115	665	323	301
Q_m	—	750	1243	~ 500	—	73	84

TB: Tungsten Bronz, BL: Tabakalı Bizmut, P: Perovskit, I: İmenit ^aKNN2: $KNaNb_2O_6$, ^bBiT: $Bi_4Ti_3O_{12}$, ^cSBiTT: $Sr_{0,3}Bi_{3,7}Ti_{2,7}Ta_{0,3}O_{12}$, ^dBT: $BaTiO_3$, ^eLT: $LiTaO_3$ (tek kristal), ^fKNN-LT: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3-LiTaO_3$, ^gBiNT-BiKT-BT: $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3-BaTiO_3$

Geçen 50 yılda kurşunsuz piezoelektrik seramiklerle ilgili birçok araştırma yürütülmesine rağmen son 7 yılda artan çevresel farkındalık nedeniyle, bu konudaki çalışmalar son derece hızlı bir şekilde artmış ve tüm yayınlanan çalışmalar ile kıyaslandığında % 75 artış meydana gelmiştir. [Mgbemere et al., 2009], [Kosec et

al., 2008]. Şekil 1.8' de çeşitli kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin istatistikleri gösterilmiştir. Paylaşılan toplam 102 yayın ve patentten bizmut içeren bileşikler (tabakalı bizmut tipi ve $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ tipi) % 61'i aşmaktadır. Bunun nedeni ise, diğer bileşikler ile kıyaslandığında bizmut bileşiklerinin kolaylıkla üretilmesidir [Uchino, 2008].



Şekil 1.16. Toplam 102 patent ve yayından çeşitli kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin istatistikleri [Uchino, 2008].

BT'nin doğasında düşük T_c ($\leq 120^\circ\text{C}$) ve meydana gelen birçok polimorfik (çok biçimli) faz dönüşümleri uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Son dönemlerde, NBT ve $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (KBT) gibi diğer kurşunsuz katı eriyik bileşikleri MFS'de veya PZT benzeri relaksör-PT sistemleri elverişli özellikler gösterir. Ancak, bu sistemler bir kutupsuz faz geçiş sıcaklığı T_c sıcaklığının çok altında, belirli bir şekilde sınırlı işlem sıcaklık aralığı sergiler [Zhang et al., 2007].

Kurşun içermeyen bileşimler arasında KNN, PZT ile kıyaslanabilir yüksek piezoelektrik özellikleri, büyük elektromekaniksel bağlaşma katsayıları, yüksek Curie sıcaklığı ($\sim 420^\circ\text{C}$), sağlığa zararlı element bizmuttan oluşan $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ve $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ gibi kurşunsuz piezoelektrik seramiklere oranla daha iyi çevresel ve insan dokularına uyumu nedeniyle gelecek vaat etmektedir [Mgbemere et al., 2009], [Huang et al., 2010], [Li et al., 2008].

1.5.4. Potasyum Sodyum Niyobat ve İlişkili Malzemeler

(K,Na)NbO₃'ün piezoelektrik özellikleri ve geliştirilen ferroelektrik özellikleri ilk kez Egerton ve Dillon tarafından % 47,5 potasyum bileşiminde araştırılmıştır [Li et al., 2008], [Rödel et al., 2009].

K_{1-x}Na_xNbO₃ (KNN), Saito ve meslektaşlarının çalışması ise, bizmut alkali titanat-esaslı malzemelerin özelliklerinden üstün son 5 yılın en çok araştırılan kurşunsuz ferroelektrik sistemidir. 2004 yılında, Toyota Merkez Araştırma Laboratuvarı'ndaki (Toyota Central Research Laboratory) bu grup Li, Ta ve Sb ile modifiye edilen (iyileştirilen) KNN malzemelerinin oda sıcaklığında PZT ile kıyaslanabilir piezoelektrik özelliklerini rapor etmişlerdir [Rödel et al., 2009]. (001) doğrultusu odaklı dokulu (textured) olarak hazırlanan ve LF4T olarak adlandırılan KNN seramikler ile ticari PZT4 bileşiminin piezoelektrik özellikleri Tablo 1.2' de gösterilmektedir [Setter, 2008].

Tablo 1.2. Modifiye edilen KNN ve PZT4'ün özelliklerinin kıyaslanması [Setter, 2008].

Piezoelektrik Özellik		Birimler	LF4T (Toyota)	PZT4
Curie sıcaklığı	T _c	(°C)	253	250
Piezoelektrik	k _p		0,61	0,60
Bağlaşma katsayısı				
Piezoelektrik	d ₃₁	(pCN ⁻¹)	152	170
Yük katsayısı	d ₃₃	(pCN ⁻¹)	416	410
Piezoelektrik	g ₃₁	(10 ⁻³ VmN ⁻¹)	11,0	8,3
Gerinim katsayısı	g ₃₃	(10 ⁻³ VmN ⁻¹)	29,9	20,2
Dielektrik sabiti	ε ₃₃ /ε ₀		1570	2300
Normalize gerinim	S _{mak} /E _{mak}	(pmV ⁻¹)	750	700

Bu rapor, tüm dünyada kurşunsuz malzemelerin daha sonraki faaliyetlerin tetiklemiştir. Ancak, aynı ailedeki bazı malzemeler daha önce endüstriyel olarak ilgi çekmiştir. Böylece, Murata Manufacturing Co.1998 ve 1999' da Li -Ta ve ilave elementler ile modifiye edilen KNN seramiklerin patentlerini almıştır. Avrupa'da, KNN esaslı malzemelerde ilk büyük ölçekli Avrupa projeleri 2001 yılında başlamış

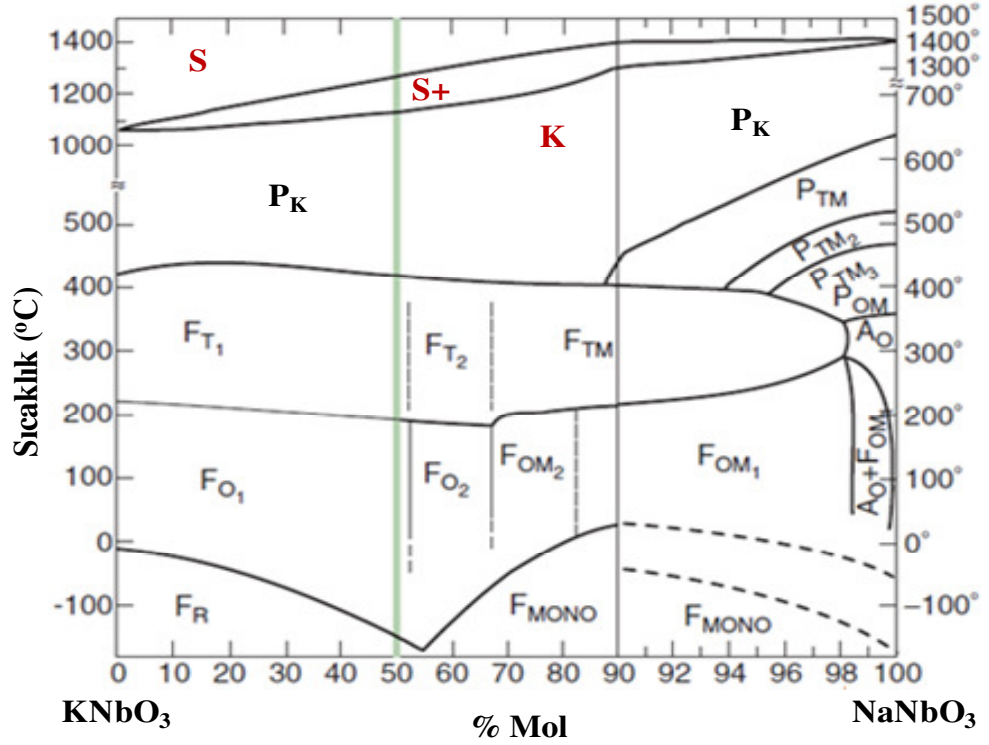
ve kurşunsuz piezoelektriklerin geliştirilmesi için projeler 2001 yılından itibaren Avrupa Birliği tarafından ya da ulusal düzeyde finanse edilmiştir [Rödel et al., 2009].

1.5.5. Kurşun İçermeyen $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ Katı Eriyik (Çözelti) Sistemi ve Özellikleri

Potasyum sodyum niyobat (KNN), KNbO_3 ve NaNbO_3 olarak adlandırılan iki alkali niyobatın katı eriyiğidir [Hang et al., 2008]. Potasyum niyobat (KN), Bmm2 uzay grubu ile oda sıcaklığında ortorombik simetrlili perovskit ferroelektriktir ve BaTiO_3 (BT) ile benzer faz dönüşümlerine sahiptir [Hang et al., 2008], [Biol et al., 2005]. Ancak, KN' nin bütün faz dönüşümleri BT' den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [Maeder et al., 2004], [Hang et al., 2008]. KN, 435°C üzerindeki sıcaklıklarda paraelektrik kübik ($m\bar{3}m$), 435°C ile 225°C sıcaklıkları aralığında tetragonal ($4mm$), -10 ile 225°C sıcaklıkları arasında ortorombik ($mm2$) ve -10°C 'den düşük sıcaklıklarda rombohedraldir ($3m$) [Kosec et al., 2008], [Tichy et al., 2010]. Ferroelektrik faz dönüşümleri, birinci derecedendir ve geçişlerde kafes deformasyonu sonucu ve Nb iyonunu yerdeğiştirmesini kapsayan termal histerisis içerir [Liang et al., 2009]. KN, çok yüksek elektro optik katsayılarına sahiptir ve bu özelliği ile yüksek hız elektro optik modülasyon uygulamaları için ilgi çekicidir [Wersing et al., 2008].

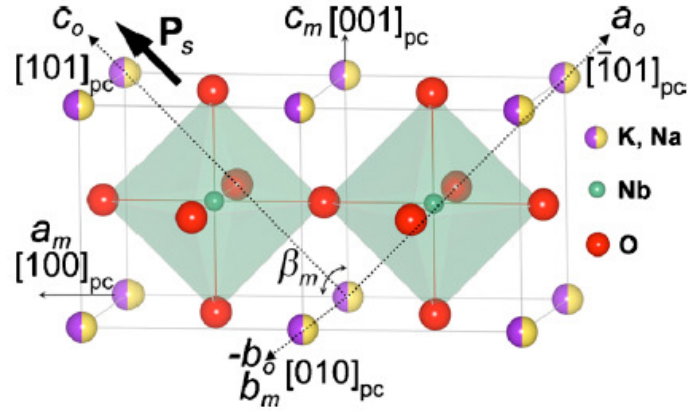
Sodyum niyobat perovskit yapılı ABO_3 -tipi bileşiklerden biridir [Drulis Konieczny, 2000]. NaNbO_3 (NN) P4mm uzay grubu ile oda sıcaklığında ortorombik simetrlili antiferroelektriktir ve T_c ise 355°C ' dir [Hoffmann et al., 2008], [Hang et al., 2008]. -20K - 1000K aralığında 170, 635, 755, 845, 915 K sıcaklıklarında bu malzemede altı faz dönüşümü gerçekleşir Bu dönüşümler oksijen oktahedralarının eğilmeleri ve merkezi iyonun ötelenmesi ile bağlantılıdır. Dönüşümler bazı özelliklerin değişimine eşlik eder; örneğin ferroelektrik (FE)'den antiferroelektrik (AFE) faz dönüşümü 170 K'dir [Drulis and Konieczny, 2000]. KN ve NN' nin sırasıyla ergime sıcaklıkları 1040°C ve 1420°C ' dir [Kosec et al., 2008].

KNN katı eriyiği ferroelektrik ve antiferroelektrik bileşenlerden oluşması itibariyle PZT sistemine benzemektedir. 400°C' yi aşan yüksek Curie sıcaklığı ile ferroelektrik fazda KN'ye NN ilavesi sonucudur [Hang et al., 2008], [Maeder et al., 2004].



Şekil 1.17. KNbO₃-NaNbO₃ ikili faz diyagramı (yüksek potasyum ile F_R-ferroelektrik rombohedral, F_{MONO}-ferroelektrik monoklinik, F_{O1}-ferroelektrik ortorombik, F_{O2}-ferroelektrik ortorombik, sınırlı katkısız NaNbO₃ alanında F_{OM1}-ferroelektrik ortorombik, F_{OM2}-ferroelektrik ortorombik, F_{T1} yüksek potasyum ile ferroelektrik tetragonal, F_{T2}-ferroelektrik tetragonal, F_{TM} katkı maddeleri ile elde edilen ferroelektrik tetragonal, A₀-antiferroelektrik ortorombik, P_K-paralektrik kübik, P_{OM}-paraelektrik ortorombik, P_{TM1}- paraelektrik tetragonal, P_{TM2}- psödo paraelektrik tetragonal, P_{TM3}-psödo paraelektrik tetragonal) [Kosec et al., 2008] (Not: Yüksek sıcaklıklarda skalalar büyütülmüştür).

KNN perovskit ferroelektriktir ve oda sıcaklığında Amm2 uzay grubu ile ortorombik yapıya sahiptir. Ancak, KNN perovskit tipi ABO₃ alt hücreleri (subcell) a_m=c_m>b_m (a= 5,6398 Å, b=3,9444 Å ve c=5,6709 Å) kafes parametreleri ile monoklinikken, b_m eksenini a_mc_m düzlemine dik doğrultuda ve β_m 90°'den biraz daha fazladır. KNN kafes yapısı beraberinde ortorombik a_o, b_o, c_o koordinatları ve psödo-kübik eksenler Şekil 1.18'de resmedilmiştir [Lu et al., 2010], [Lin et al., 2007].



Şekil 1.18. a_o , b_o , c_o ortorombik koordinatlı KNN kafes yapısı ve psödo-kübik göstergeleri. ABO_3 perovskit tipi KNN alt hücreleri a_m , b_m , c_m ortorombik simetriye sahiptir [Lu et al., 2010].

1955 yılında morphotropik faz sınırı $x \sim 0,5$ olduğunda iki ortorombik ferroelektrik fazın varlığı belirlenmiş ve MFS'na özgü olarak maksimum kalıntı polarizasyon (P_r), minimum zorlayıcı elektrik alan (E_c) kaydedilmiştir [Shrout and Zhang, 2007]. $[001]_{\text{Kübik}}$ yönünde büyütülen $K_{0,14}Na_{0,86}NbO_3$ tek kristalinin 25°C sıcaklıktaki P-E ölçümlerinde ise $P_r \sim 29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \sim 45 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir [Noguchi and Miyayama, 2010]. (001) yönü odaklı tek kristal $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ seramiklerde ise piezoelektrik kat sayıları $d_{33} \sim 160 \text{ pC}/\text{N}$ 'dir. Ferroelektrik-paraelektrik faz dönüşüm sıcaklığı 393°C olarak bulunmuştur [Lin et al., 2009].

KNN, yaklaşık 200°C sıcaklıkta ortorombik- tetragonal ve 420°C sıcaklıkta ise tetragonal- kübik faz ve yaklaşık -160°C sıcaklıkta rombohedral faz dönüşümlerine sahiptir [Kosec et al., 2008], [Maeder et al., 2004]. KNN için katılma ve sıvılaşma sınırı yaklaşık 1140°C ve 1280°C 'dir [Kosec et al., 2008]. KNN için sinterleme sıcaklığı 1090°C ile 1120°C aralığındadır [Maeder et al., 2004].

1.5.6. KNN Üretiminde Meydana Gelen Zorluklar

Katkısız KNN seramikler geleneksel sinterleme yönteminde yoğunlaşma zorluğu nedeniyle daha düşük elektriksel özellikler sergilemektedir ve atmosferik koşullarda, geleneksel sinterleme yöntemiyle sinterlenen $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$

seramiklerin dielektrik geçirgenlikleri 200-700, d_{33} ise 80-120 pC/N'dır [GuO et al., 2005], [Kosec et al., 2008]. Yoğunlaşmada meydana gelen zorlukların çeşitli nedenleri vardır. Bunlardan ilki, KNN' nin faz kararlılığının 1140°C'de sınırlı olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme bu nedenle mümkün değildir [Kosec et al., 2008]. Yüksek sıcaklıklarda alkali türlerin uçucuğu problem yarattığı için düşük sinterleme sıcaklığı gereklidir ve bu sıcaklıklarda yüksek yoğunluğa sahip seramikler elde etmek zordur [Leontsev and Eitel, 2010]. Buna ek olarak, stokhiometrideki değişimler (hem sodyum ve hem de potasyum fazlalığı) ekstra faz oluşumuna neden olur. Potasyum fazlalığı yoğunlaşmaya yardımcı sıvı faz oluşumu sağlayabilir. Ancak oluşan bazı sıvı fazlar büyük ölçüde higroskopiktir ve ilk olarak nemli olmasına rağmen son örnekte hızlı bir şekilde dağılır [Maeder et al., 2004].

Günümüzde, atmosferik koşullarda sinterlenen KNN seramiklerin yoğunlaşma ve elektriksel özelliklerinin düzenlenmesi amacıyla dört yol izlenebilir. Bunlardan ilki, KNN bileşimine BaTiO₃, SrTiO₃, LiNbO₃, LiTaO₃, LiSbO₃ eklenerek KNbO₃-NaNbO₃ faz diyagramında yeni bir katı eriyik formunu döndürerek KNN seramiğin faz kararlığı sağlamadır [Dua et al., 2006]. LiNbO₃, LiTaO₃ veya SrTiO₃ ile modifiye edilen KNN seramiklerin kalınlık bağlaşma katsayısı $k_t > \% 50$ ve Li-ile modifiye edilen seramiklerde ters piezoelektrik katsayı 200 pm/V civarında ve Li ve Ta ile modifiye edilen seramiklerde ise $k_t > \% 50$ ve ters piezoelektrik katsayı ise 300 pm/V'tur [Hollenstein et al., 2007].

İkinci bir yol ise, KNN seramiklerde alışılmışın dışında sıvı faz oluşumu sayesinde sinterleme sıcaklığını düşürerek ve etkin bir şekilde yoğunlaşmayı sağlayan K₄CuNb₈O₂₃ (KCN), K_{5,4}CuTa₁₀O₂₉ (KCT), CuO ve ZnO gibi sinterleme yardımcıları (sintering aid) eklenmesidir [Dua H. ve ark., 2006], [Kosec et al., 2008]. Üçüncü yol ise, yoğun KNN seramiklerin sıcak presleme ve spark plazma sinterleme gibi farklı üretim metotları kullanılarak sentezlenmesidir [Dua et al., 2006]. Sıcak presleme (hot pressing) ile üretilen KNN seramiklerin ise teorik yoğunluğa yakın, yüksek Curie sıcaklığı ($T_c \sim 420^\circ\text{C}$), yüksek kalıntı polarizasyon ($P_r \sim 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), yüksek piezoelektrik katsayısı ($d_{33} \sim 160 \text{ pC}/\text{N}$) ve yüksek elektromekaniksel bağlaşma katsayılarına ($k_p \sim \% 45-47$) sahip olduğunu belirtilmiştir [Dua et al., 2006], [Kosec et al., 2008]. Spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile sinterlenen K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ seramiklerde düşük sinterleme sıcaklığında (920°C) $d_{33} \sim 148 \text{ pC}/\text{N}$

ve $k_p \sim 38,9$ değerleri elde edilmiştir [Zang et al., 2010]. Dördüncü yol ise, oksijence zengin atmosferik koşullarda yapılan sinterleme ile elektriksel özelliklerin iyileştirilmesidir [Hang et al., 2008].

Ancak, sıcak presleme ve spark plazma sinterleme gibi tekniklerin çok yüksek maliyetli olması ve presleme tekniklerinin zorluğunun dikkate alınması nedeniyle çoğunlukla endüstriyel uygulamalarda kullanılması mümkün değildir [Zang et al., 2010]. Ayrıca, son dönemlerde KNN matrikse katkılanan doping elementleri ile geleneksel sinterleme prosesleri yoğun KNN seramik üretiminde olumlu sonuçlar vermektedir [Li et al., 2008]

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Perovskit yapılı PZT seramikler üstün dielektrik, piezoelektrik özellikleri ve elektromekaniksel bağlaşma katsayıları nedeniyle eyleyici (actuator), resonatör, algılayıcı (sensor), dönüştürücü (transducer) ve diğer elektromekaniksel aletler olarak yaygın kullanılmaktadır. Ancak, PZT ağırlıkça % 60 kurşun içermektedir. Kurşun sinterleme esnasında kurşun oksit olarak kolayca buharlaştığı ve atmosfere karıştığı için çevresel problemlerin yanı sıra insan sağlığı ile ilgili endişeler artmaktadır. Bu nedenle kurşun içermeyen fakat özellikleri PZT ile kıyaslanabilir piezoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu malzemeler arasında kurşunsuz piezoelektrik seramik olan potasyum sodyum niyobat (KNN), yüksek piezoelektrik özellikleri nedeniyle PZT'ye alternatif olarak gösterilebilir.

KNN seramiklerin geleneksel sinterlenme yöntemi ile elde edilmesi hem düşük maliyeti hem de daha büyük kütleler halinde üretimi açısından elverişli görünmesine rağmen, KNN seramiklerin geleneksel sinterleme yöntemi ile sinterlenmesinde çeşitli zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle son dönemlerde, KNN seramiklerin sinterlenme ve elektriksel özelliklerini düzenlemek amacıyla yeni sistemlerin bulunması için çaba sarf edilmektedir. % 6-7 Li katkılı KNN seramiklerin MFS'de ortorombik ve tetragonal fazlar içerdiği ve MFS'de piezoelektrik katsayısı ~ 200-235 pC/N ve ~ 0,38-0,44 düzlemsel bağlaşma katsayısı ve bağlaşma katsayısı~ 0,44-0,48 ulaşan değerler ile piezoelektrik özelliklerin maksimum olduğu belirlenmiştir [Hollenstein E. et al., 2005]. Ayrıca, KNN seramiklere sinterlemeye yardımcı (sintering aid) bakır oksit (CuO) katkısı yapıldığında, yoğunlaşmayı düzenlediği, sinterleme sıcaklığını azalttığı ve böylece KNN seramiklerin özelliklerini iyileştirdiği, ayrıca iyonik yarıçapı 0,73 Å olan Cu' nun B-konumu iyonu Nb⁵⁺ ile alıcı (akseptör) dopant olarak yer değiştirerek ilginç elektriksel davranışlara da yol açtığı bilinmektedir [Lin et al., 2008 ; Alkoy and Papila, 2010].

Tüm bu bilgilerden yola çıkılarak, bu tez çalışmasında katkısız KNN, % 7 Li katkılı (K_{0,465},Na_{0,465},Li_{0,07})NbO₃, farklı bakır oksit (CuO) katkılı (% 0,5-1,0 mol) KNN seramiklerin hazır ticari toz kullanılmadan, atmosferik koşullarda geleneksel sinterleme yöntemi ile yoğun formda üretimi ve bununla bağlantılı olarak yüksek

piezoelektrik özelliklerin elde edilmesi ve yapılan katkıları ile değişen özelliklerin detaylı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tozların hazırlanmasından pelet örneklerin basılarak hazırlanma koşullarına kadar yaş yoğunluğu arttıracak bir takım iyileştirmeler yapılmıştır. Buna ek olarak, yaş yoğunluğu arttırılan örneklerin sinterleme aşamaları detaylı şekilde çalışılarak yoğunlukta en üst noktaya ulaşılmaya çalışılmıştır. Daha sonra farklı kompozisyonlardaki tüm örneklerin yapısal ve elektriksel analizleri yapılarak yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasından şu ana kadar iki bilimsel makale (SCI) yayına kabul edilmiş ve iki uluslararası konferansta sözlü sunum yapılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

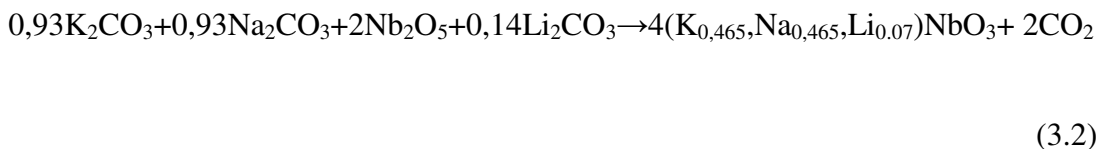
Bu deneysel tez çalışmasında toz sentezinde kullanılan ham maddeler, ticari referansları ve özellikleri Tablo 3.1’ de detaylı olarak belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Toz sentezinde kullanılan ham maddeler, ticari referansları ve özellikleri

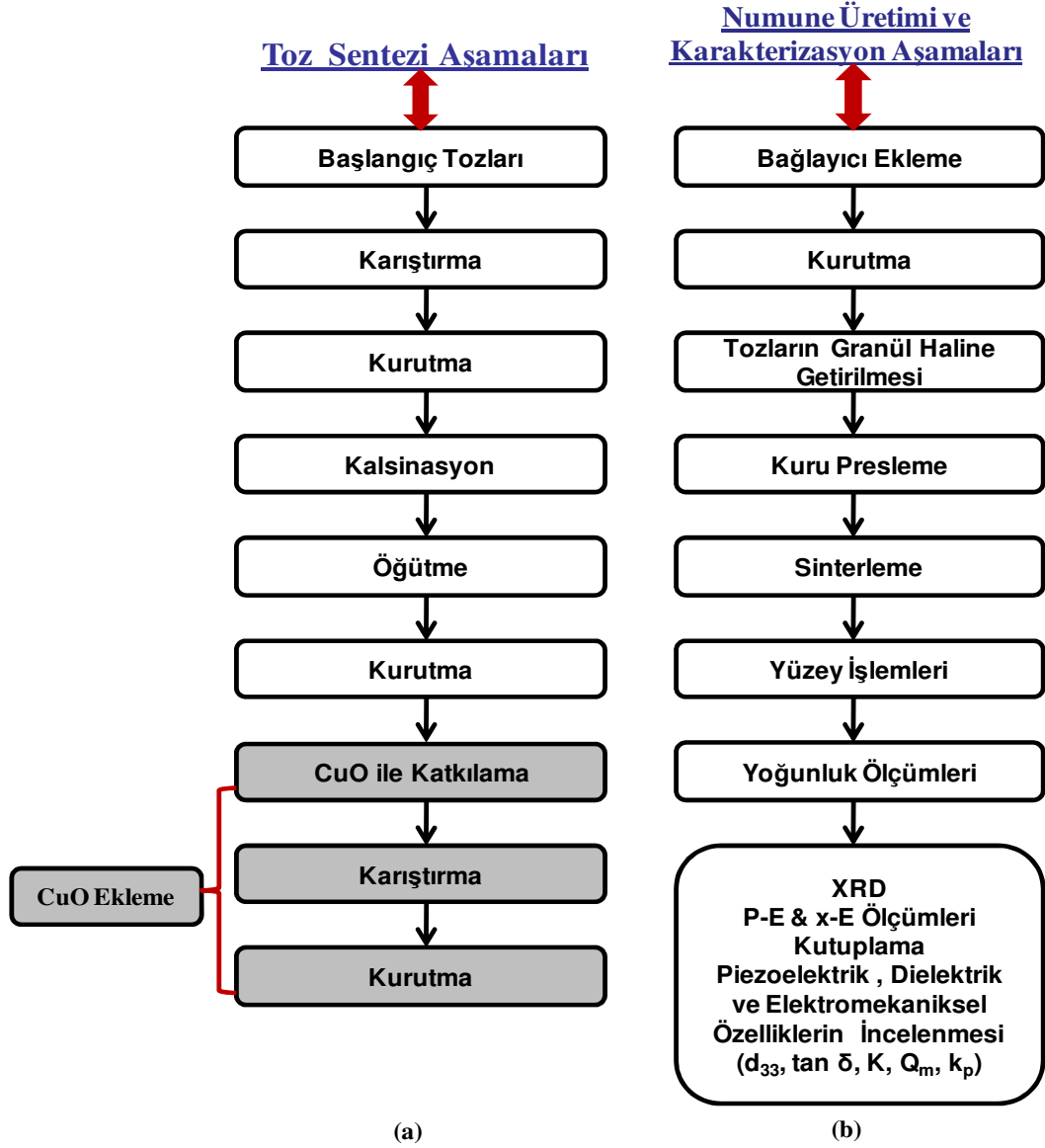
Ham Maddeler	Ticari Referanslar	Safılık (%)	(gr/cm ³)	Erime Sıcaklığı (°C)
Na ₂ CO ₃	Alfa Aesar, Almanya	98	2,53	—
K ₂ CO ₃	Alfa Aesar, Almanya	99	2,29	891
Li ₂ CO ₃	Alfa Aesar, Almanya	—	—	—
Nb ₂ O ₅	Alfa Aesar, Almanya	99,5	4,6	1520
CuO	Alfa Aesar, Almanya	—	—	—

3.1.1. Tozların Sentezlenmesi

Bu deneysel çalışmada numunelerin yoğun formda üretilmesi ve özelliklerinin artırılması amacıyla lityum (Li) ve sıvı faz oluşumunu sağlayan sinterleme yardımcısı (sintering aid) CuO katkısı kullanılmıştır. Numune üretimi için gerekli toz sentezinde Tablo 3.1 ile belirtilen ham maddeler kullanılmıştır. Ayrıca 3.1, 3.2 denklemlerindeki stokiometrik oranlar kullanılarak Şekil 3.1(a)’da gösterilen aşamalar takip edilerek toz sentezi yapılmıştır. Numune üretimi ve elektriksel karakterizasyon işlemleri için ise, Şekil 3.1(b)’deki aşamalar takip edilmiştir.



Kalsinasyon işlemi uygulanan KNN tozlarına % 0,5 mol, % 1,0 mol CuO ve KL tozlarına % 1,0 mol CuO eklenmiştir. Böylece, CuO katkısı ile meydana gelen değişim gözlenmiştir.



Şekil 3.1. (a) Toz sentezi, (b) numune üretimi ve elektriksel karakterizasyon aşamalarının akış şemaları.

3.2.2. Tozların Üretim Yöntemi

Tozların sentezlenmesi sırasında, karıştırma ve tozların öğütme işlemleri için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Bütün tozlar, 3 mm çapındaki stabilize ZrO_2 bilyalar ve tozların homojen olarak karışmasını sağlayan ethanol yardımıyla plastik

Nalgene™ marka kap içerisinde 24 saat süresince bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Ardından, kurutma işlemi uygulanan tozlar 60°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletildikten sonra, kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tozlara ikişer kez kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Tozlarda kalsinasyon işlemi sonrası meydana gelen topakların giderilmesi amacıyla kabın yarıdan fazlası bilya ile dolu olacak şekilde tozlara bilyalı değirmende 24 saat kırma işlemi uygulanmıştır. Karışma ve öğütme işlemleri sonrası tozların kurutulması için 50°C-80°C yüzey sıcaklığına sahip Hierof marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.3. Seramiklerin Şekillendirilerek Pelet Haline Getirilmesi

Kalsinasyon işlemi uygulanan tozlara, Nalgene™ kaplar içerisinde ZrO_2 bilyalar, % 10 oranında polimerik esaslı bağlayıcı ve çözücü olarak ethly methyl keton kullanılarak bilyalı değirmende 6 saat karışma işlemi uygulanmıştır. Karışma işlemi uygulanan tozlar aynı gün içerisinde, manyetik karıştırıcıda ısı kullanılarak kurutulmuş ve 425 μm 'luk elek yardımıyla granül haline getirilmiştir. Bu tozlar, 12 mm çapındaki disk şeklindeki kalıba 0,5 g'lar halinde konularak, eş eksenli kuru preste 2 dakika süre ile 75 MPa basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir.

3.2.4. Sinterleme Yöntemi ve Sinterleme Sıcaklıkları

Bu çalışmada yoğunlaşma sorunu yaşanan KNN seramiklerin sinterleme yardımcısı kullanılmadan ve sinterleme yardımcıları kullanılarak yoğun formda üretilmesi amaçlanmıştır. KNN seramiklere ait literatür çalışmaları incelendiğinde sinterleme sıcaklıklarının 1065°C ile 1135°C arasında olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, farklı katkı oranları ile hazırlanan örnekler farklı sıcaklık, süre ve ısıtma hızları uygulanarak en uygun sinterleme koşulları belirlenmiştir. Ayrıca, tüm numuneler polimerik esaslı bağlayıcı kullanılarak hazırlandığı için bağlayıcının yapıdan uzaklaştırılması amacıyla, 270°C' de 30 dakika ve 550-600°C' de 30 dakika ve daha sonra ise her kompozisyon için belirlenen uygun sinterleme sıcaklıkları ve bekleme süreleri uygulanarak kademeli olarak sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Katkısız $(K_{0,5},Na_{0,5})NbO_3$ (KNN) seramikler için sinterleme sıcaklığı 1100°C' de 4 saattir. $(K_{0,465},Na_{0,465},Li_{0,07})NbO_3$ (KL) seramikler için ise, 10°C/dk, 5°C/dk ısıtma

hızları ile 1090°C ve 1070°C'de 1 saat, 4 saat bekleme sürelerinde sinterleme işlemi uygulanmıştır. % 0,5 mol CuO katkılı seramikler 10°C/dk ısıtma hızı ile 1090°C'de 4 saat süresince sinterlenirken, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramikler ise 10°C/dk ısıtma hızı ile 1070°C'de 4 saat süresince sinterlenmiştir.

KL seramik tozlarına CuO katkısı etkisinin belirlenmesi amacıyla molce %1,0 CuO eklenerek hazırlanan $(K_{0,465}, Na_{0,465}, Li_{0,07})NbO_3 + \% 1,0$ mol CuO seramiklere (KLC) ise 10°C/dk ısıtma hızı ile 1070°C ve 1090°C'lik sıcaklıklarda 4 saat bekleme sürelerinde sinterlenme işlemi uygulanmıştır.

3.2.5. Sinterleme Sonrası Yüzey İşlemleri ve Elektrotlama İşlemi

Elektriksel ölçümlerin doğru sonuç vermesi açısından numune yüzeylerinin paralel olması önemlidir. Bu nedenle, sinterleme sonrası tüm numunelerin tüm numuneler için sırasıyla 800, 1200, 2000 numaralı silisyum karbür (SiC) zımparalar kullanılarak yüzey paralellikleri sağlanmıştır. Numunelere elektrik alan uygulanabilmesi için numune yüzeylerinin iletken hale getirilmesi gerekmektedir. Öncelikle yüzey işlemleri tamamlanan tüm numuneler aseton ile temizlenmiş ve ardında etüvde kurutulmuştur. Gümüş-platin (Ag-Pt) pasta numunelerin yüzeylerine ince katman halinde sürüldükten sonra, 5°C/dk ısıtma ve soğuma hızlarında 850°C'de 30 dakika beklemek suretiyle uygulanan elektrotun numunelerin yüzeylerine tutunması sağlanmıştır.

3.2.6. Mikroyapı Analizleri

Sinterleme sonrası uygun sinterleme koşullarının belirlenmesi ve kullanılan katkılar ile mikroyapıda meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla Philips XL30 SEM (FEI, Amerika) marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bir sonraki aşamada ise uygun sinterleme koşulları belirlenen örnekler SiC zımpara ile zımparalandıktan sonra, yüzeyler alümina pasta kullanılarak keçe yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılan yüzeyler aseton ile temizlendikten sonra, sinterleme sıcaklığının 50°C daha düşük sıcaklıkta ısıl dağlama (thermal annealing) işlemi uygulanarak örneklerin tane sınırlarının belirgin olarak incelenmesi sağlanmıştır.

3.2.7. Faz Oluşumunun İncelenmesi

Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen seramik tozlarının ve sinterleme sonrası elde edilen seramik örneklerin faz oluşumlarının incelenmesi amacıyla, CuK_α ($\lambda=1,5405^\circ\text{A}$) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı, adım aralığı $0,02^\circ$ ve tarama hızı $1^\circ/\text{dk}$ olacak şekilde uygulanarak $2\theta = 20^\circ-60^\circ$ arası alınmıştır.

3.2.8. Deneysel ve Teorik Yoğunlukların Belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin oda sıcaklığındaki yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bu teknik, numunelerdeki açık gözenek miktarı hakkında bilgi vermektedir. Öncelikle numunelerin kuru ağırlıkları (W_1) ölçülmüştür. Numunelerin askı ağırlıklarını ölçümü öncesinde, destile su içerisine konulan numuneler 20 dakika vakum ortamında bekletilerek açık gözeneklerin su ile dolması sağlanmıştır. Bu işlem sonrasında numunelerin askıdaki ağırlıkları (W_2) ölçülmüştür. Son olarak numunelerin yüzeylerindeki su, nemli bir bez ile silinerek ıslak ağırlıkları (W_3) ölçülmüştür. Bu ölçümler beşer kez tekrarlanıp ortalaması alınarak doğruluk oranlarının artması sağlanmıştır. 3.4 ve 3.5 eşitlikleri kullanılarak numunelerin deneysel ve görelî yoğunlukları belirlenmiştir.

$$\rho_{deneysel} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (3.4)$$

$$\% \rho_{goreli} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.5)$$

3.3. Elektriksel Karakterizasyon Aşamaları

3.3.1. Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Hioki marka (Japan) indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre kullanılarak 100 kHz frekans değerindeki ölçümlerde, numunelerin kutuplama öncesi ve kutuplama işleminden 24 saat sonraki kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri ölçülerek, dielektrik sabit (K) hesaplanmıştır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybın (D) sıcaklığa göre değişimi ise oda sıcaklığından başlanarak 2°C/dk ısıtma hızı ile 500°C ve 525°C sıcaklıklara kadar 100 kHz frekans değerlerinde ölçülmüştür. Böylece hazırlanan numunelerin dielektrik sabiti (K) ve dielektrik kaybın sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

3.3.2. Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Döngüsü Ölçümleri

Elektrotlama işlemi sonrası seramiklerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüleri ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin belirlenmesi amacıyla Radiant–Precision marka ferroelektrik test sistemi kullanılmıştır. P-E ölçümleri sırasında 5-50 kV/cm arasında değişen elektrik alan ile 100 ve 300 ms histerisiz periyotlarında yapılmıştır.

3.3.3. Gerinim-Elektrik Alan (x-E) Ölçümleri

Uygulanan elektrik alan ile % gerininin belirlenmesi amacıyla MTI2000 fotonik sensör (MTI Inc., Amerika) cihaz kullanılmıştır. Elektrik alan ise Radiant–Precision marka cihaz ile uygulanmıştır. Unipolar ve bipolar x-E ölçümleri sırasında 40-50 kV/cm değişen elektrik alanlar altında ve 100 ve 300 ms histerisiz periyotlarında alınmıştır.

3.3.4. Kutuplama

Tüm numuneler Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu içerisinde 80°C sıcaklıkta, 30 dakika süresince 30-45 kV/cm elektrik alan altında

kutuplanmıştır. Elektrik alan, Trek Marka (Model 610 D COR-A-TROL) yüksek voltaj kaynağı Amplifier/Kontroller cihazı ile uygulanmıştır.

3.3.5. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümü

Kutuplama işleminin 24 saat sonrası tüm numunelerin Pennebaker Model 8000 Piezo Test cihazı ile piezoelektrik katsayıları (d_{33}) ölçülmüştür.

3.3.6. Mekanik Kalite Faktörü (Q_m) Ölçümü

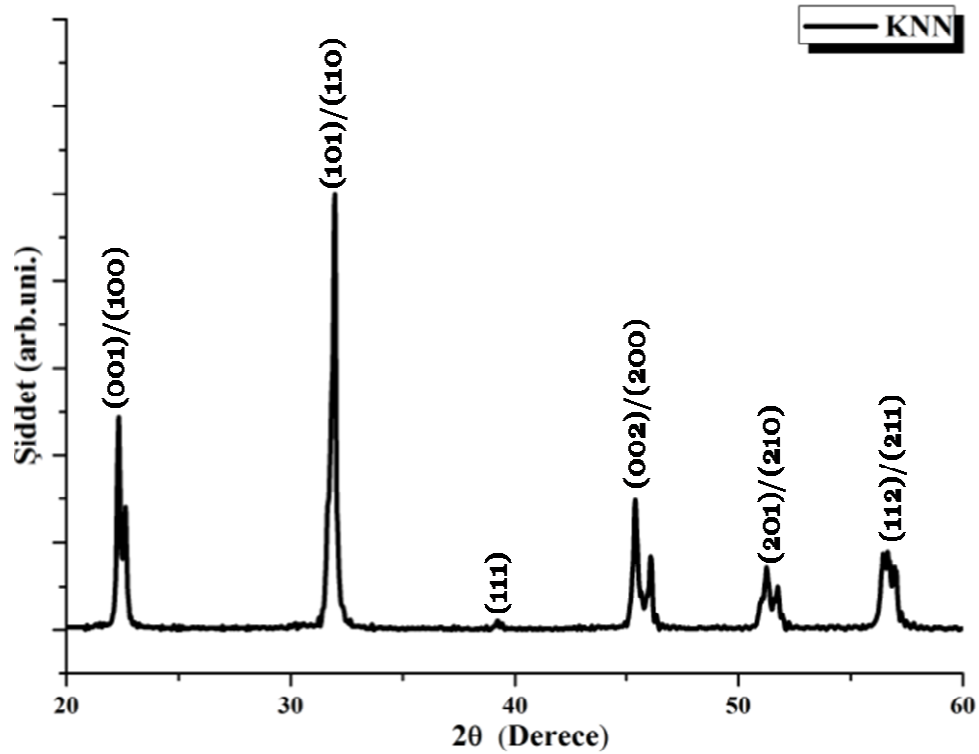
Kutuplama işleminin 24 saat sonrası tüm numunelerin admittans-frekans ölçümleri için HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Agilent Teknolojileri, Amerika) marka cihaz kullanılmıştır. Ölçülen rezonans (f_r) ve anti-rezonans (f_a) frekansları kullanılarak Eş1.20 ile Q_m mekanik kalite faktörü ve Eş 1.19 bağıntısı ile bağlaşma faktörü (k_p) hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Sentezlenen Tozların Karakterizasyonu

4.1.1. KNN Tozunun Faz Oluşumunun İncelenmesi

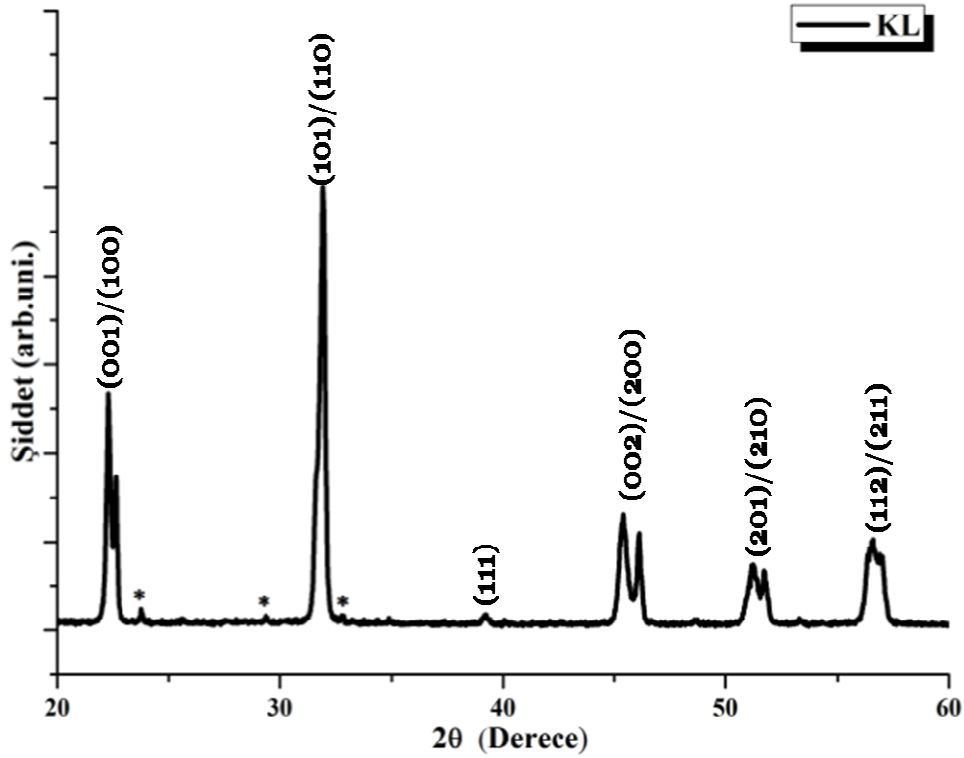
5°C/dk ısıtma hızı ile 900°C'de 4 saat kalsine edilen katkısız KNN tozuna ait X-ışınımı kırınım deseni Şekil 4.1' de gösterilmektedir. Morfotropik faz sınırında hazırlanan bu tozun X-ışınımı kırınım desenindeki pikler incelendiğinde, payroklor fazın yani diğer bir ifade ile herhangi istenmeyen ikincil faz içermediği tespit edilmiştir. Faz yapısı daha detaylı incelendiğinde ise, tipik ortorombik simetrlili saf (pure) perovskit yapı gözlenmiştir [Zuo R. and Rödel J., 2006]. Hong-Liang et al. (2006) çalışmasında 900°C'de 5 saat kalsine edilen katkısız KNN seramik tozları tipik ortorombik simetrlili saf perovskit yapılıdır, herhangi bir ikincil faza ratlanmamıştır [Hong-Liang et al., 2006]. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların bu çalışma ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.1 900°C'de 4 saat kalsine edilen saf $(K_{0.5},Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) tozunun X-ışını kırınım deseni.

4.1.2. KL Tozunun Faz Oluşumunun İncelenmesi

5 dk/°C ısıtma hızı ile 900°C'de 4 saat kalsine edilen KL tozuna ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu kırınım desenindeki pikler incelendiğinde payroklor faz içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, (002) ve (200) düzlemlerinden yansıyan $2\theta \sim 46^\circ$ civarındaki pikler incelendiğinde, sadece tetragonal fazı içerdiği tespit edilmiştir.

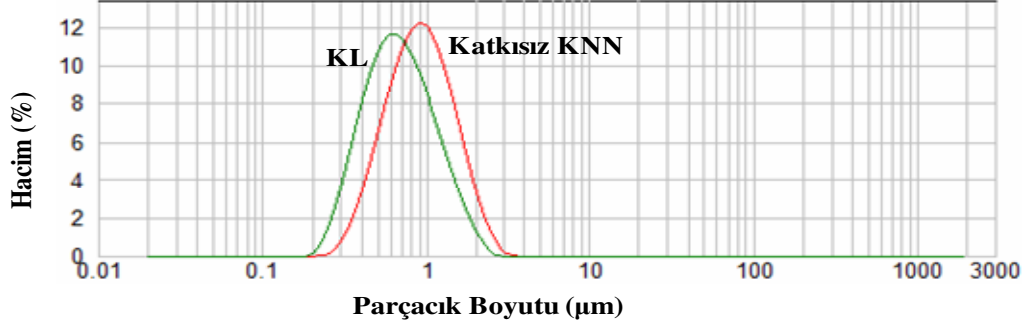


Şekil 4.2. 900°C'de 4 saat kalsine edilen KL tozunun X-ışını kırınım deseni, (*) payroklor faz.

4.1.3. Tozların Parçacık Boyutu Ölçümleri

Şekil 4.3' de morfortropik faz sınırında hazırlanarak 900°C'de 4 saat kalsine edilen katkısız KNN, 900°C' de 4 saat kalsine edilen KL tozlarına ait parçacık boyutu ölçümlerinin karşılaştırılmalı gösterimine yer verilmiştir. Şekil 4.3' te görüldüğü gibi, katkısız KNN tozu için ortalama tane boyutu (d_{50})=0,918 μm ve KL tozu için (d_{50})=0,676 μm olarak ölçülmüştür. Teknik seramiklerde tozun parçacık boyutu 1 μm ' den daha küçük olmalıdır. Tozun tane boyutu küçük olduğunda yüzey alanı arttarak sinterleme sıcaklığı düşer. Elde edilen parçacık boyutu ölçüm sonuçları

incelendiğinde numune üretimi için uygundur. Kalsinasyon sonrası katkısız KNN ve KL tozlarına parçacık boyutu ölçümü yapıldıktan sonra farklı mol oranlarında CuO eklendiği için katkılama işleminden sonra tekrar ölçüm yapılmamıştır.

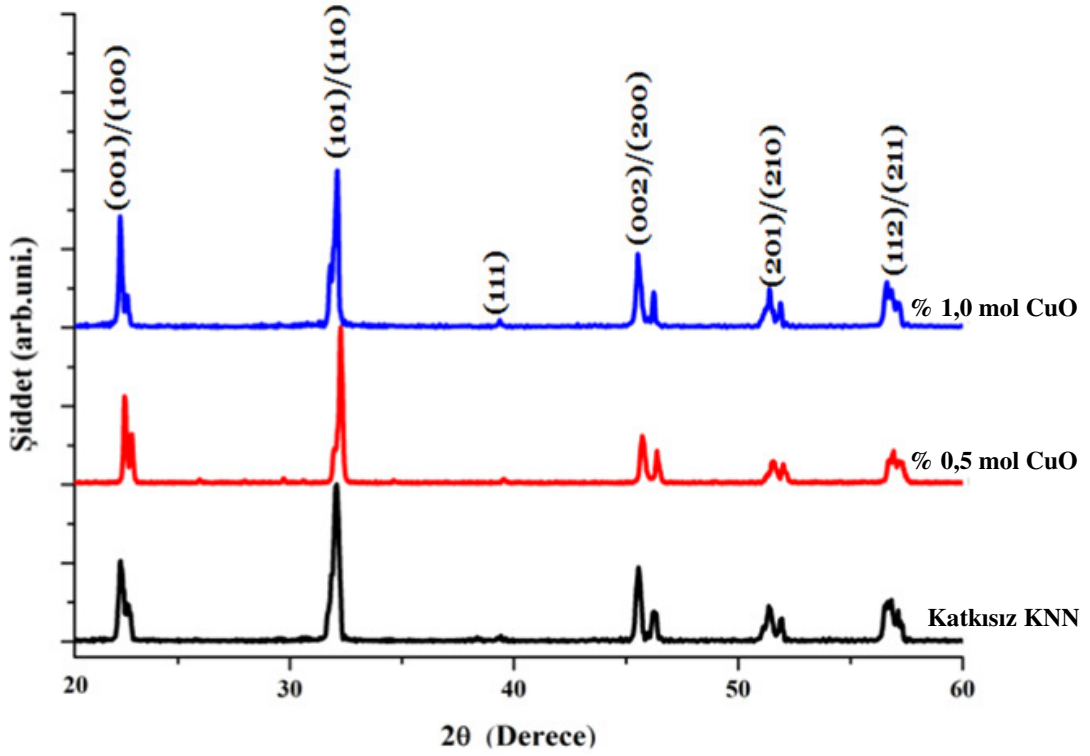


Şekil 4.3. Katkısız KNN ve KL tozlarına ait parçacık boyutu ölçümlerinin karşılaştırmalı gösterimi.

4.2. Seramiklerin Faz Oluşumunun İncelenmesi

4.2.1. Katkısız KNN ve CuO Katkılı Seramiklerin Faz Oluşumu

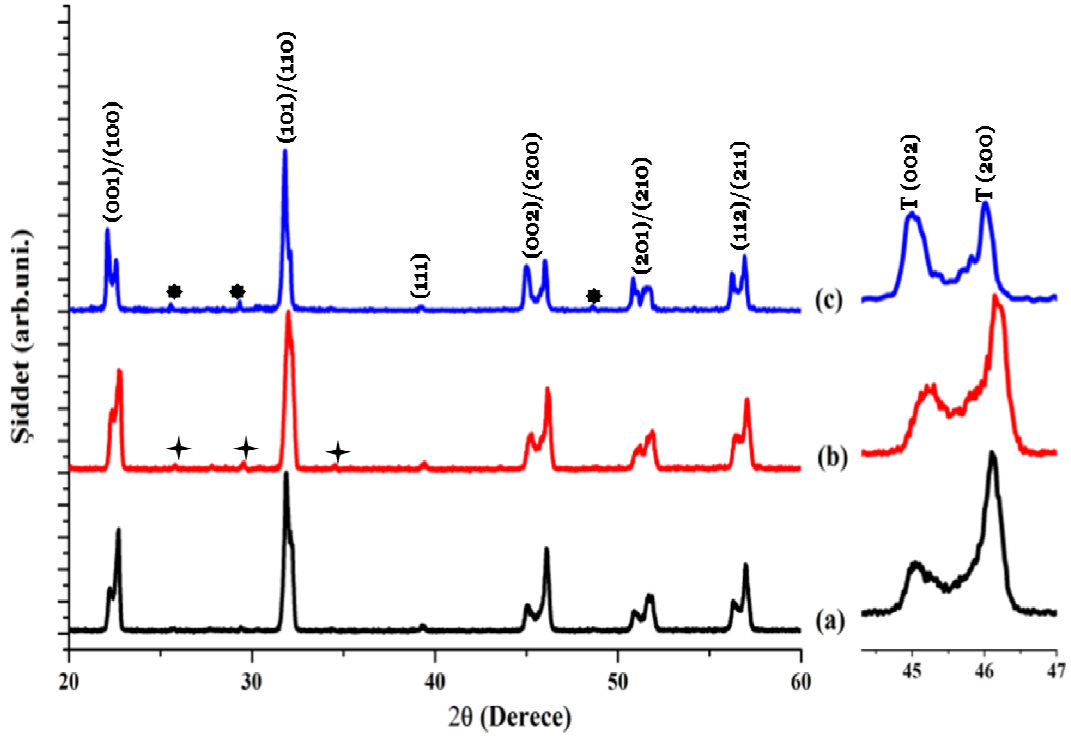
Şekil 4.4' te 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız (pure) KNN, 1090°C' de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol, %1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait X-ışınımı kırınım desenleri gösterilmektedir. Bilindiği gibi katkısız KNN seramiklerin oda sıcaklığındaki kristal yapıları, temel olarak monoklinik simetriye sahip perovskit alt hücreli (subcell) ortorombiktir [Dambekalne et al., 2010]. Şekil 4.4 incelendiğinde, tüm örnekler saf perovskit yapıda kristalleşmiştir [Alkoy and Papila, 2010]. Sinterleme yardımcısı uygulanmasına rağmen herhangi bir ikincil faza rastlanmamıştır ve katkısız KNN ile CuO katkılı örneklerin pikleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir [Alkoy and Papila, 2010]. Zuo and Rödel (2006) çalışmasında % 1,0 mol oranında yapılan oksit katkıları için, kırınım açılarının değişmemesi, kafes sabitinin çok az değiştiğine ve muhtemelen, katkı yapılan oksit miktarlarının düşük olduğuna işaret edebileceği belirtilmiştir [Zuo R and et al., 2006]. Şekil 4.4' deki XRD desenlerinde de benzer sonuçlar elde edildiğinden bu yorum bu tez çalışması içinde geçerli olabilir.



Şekil 4.4. 1100°C’de 4 saat sinterlenen KNN, 1090°C’de 4 saat sinterlenen %0,5 mol CuO katkılı KNN ve 1070°C’de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait X-ışınımı kırınım desenleri.

4.2.2. KL ve KLC Seramiklerin Faz Oluşumu

Şekil 4.5(a)’da 1090°C’ de 1 saat sinterlenen KL, Şekil 4.5 (b)’de 1070 °C’ de 4 saat sinterlenen KL ve Şekil 4.5(c)’de 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait X-ışınımı kırınım desenlerine yer verilmiştir. Şekil 4.5’ te görüldüğü gibi Li katkısı ve Li-CuO katkısı yapılan her iki örnek yine perovskit faza sahiptir. XRD desenleri dikkatli incelendiğinde ise, 1070°C’ de 4 saat sinterlenen KL ve KLC seramiklerin ikincil faz içerdiği belirlenmiştir. KLC seramiklerde sinterleme sonrası oluşan ikincil faz $\text{CuK}_5\text{Nb}_{11}\text{O}_{31}$ ’dir. Ayrıca, her üç örneğin (002)/(200) düzlemlerinden yansıyan $2\theta \sim 44.4^\circ - 46.5^\circ$ civarındaki piklerin sadece tetragonal faz içerdiği görülmektedir. Ancak, yapılan CuO katkısı ile KLC seramiklerin pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. (a) 1090°C’ de 1 saat sinterlenen KL , (b) 1070°C’de 4 saat sinterlenen KL ve (c) 1070 °C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait X-ışınımı kırınım desenleri ve 20~44.4°- 46.5° civarındaki tetragonal pik ayrışmaları , (✱, ✚) payroklor faz.

$[(Na_{0.5},K_{0.5})_{1-x}Li_x]NbO_3$ seramiklerinde $x=0,06$ iken elde edilen X-ışınım kırınım deseni incelendiğinde $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ ikincil fazının varlığı tespit edilmiştir [Li et al., 2008].

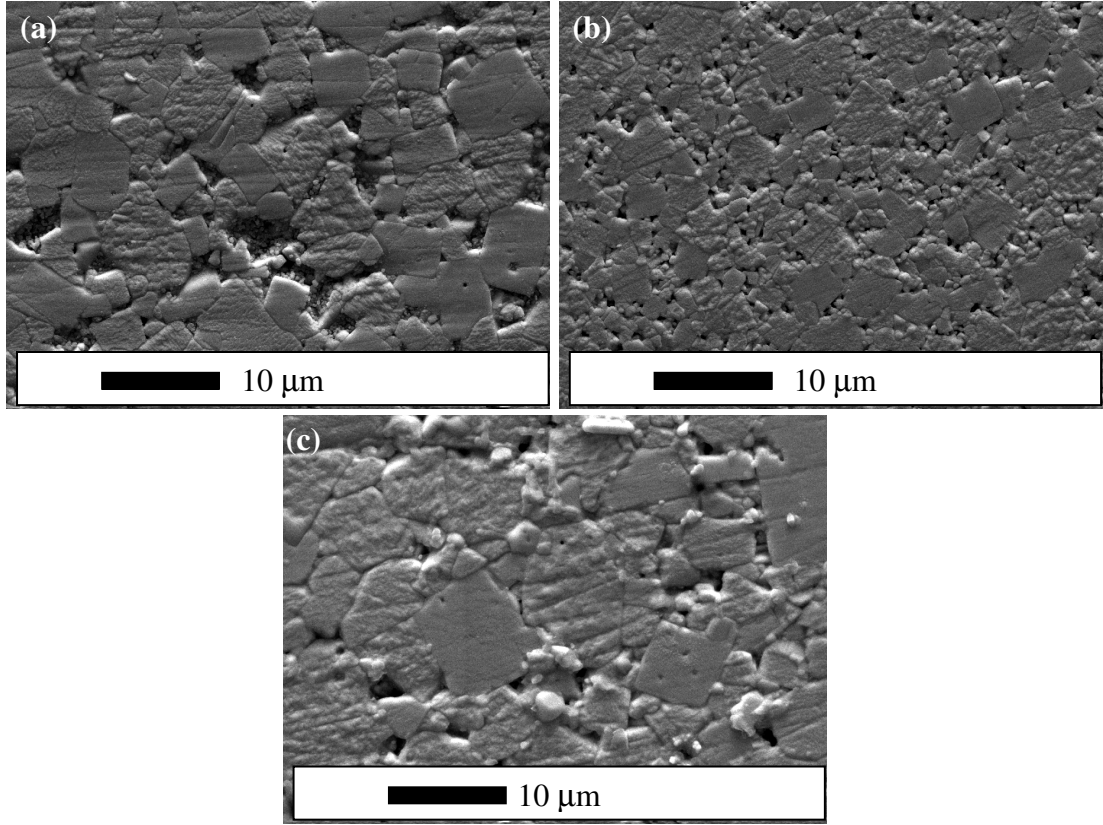
4.3. Sinterlenen Seramiklerin Mikroyapı Analizleri

Sinterleme sonrası örnekler incelendiğinde, CuO içeriğinin fonksiyonu olarak renklerinin değiştiği gözlenmiştir. Katkısız KNN seramikler beyaz renkliyken, artan CuO miktarı ile birlikte seramiklerde açık griden koyu griye doğru bir değişim meydana gelmiştir. CuO ekleme KNN seramiklerin elektriksel özelliklerinin yanı sıra yapıda ve ortalama tane boyutunda şiddetli değişime neden olmuştur [Alkoy and Papila, 2010].

CuO katkı oranlarının ve Li katkısının mikroyapıdaki etkisini belirlemek amacıyla parlatılan ve ardından ısıl dağlama (thermal annealing) yapılan örneklerin

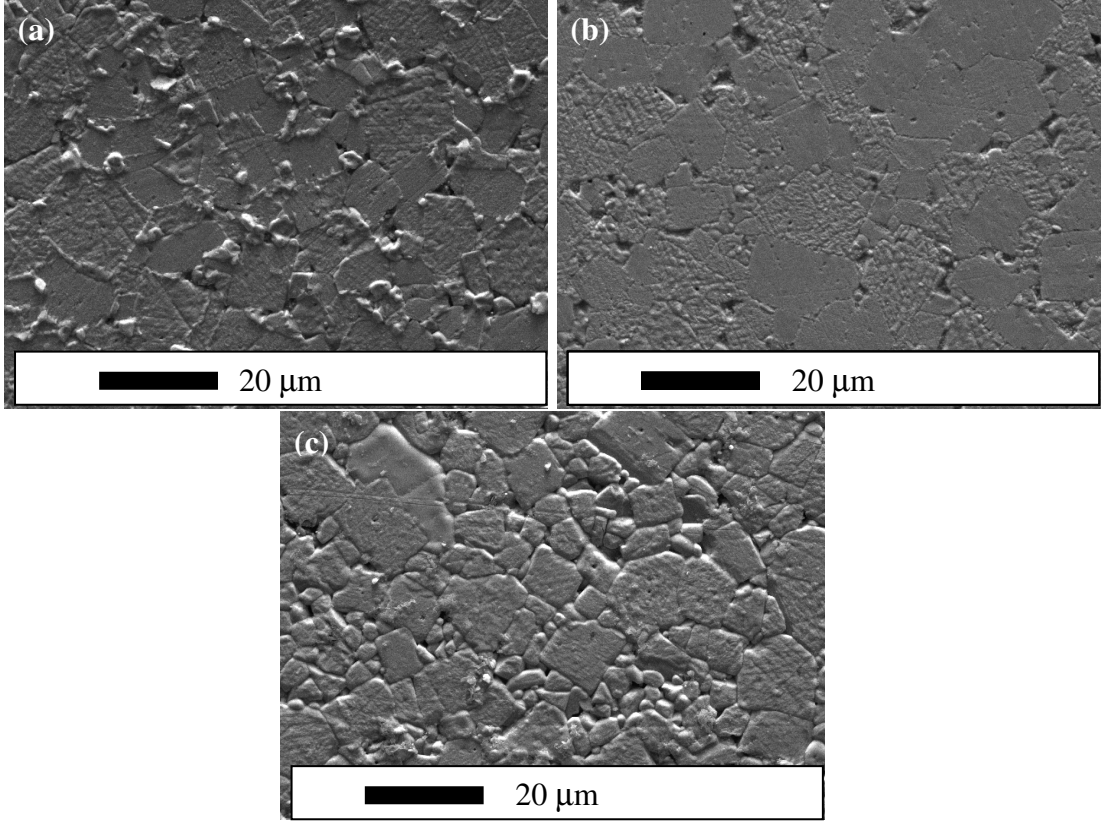
yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla incelenmiştir. Şekil 4.6(a)'da 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN, Şekil 4.6(b)'de 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol ve Şekil 4.6(c)'de 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin mikroyapı analizleri gösterilmiştir.

Şekil 4.6(a)'da yer verilen 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN seramiklerin mikroyapı analizleri incelendiğinde, tane sınırlarında gözenekler mevcuttur ve örneğin yoğunluğu 4,13 gr/cm³, görelî yoğunluk % 91,67'dir (teorik yoğunluk=4,51gr/cm³) ve elde edilen bu yoğunluk değeri ilk üretilen KNN seramiklere oranla daha yüksektir [Alkoy and Papila, 2010], [Biol et al., 2006]. Ancak, katkı yapılan seramiklere göre, katkısız KNN seramikte porozite ve daha az yoğunlaşma gözlenmektedir. Bunların iki nedeni olabilir: Birincisi, katkısız KNN seramiklerin faz kararlılığının KNbO₃-NaNbO₃ faz diyagramına göre 1140°C' de sınırlı olmasıdır. Böylece, yüksek sıcaklıkta sinterleme mümkün değildir ve bu nedenle taneler yeterli derecede büyüyemeyebilir. İkinci bir neden ise, katkısız KNN seramiklerin tane morfolojisi dört köşeli (quadrate) olduğu için tane büyümesi sırasında gözenekler elimine edilemeyebilir [Du et al., 2007]. Şekil 4.6(b)'de % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin yoğunluğu 4,21 gr/cm³ ve görelî yoğunluk % 93,42 olarak ölçülmüştür. % 0,5 mol CuO katkısının yoğunlaşmaya yardımcı olduğu gözlenmiştir. % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerde katkısız KNN seramiklere oranla gözeneklerin azalarak daha yoğun bir yapı meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 4.6(c)'de ise, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere yer verilmiştir. % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin yoğunluğu 4,7 gr/cm³ ve görelî yoğunluk % 94,7'dir. Artan CuO miktarı ile sıvı faz meydana gelerek, tane boyutunda büyüme gözlenmiştir.



Şekil 4.6. (a) 1100°C'de 4 saat sinterlenen katkısız KNN, (b) 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN ve (c) 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait mikroyapı analizleri.

Şekil 4.7(a)'da 1090°C'da 1 saat sinterlenen KL, Şekil 4.7(b)'de 1070°C'da 4 saat sinterlenen KL seramiklere ve Şekil 4.7(c)'de 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait mikroyapı analizleri gösterilmektedir. 1090 °C'de 1 saat sinterlenen KL seramiklerin yoğunluğu 4,3 gr/cm³ ve görelî yoğunluğu ise % 95,28, 1070°C'de 4 saat sinterlenen KL seramiklerin ise yoğunluğu 4,21 gr/cm³ ve görelî yoğunluğu ise % 93,4' tür. KL seramiklerde % 7 mol Li katkısı (Na+K) ile gözenekler belirgin ölçüde azalmış ve ortalama tane boyutu artmıştır. 1070°C' de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerde ise CuO etkisi ile tane büyümesi gözlenmiştir. CuO katkısı ile taneler kübik bir şekil almıştır. 1070°C'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin yoğunluğu 4,18 gr/cm³ ve görelî yoğunluk ise % 92,73'tür. KL ile KLC seramiklerin yoğunlukları kıyaslandığında CuO katkısı yoğunlukta düşüş meydana getirmiştir. Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde yapılan CuO ve Li katkıları KNN seramiklerin sinterleme ve yoğunlaşma davranışını düzenlemede etkin olduğu belirlenmiştir.



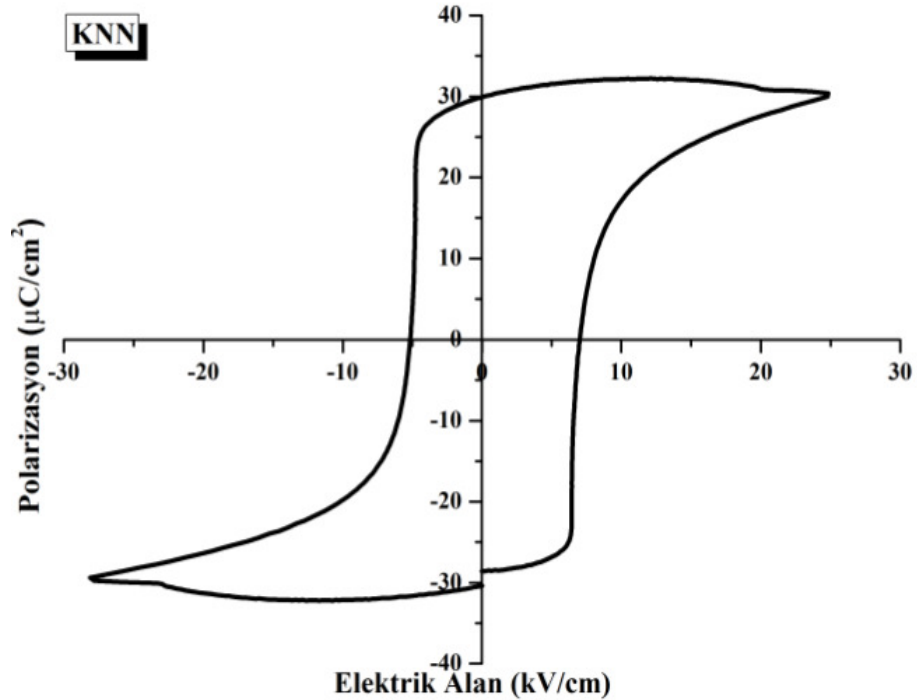
Şekil 4.7. (a) 1090°C’ de 1 saat sinterlenen KL, (b) 1070°C’ de 4 saat sinterlenen KL (c) 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait mikroyapı analizleri.

4.4. P-E Histerisis Döngüleri

Bölüm 4.4.1’de yer verilen katkısız KNN, KL ve KLC seramiklerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüleri 100 ms histerisis periyodunda ve % 0,5 mol, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin P-E döngülerinin ise 300 ms histerisis periyodundaki ölçümlerine yer verilmiştir. Genellikle P-E histerisis döngüleri varlığı malzemenin ferroelektrik olduğunun kanıtı olarak değerlendirilmektedir [Du et al., 2007].

4.4.1 Katkısız ve CuO Katkılı Seramiklerin P-E Histerisis Döngüleri

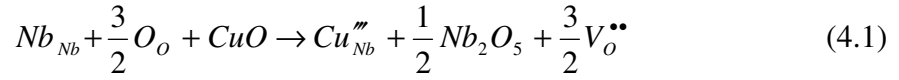
Şekil 4.8’ de katkısız KNN seramiklere ait 30 kV/cm elektrik alanda doymuş P-E histerisis eğrisine yer verilmiştir. Bu çalışmada ölçülen P-E histerisis döngüsü katkısız KNN seramiklerin ferroelektrik nitelikli olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.8’ de katkısız KNN seramiğe ait P-E döngüsü incelendiğinde, kalıntı polarizasyon $2P_r \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı alan elektrik alan $2E_c \sim 12,3 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir. Katkısız KNN ailesi bileşimlerinde yüksek kayıp, düşük mekanik kalite faktörü ve yaklaşık değeri $E_c \sim 5-9 \text{ kV}/\text{cm}$ ile yumuşak karakter benzeri davranış içerdiği rapor edilmiştir [Shrout and Zhang, 2007].



Şekil 4.8. 1100°C’de 4 saat sinterlenen katkısız KNN seramiğin 30 kV/cm elektrik alanda P-E histerisis döngüsü.

Katkısız KNN seramiklerde, daha önce belirtildiği gibi meydana gelen yoğunlaşma zorluğu elektriksel özellikleri de etkilemektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak amacıyla kullanılan sinterleme yardımcısı (sintering aid) CuO’ daki Cu^{2+} iyonları B-konumu perovskit kafes olan Nb^{5+} yapısına alıcı (akseptör) dopant olarak girerek oksijen boşluğu konsantrasyonu artırır [Alkoy and Papila, 2010], [Li et al.,

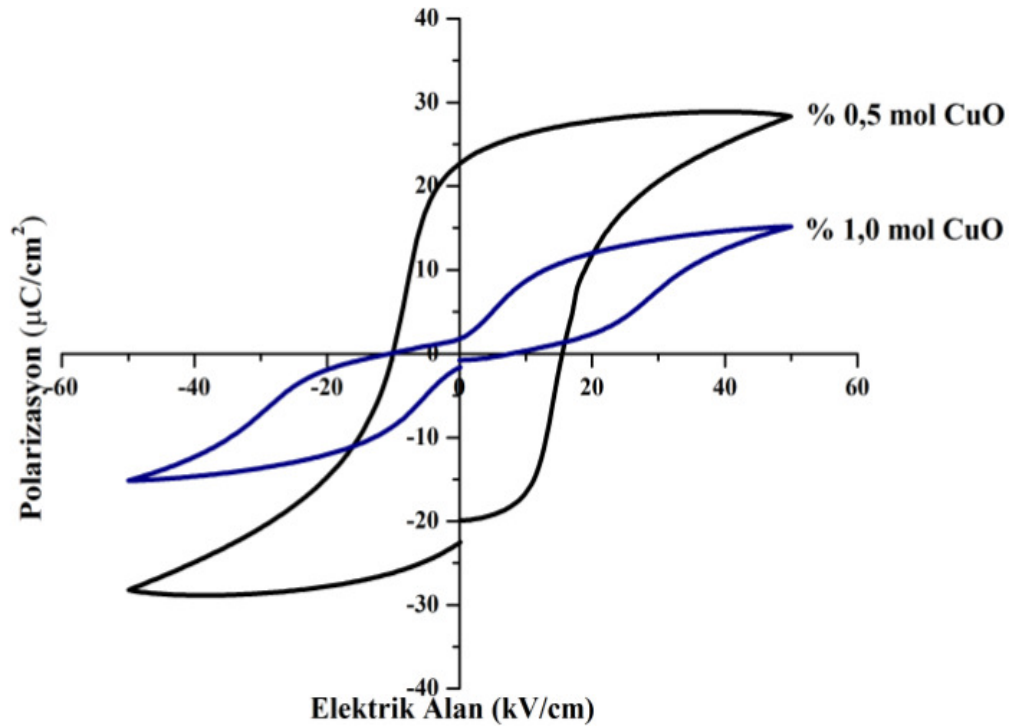
2008], [Lin et al., 2008]. Yük dengesinin (electroneutrality) sağlanması için hata denklemi 4.1 denklemi ile gösterilebilir:



Cu^{2+} iyonları, Nb^{5+} konumuna yerleşir ve oksijen boşluğu hata dipolu (defect dipole) oluşturabilir. Hata dipollerinin mobilitesi (mobility) pozitif yüklü O-boşluğu ve B konumundaki Cu iyonlarının P-E ölçümleri sırasında domainlerin yeniden yönelimini yavaşlattığına inanılır [Park et al., 2010]. Bu hata dipolu, domain pinning etkisi ile KNN' nin sert piezelektrik seramiğe dönüşmesini sağlayabilir [Alkoy and Papila, 2010]. Şekil 4.9' da $1090^{\circ}C$ 'de sinterlenen % 0,5 katkılı KNN ve $1070^{\circ}C$ 'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 50 kV/cm elektrik alanda 300 ms histerisis periyodunda ölçülen P-E eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimine yer verilmiştir. % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerde antiferroelektrik benzeri çift histerisis meydana gelmiştir.

KNN seramiklere CuO katkısı yapıldığında KNN'nin perovskit kafesinde Cu_{Nb}''' ve V_o'' hataları antiferroelektrik benzeri çift histerisis döngüsünün oluşmasına neden olur. Bu hatalar uzay yüklerinin ortaya çıkmasına neden olan elektron ve boşluklar (holler) meydana getirir. Uzay yükleri yavaş yavaş domain sınırına doğru taşınır. Kümelenen uzay yükleri P_s ile aynı doğrultuda E_i içsel elektrik alanının yaratılmasına neden olur. Dışarıdan uygulanan elektrik alan altında P-E ölçümlerinde polarizasyon değişimi olarak algılanan alan P_s doğrultusunda çevrilir. Dışarıdan uygulanan alan kaldırıldığında ise içsel alan sıfıra doğru azaldığı gibi, P_s ile ters doğrultuda E_i tekrar asıl doğrultusuna doğru yön değiştirir. Böylece kalıntı polarizasyonun sıfır olması (gözlenmemesi) anti-ferroelektrik benzeri histerisis eğrilere neden olur [Alkoy and Papila, 2010], [Li et al., 2008]. %0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerde çift histerisis gözlenmezken, CuO oranının artmasıyla birlikte antiferroelektrik benzeri çift histerisis görülmeye başlar.

Çift P-E eğrileri PbZrO_3 ve yüksek Zr içeren $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ seramikler gibi antiferroelektrik malzemelerin sergilediği karakteristik özelliktir. Ancak, çift P-E histerisis döngüsü çoğunlukla alıcı (akseptör) katkılı yaşlanmış ferroelektrik titanatlarda gözlendiği ayrıca bilinmektedir. Genelde, alıcı (akseptör) katkılı yaşlanmış ferroelektrik titanatlarda çift P-E eğrisinde polarizasyonun daralmasından kaynaklanır. Akseptör katkılı ferroelektrik titanatlarda, hata dipolleri daralmaya neden olur [Lin et al., 2008]. Ancak % 1,0 CuO katkılı KNN seramiklerde yaşlanma oluşmadan daha önce de belirtildiği gibi $\text{Cu}_{\text{Nb}}^{\text{III}}$ ve $\text{V}_\text{O}^{\text{II}}$ hataları nedeniyle antiferroelektrik benzeri çift histerisis meydana geldiğine inanılmaktadır.

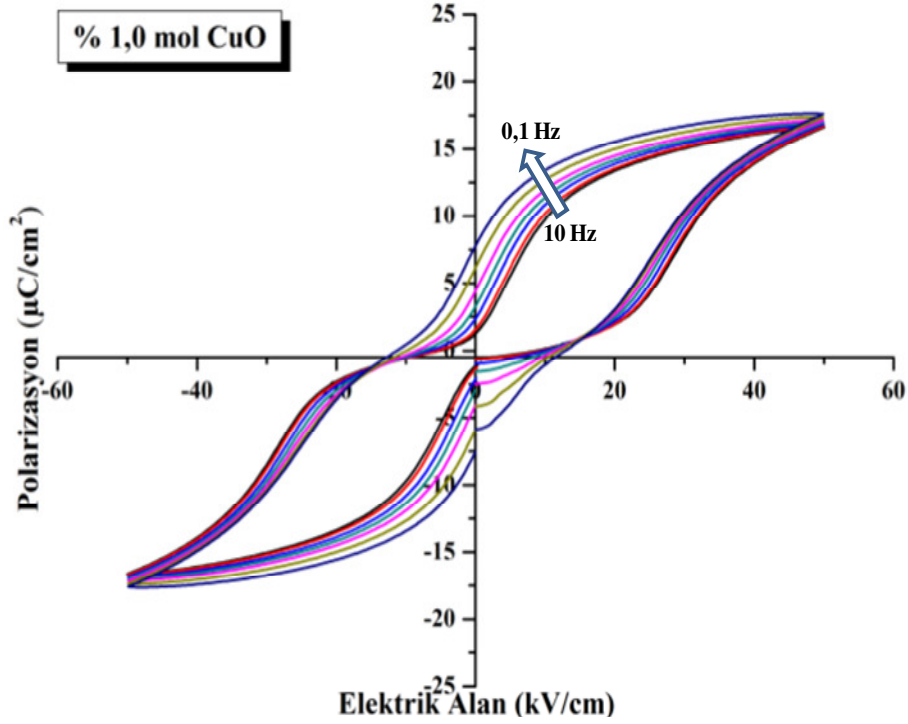


Şekil 4.9. 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN ve 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 300 ms histerisis periyodunda kutuplama öncesi ölçülen P-E döngüleri.

Tablo 4.1. CuO katkılı KNN seramiklerin 300 ms histerisis periyodunda $2P_r$, $2E_c$ ve P_{mak} değerleri.

Kompozisyon	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	P_{mak} ($\mu C/cm^2$)	$2E_c$(kV/cm)
% 0,5 mol CuO katkılı KNN	45,2	28,4	25,2
% 1,0 mol CuO katkılı KNN	3,4	15,2	19

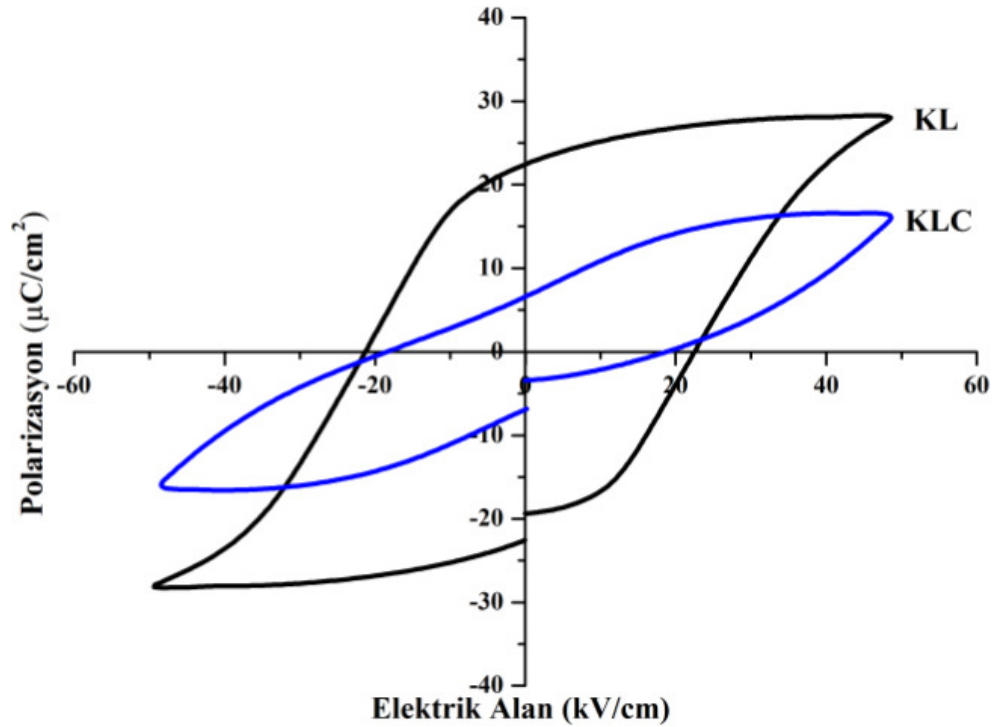
Şekil 4.10'da ise, 10 Hz ile 0,1 Hz frekans değerleri arasında % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin histerisis döngülerinin değişimine yer verilmiştir. 10 Hz frekans değerindeki P-E döngüsünde $P_{mak} \sim 17 \mu C/cm^2$, $2P_r \sim 2,1 \mu C/cm^2$ ve $2E_c \sim 14,2$ olarak belirlenirken, 0,1 Hz frekans değerindeki P-E döngüsünde ise, $P_{mak} \sim 18 \mu C/cm^2$, $2P_r \sim 15,4 \mu C/cm^2$ ve $2E_c \sim 24$ kV/cm değerleri ölçülmüştür. Azalan frekansa bağlı olarak P-E döngülerinde büyüme oluşmuş ve kısıtlanma azalarak tek histerisis benzeri davranış meydana gelmiştir. Alkoy and Papila (2010), çalışması incelendiğinde antiferroelektrik benzeri çift histerisis oluşan % 1,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerde benzer durum gözlenmiştir. Bu durum switching periyodu yeterince uzun ise (ör., 0,1 Hz), boşluklar yeterli uzun sürede yer değiştirir ve hata dipollerinin izniyle elektrik alan ile döndürülür. Bu dönüşün sonucunda, dengeleyici kuvvet (restoring force) azalır ve açığa çıkan döndürülen polarizasyonun ters çevirilmesi ile tamamlamakta ve tek P-E döngüsüne yol açmakta olduğu rapor edilmiştir [Alkoy and Papila, 2010]. % 1,0 mol CuO katkılı örneklerde P-E döngüsünde de azalan frekansa bağlı olarak benzer durum meydana gelmiştir.



Şekil 4.10. 1070°C’de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin histerisis döngülerinin azalan frekansa bağlı olarak değişimi.

4.4.2. KL ve KLC Seramiklerin P-E Histerisis Döngüleri

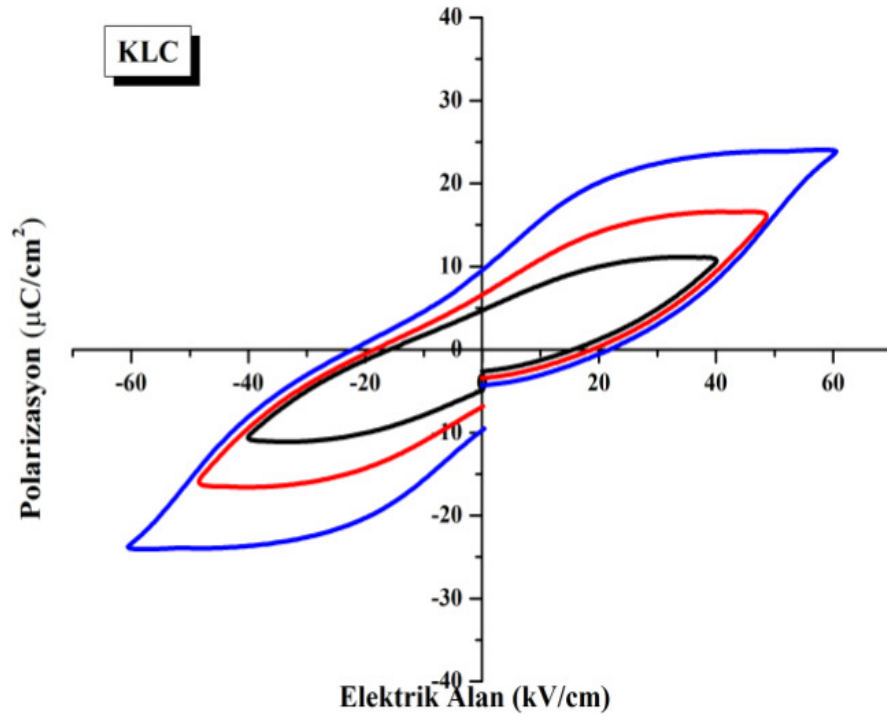
Li^+ (0,76 nm ve koordinasyon sayısı=6) , A konumundaki Na^+ (0,139 nm, koordinasyon sayısı=12) ve K^+ (0,164 nm, koordinasyon sayısı=12) ile yerdeğiştirerek, yapıda değişikliğe neden olur [Li et al., 2009]. 1070°C’de 4 saat sinterlenen KL ve KLC seramiklerin kutuplama öncesi 50 kV/cm elektrik alanda P-E döngülerine Şekil 4.1’ de yer verilmiştir. Şekil 4.11’de 1070°C’ de 4 saat sinterlenen KL seramiklerin kalıntı polarizasyonu $2P_r \sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_{\text{mak}} \sim 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı elektrik alan ise $2E_c \sim 42 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.11’deki KL seramiklerden farklı olarak KLC seramiklerde CuO katkısı ile antiferroelektrik benzeri çift histerisis meydana gelmiş ve $2P_r \sim 13,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_{\text{mak}} \sim 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $2E_c \sim 40 \text{ kV}/\text{cm}$ ’dir.



Şekil 4.11. 1070°C’de 4 saat sinterlenen KL ve 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin 100 ms histerisis periyodunda P-E döngüleri.

Şekil 4.12’de ise 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiğın P-E döngüsünün artan elektrik alana bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Düşük elektrik alanlarda P_r düşüktür ve artan elektrik alan ile P-E döngüleri büyümüş ve genişlemiştir. CuO katkılı KNN seramiklerde açıklandığı gibi, Cu^{2+} alıcı (akseptör) dopant ve O^{2-} boşlukları hataların düşük orandaki yerdeğişimi (migration) nedeniyle, P-E ölçümleri sırasında hataların orjinal yönde (orientation) kalması geri çağırıcı (restoring force) kuvvete ters yönde polarizasyonun değişimi (switching) sağlaması ve döngüde kısıtlamaya sebep olabilir. Antiferroelektrik benzeri çift histerisis Alkoy and Papila (2010) ve Alkoy (2010) çalışmalarındaki %1,5 CuO mol ve % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerde, Lin et al. (2008)’in çalışmasında Cu-katkılı. KNN seramiklerde de gözlenmiştir. Ayrıca, Li et al. (2008)’in çalışmasında $x=0,02$ iken $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x]\text{NbO}_3$ +% 2,0 mol CuO seramiklerde ve Jiang et al. (2009)’un çalışmasındaki ise, % 1,0 mol Cu-katkılı $x=0,05$ iken $(1-x)(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3-x\text{MgTiO}_3$ seramiklerde de antiferroelektrik benzeri çift histerisis gözlenmiştir [Alkoy and Papila, 2010], [Alkoy, 2010], [Li et al., 2008], [Lin et al., 2008], [Jiang et al., 2009].

Ferroelektriklerdeki bu özel durumun daha önceki bölümlerde değinildiği gibi alıcı (akseptör) katkı ile uyarılmış hata dipollerinin kaynaklandığına inanılmaktadır [Jiang et al., 2009]. Şekil 4.12 incelendiğinde 40 kV/cm elektrik alanda $2P_r \sim 9,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülürken, 60 kV/cm elektrik alanda $2P_r \sim 13,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir. Hata dipollerinin dönme işlemi yüksek elektrik alanlarda uyarılabildiğinden P_r artan elektrik alan ile büyümeye başlamıştır [Jiang et al., 2009].



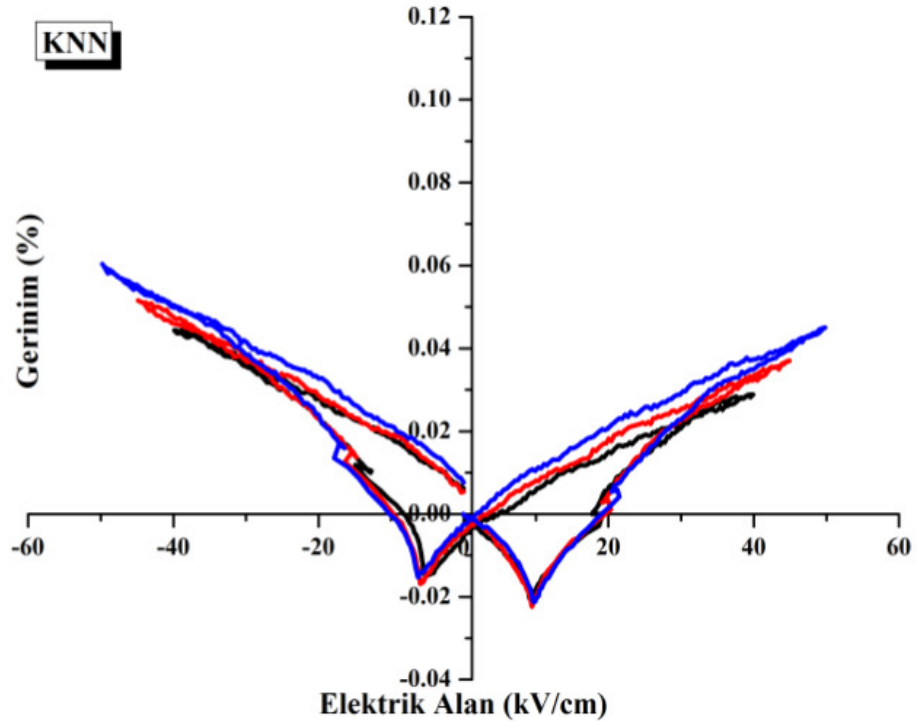
Şekil 4.12. 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiğin artan elektrik alan ile P-E döngülerinin değişimi.

4.5. Elektromekaniksel ve Dielektrik Ölçümler

Katkısız KNN, % 0,5 mol, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin bipolar, ve unipolar gerinim elektrik alan eğrileri 300 ms histerisis periyodunda ve KL seramiklerin bipolar gerinim elektrik alan eğrileri 300 ms histerisis periyodunda ölçülürken, unipolar gerinim eğrileri ise 100 ms histerisis periyodunda ölçülmüştür.

4.5.1. Bipolar Gerinim-Elektrik Alan (x-E) Ölçümleri

Şekil 4.13'de katkısız KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak bipolar % gerinim eğrilerin yer verilmiştir. Uygulanan elektrik alan ile ferroelektriklere has kelebek (butterfly) eğrisi açığa çıkmaktadır. Elektrik alan artışı ile maksimum % gerinim artmakta ve 40 kV/cm elektrik alanda ~% 0,04, 45 kV/cm elektrik alanda ~% 0,044 ve 50 kV/cm elektrik alanda ise ~ % 0,052'dir.

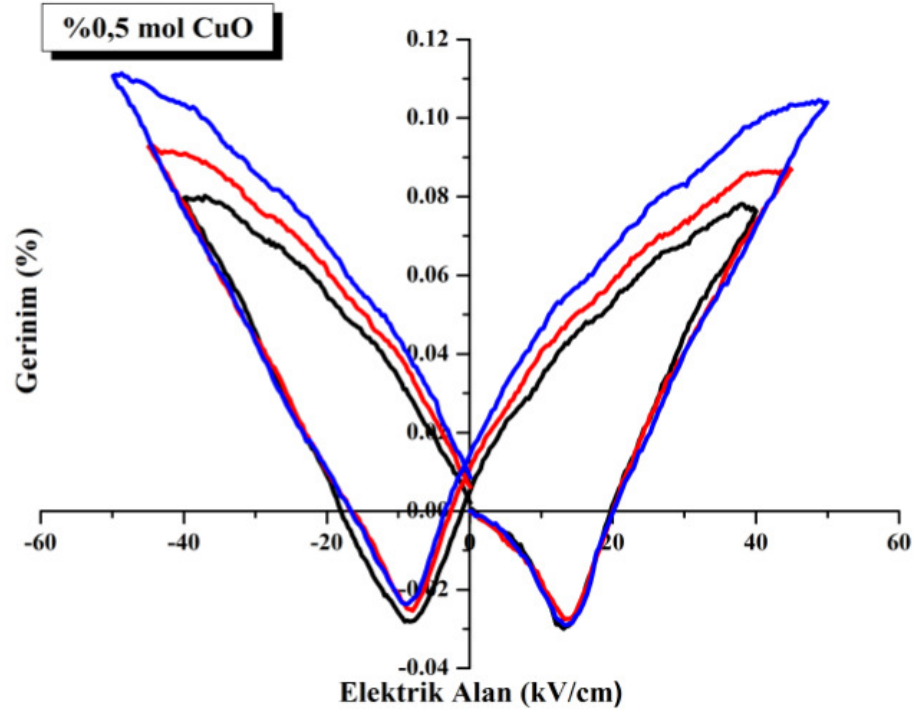


Şekil 4.13. Katkısız KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak bipolar % gerinim eğrileri.

Katkısız KNN seramiğin 50 mHz frekans uygulanarak 40 kV/cm elektrik alan altında maksimum gerinim % 0,09 olarak rapor edilmiştir [Zuo and Rödel, 2006].

Şekil 4.14'de % 0,5 CuO katkılı KNN seramiklere ait bipolar % gerinim eğrileri gösterilmiştir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de yer verilen bipolar gerinim eğrileri birlikte incelendiğinde katkısız ve % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerde negatif gerinim gözlenmektedir ve ferroelektriklere özgü olan kelebek eğrisi oluşmuştur. %0,5 CuO katkılı KNN seramikte katkısız KNN seramiklere göre, yaklaşık olarak % 0,01 daha fazla negatif gerinim gözlenmiştir. % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerde elektrik alan artışı ile maksimum gerinim artmakta ve sonuç olarak 40

kV/cm'de % 0,078, 45 kV/cm'de %0,09 ve 50 kV/cm'de ise % 0,11 gerinim meydana gelmektedir.

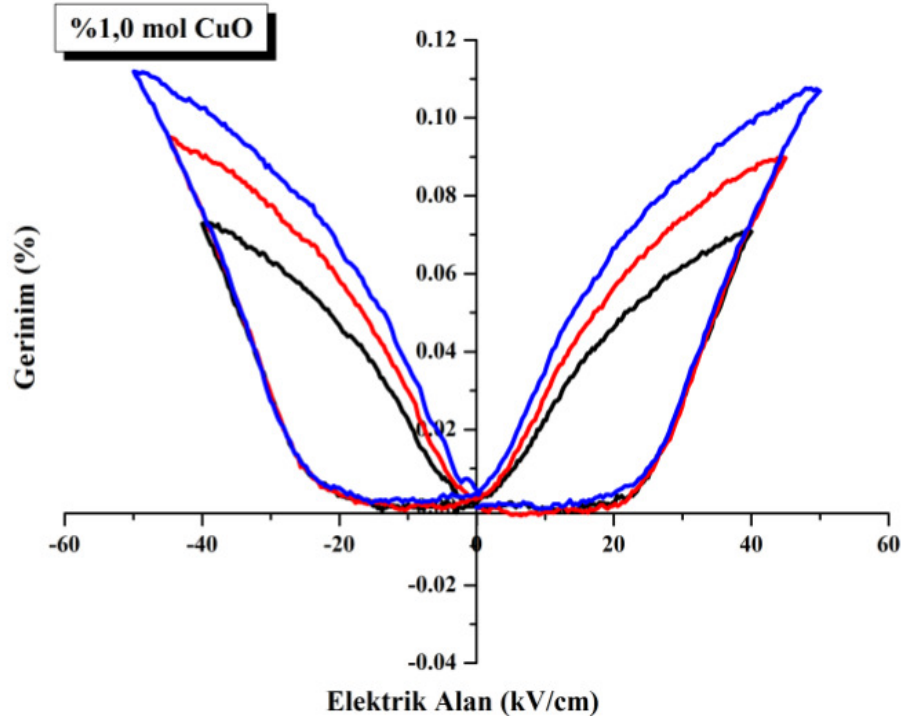


Şekil 4.14. 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak bipolar % gerinim eğrileri.

Şekil 4.15'te % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak % gerinim eğrilerine yer verilmiştir. Şekil 5.3' teki ferroelektriklerin kelebek şeklindeki karakteristik $x - E$ eğrisi doğrusal olmayan histeritik bir şekilde yer değiştirir. Ancak elektrostrain etki ile elde edilebilen bu etki antiferroelektriklerin $x - E$ davranışı ile benzerlik gösterir ve katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkılı KNN ve KL seramiklerinin gerinim davranışlarının aksine negatif gerinim bölgesi meydana gelmemiştir. Ancak, bu $x - E$ eğrisi alıcı (akseptör) dopingli ve yaşlanan perovskit ferroelektriklerin karakteristiğidir [Alkoy et al., 2010]. Özet olarak, uygulanan yüksek elektrik alan boyunca $x - E$ ölçümlerinde KNN'nin kafes simetrisi ve P_s elektrik alan doğrultusu ile uyum sağlar. Bunun sonucu olarak domainlerin 90° dönmesi ve histeritik gerinim yaratır. Ancak, $Cu_{Nb}''' - V_O''$ hata dipolleri simetrisi ve bağlantılı P_d kısa sürede alınan $x - E$ ölçümlerini takip edemeyebilir. Böylece, Denklem 4.1 ile belirtilen $Cu_{Nb}''' - V_O''$ hata dipolleri domainlerde "pinning-merkezi" olarak görev yapar ve ters içsel alan yaratır, elektrik

alan kaldırıldığında orijinal domain örneği eski haline gelir. Bunların sonucu olarak, %1,0 mol CuO ile katkılanan KNN seramiklerde büyük geri kazanılabilir elektrogerinim (electrostrain) meydana gelir. Bu benzer durum alginate jelleşme yöntemi ile hazırlanan % 1,0 mol CuO katkılı KNN 1-3 piezokompzitlerde de gözlenmiştir [Alkoy, 2010].

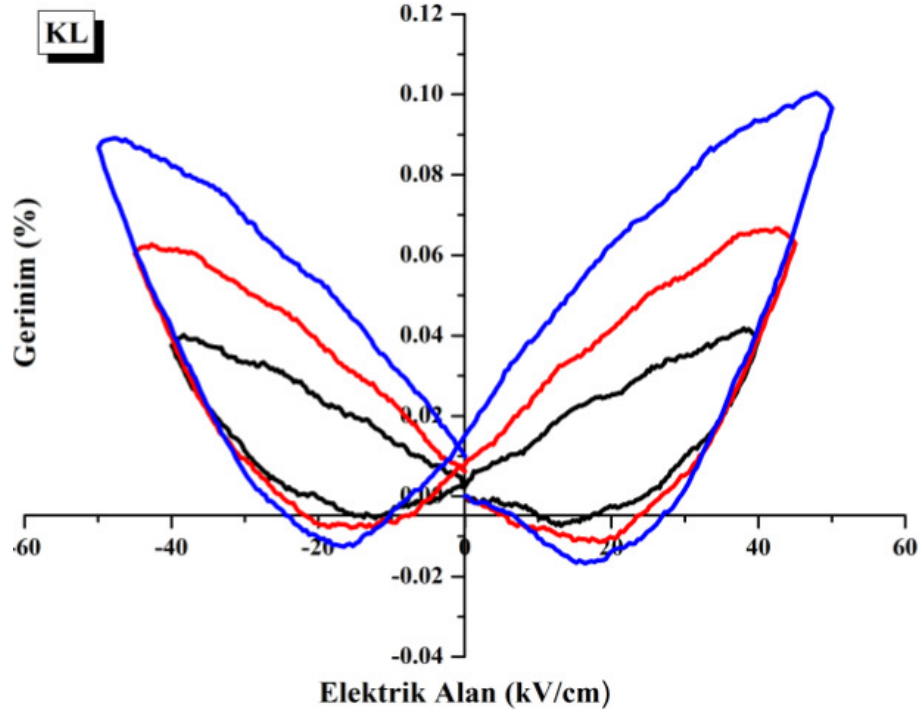
% 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin % maksimum gerinimi artan elektrik bağı olarak artış göstermekte olup, 40 kV/cm elektrik alanda % 0,07, 45 kV/cm elektrik alanda % 0,09 ve 50 kV/cm elektrik alanda ise yaklaşık olarak % 0,11 tamamen geri kazanılabilir elektrogerinim (electrostrain) ölçülmüştür.



Şekil 4.15. 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak bipolar % gerinim eğrileri.

KL seramiklerin elektrik alan artışına bağlı olarak bipolar % gerinim eğrileri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Ölçülen % gerinim değerlerinde elektrik alana bağlı olarak büyük ölçüde artış gözlenmiştir. 40 kV/cm elektrik alanda % 0,04, 45 kV/cm elektrik alanda % 0,07 ve 50 kV/cm elektrik alanda ise ortalama olarak % 0,1' dir. KL seramiklerin bipolar eğrileri negatif gerinim bölgesine sahip olması bakımından normal ferroelektrik karakter sergileyen katkısız KNN ve % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramikler ile benzerlik göstermektedir. Ancak, % 0,5 mol CuO katkılı KNN

seramiklerin negatif gerinim bölgesi KL seramiklere oranla yaklaşık olarak % 0,02 daha fazladır.



Şekil 4.16. 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL seramiğin artan elektrik alana bağlı olarak bipolar % gerinim eğrileri.

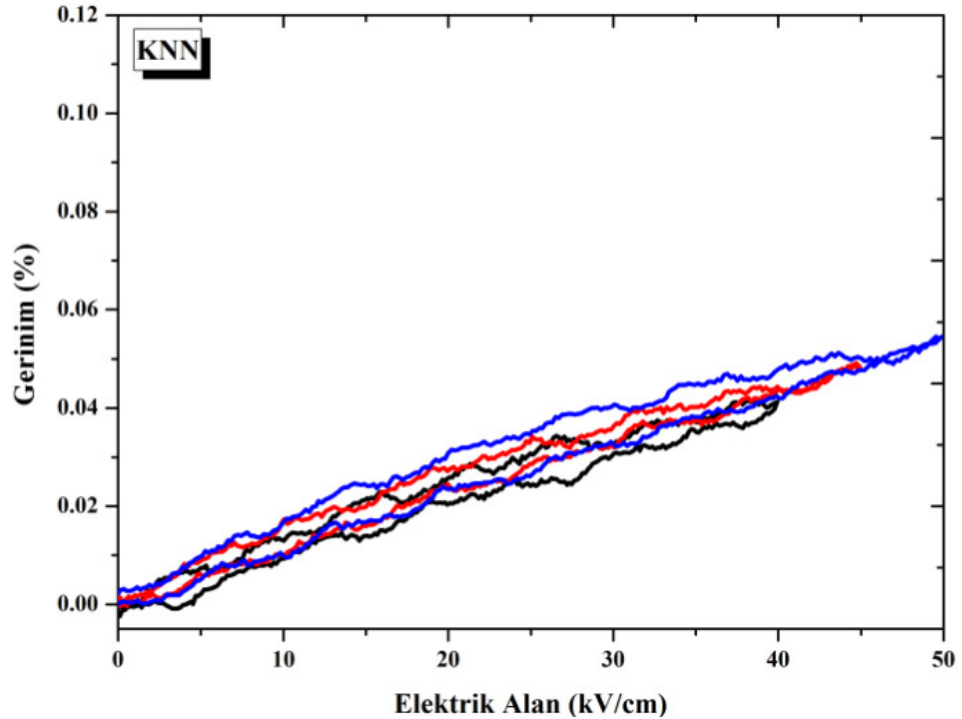
KLC seramiklere ait bipolar % gerinim eğrilerinde 50 kV/cm elektrik alanda ortalama gerinim % 0,06'dir. Ölçülen bu değer KL seramikler ve % 1,0 mol CuO katkıli KNN seramikler ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. KLC seramiklerde, KL seramikler negatif gerinim oluşmasına rağmen KLC seramiklerde negatif gerinim meydana gelmemiştir.

4.5.2 Unipolar Gerinim-Elektrik Alan (x -E) Ölçümleri

Yüksek alan piezoelektrik sabitleri, unipolar % gerinim- artan elektrik alan eğrisindeki eğimden hesaplanarak belirlenmiştir. % 1,0 mol CuO katkıli KNN ve KL seramikler ise 30 kV/cm elektrik alana karşılık gelen % gerinim ile artan elektrik alana bağlı olarak ölçülen % gerinim eğrileri arasına lineer bir çizgi çizilmiştir. Bu çizginin eğiminden yüksek alan piezoelektrik katsayıları hesaplanmıştır. KL örneklerinin unipolar $x - E$ ölçümü 100 ms histerisis periyodunda ölçülürken, diğer örneklerin $x - E$ ölçümü ise 300 ms histerisis periyodundadır.

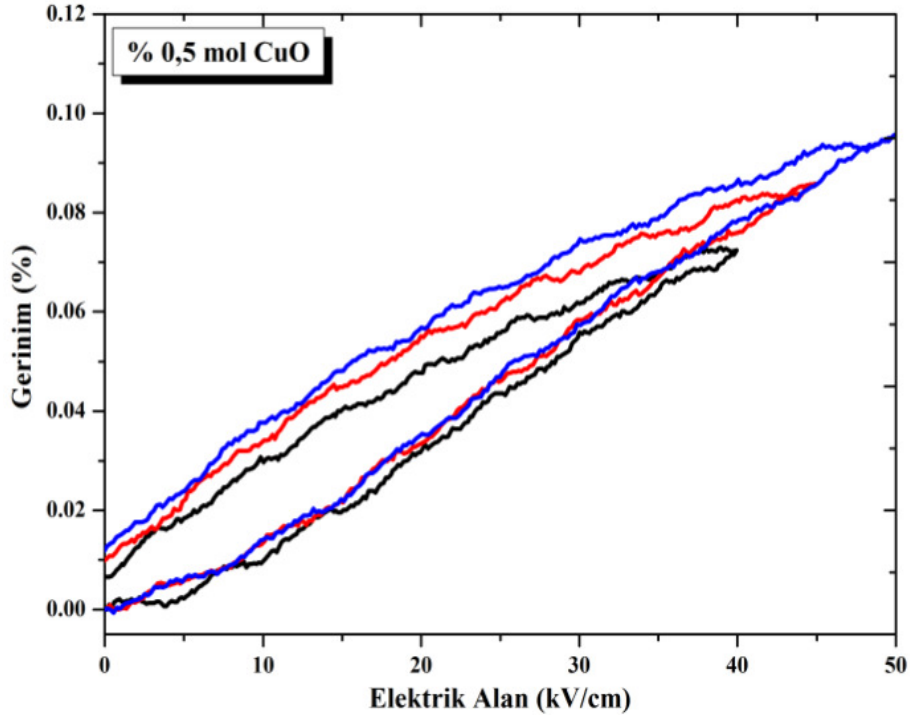
Şekil 4.17’de katkısız KNN seramiklere ait unipolar % gerinim eğrilerine yer verilmiştir. Katkısız KNN seramiklerin unipolar gerinimleri, elektrik alan ile doğrusal olarak değişmekte ve elektrik alan artışı ile bağlantılı olarak ölçülen unipolar % gerinim değerlerinde artış meydana gelmiştir. 40 kV/cm elektrik alanda maksimum unipolar % gerinim yaklaşık olarak % 0,04, 45 kV/cm elektrik alanda %0,05 ve 50 kV/cm elektrik alanda ise yaklaşık olarak % 0,054’tür. Artan elektrik alana bağlı olarak hesaplanan yüksek alan piezoelektrik sabitleri, 40 kV/cm’de $d_{33}^* \sim 103$ pm/V’, 45 kV/cm’de $d_{33}^* \sim 110$ pm/V ve 50 kV/cm’de ise yaklaşık olarak $d_{33}^* \sim 109$ pm/V’ dir.

Literatürü incelediğimizde ise, $(K_{0,5},Na_{0,5})NbO_3$ seramiğin 4 kV/cm elektrik alanda maksimum gerinimi % 0,019 ve piezoelektrik katsayı ise $d_{33} \sim 46$ pm/V olarak rapor edilmiştir [Li et al., 2007]. Katkısız KNN seramiklerin kutuplama sonrası ölçülen direk piezoelektrik katsayıları ise, $d_{33} \sim 94-104$ pC/N aralığındadır. Zuo and Rödel (2006) çalışmasında ise 30 kV/cm elektrik alanda kutuplanan $(K_{0,5},Na_{0,5})NbO_3$ seramiklerin düz piezoelektrik katsayıları $d_{33} \sim 92-107$ pC/N aralığında değişmektedir [Zuo and Rödel, 2006].



Şekil 4.17. Katkısız KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak unipolar % gerinim eğrileri.

1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklere ait unipolar % gerinim eğrileri Şekil 4.18'de gösterilmektedir. % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin unipolar gerinim eğrileri, elektrik alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Elektrik alan artışına bağlı olarak % gerinim eğrilerinde artış meydana gelmiş ve 40 kV/cm elektrik alanda maksimum gerinim % 0,073, 45 kV/cm elektrik alanda % 0,084 ve 50 kV/cm elektrik alanda ise yaklaşık olarak % 0,096'dır. Artan elektrik alana bağlı olarak hesaplanan yüksek alan piezoelektrik sabitleri ise sırasıyla; 40 kV/cm'de $d_{33}^* \sim 182$ pm/V, 45 kV/cm'de yaklaşık olarak $d_{33}^* \sim 192$ pm/V ve 50 kV/cm'de ise $d_{33}^* \sim 191$ pm/V'dir. 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin kutuplama sonrası direk piezoelektrik sabitleri yaklaşık olarak $d_{33} \sim 95-98$ pC/N aralığındadır.

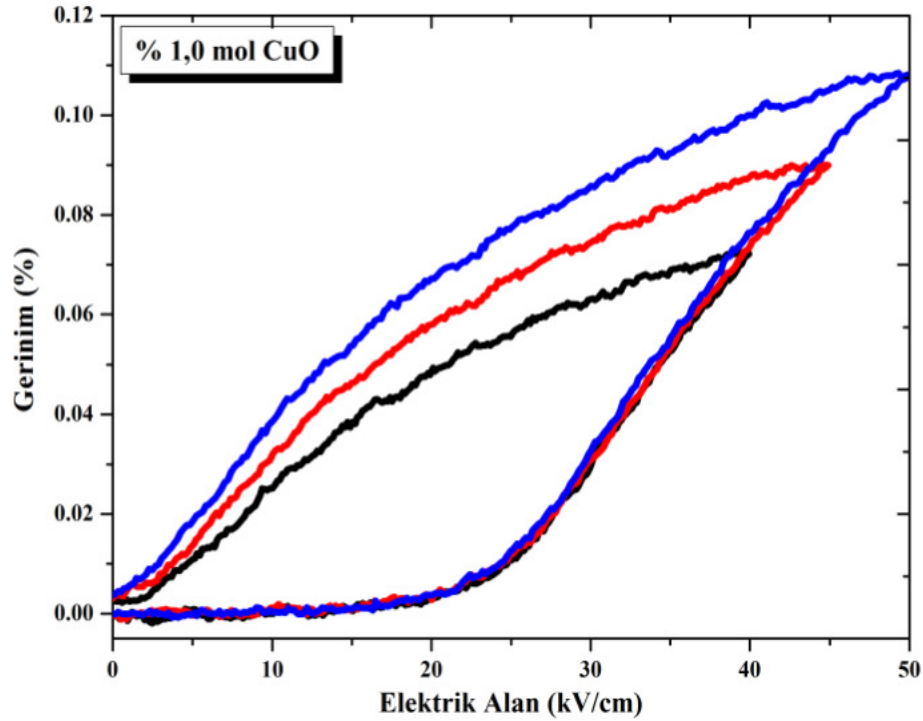


Şekil 4.18. % 0,5 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak unipolar % gerinim eğrileri.

Şekil 4.19'da 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait unipolar % gerinim eğrilerine yer verilmiştir. % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin unipolar gerinim eğrilerinde tamamen geri kazanılabilir elektrostrain meydana gelmiştir ve gerinim eğrileri elektrik alan ile doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir. Artan elektrik alana bağlı olarak % gerinim eğrilerinde artış meydana gelmiş ve 40 kV/cm elektrik alanda maksimum gerinim % 0,072, 45 kV/cm'de

%0,09 ve 50 kV/cm'de ise % 0,11'dir. % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak hesaplanan yüksek alan piezoelektrik sabitleri 40 kV/cm'de $d_{33}^* \sim 465$ pm/V, 45 kV/cm'de $d_{33}^* \sim 419$ pm/V ve 50 kV/cm'de ise $d_{33}^* \sim 395$ pm/V'dir. Burada elektrik alan artmasına karşılık d_{33}^* değerlerinde azalma meydana gelmiştir. 40 kV/cm elektrik alanda kutuplanması sonrası ölçülen direk piezoelektrik kat sayısı, $d_{33} \sim 86$ pC/N'dur.

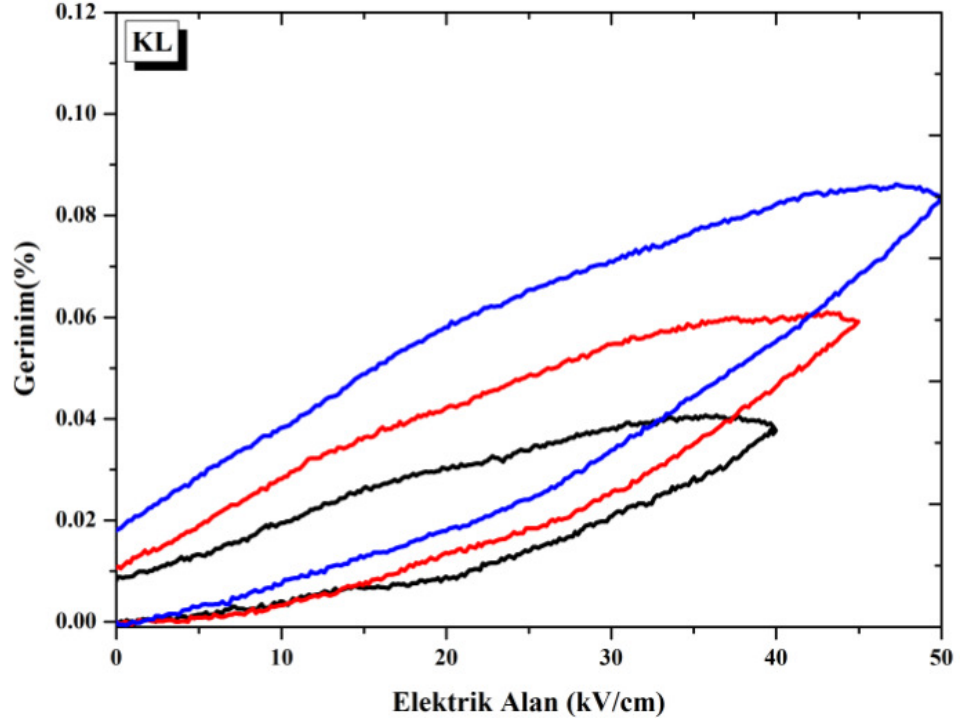
Literatür incelendiğinde, $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \% x$ mol CuO (KNN-x) seramiklerde $x \geq 0,5$ mol CuO iken, $d_{33} = 82$ pC/N'dur [Lin et al., 2008].



Şekil 4.19. 1070°C'de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak unipolar % gerinim eğrileri.

1090°C'de 1 saat sinterlenen KL seramiklere ait unipolar % gerinim eğrileri Şekil 4.20' de gösterilmektedir. Artan elektrik alana bağlı olarak büyük artış meydana gelmiştir. 40 kV/cm elektrik alanda maksimum gerinim % 0,038, 45 kV/cm'de % 0,059 ve 50 kV/cm'de ise yaklaşık olarak % 0,083'tür. KL seramiklerin artan elektrik alana bağlı olarak yüksek alan piezoelektrik sabitleri 40 kV/cm'de $d_{33}^* \sim 177$ pm/V, 45 kV/cm'de $d_{33}^* \sim 224$ pm/V ve 50 kV/cm'de ise $d_{33}^* \sim 247$ pm/V'dir. Elektrik alan artışına bağlı olarak yüksek alan piezoelektrik sabitlerinde

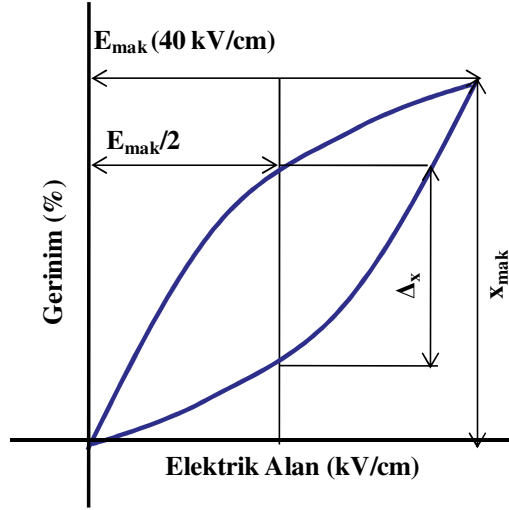
d_{33}^* artış meydana gelmiştir. KL seramiklerin kutuplama sonrası ölçülen direk piezoelektrik kat sayıları 155 pC/N'dur.



Şekil 4.20. 1090°C'de 1 saat sinterlenen KL seramiğin elektrik alan artışına bağlı olarak unipolar % gerinim eğrileri.

4.5.3 Unipolar Gerinim Eğrilerinden Yararlanarak % Histerisis

Her durumda, unipolar gerinim eğrilerine mevcut histerisis eşlik eder. Histerisis miktarının hesaplanması için iki yaklaşım vardır. Bunlardan ilki, geniş uyarı dielektrik kayıp faktörüne eşit olan geniş uyarı $\tan \delta$, piezoelektrik tek kristallerin piezoelektrik ve dielektrik sabitlerinin hesaplanması için kullanılmaktadır. İkinci olarak ise, örnekteki artan ve azalan elektrik alandaki maksimum açıklıklık numunedeki maksimum gerinime bölünerek normalize edilir [Yılmaz, 2002]. Bu çalışmada unipolar gerinim eğrilerinde mevcut histerisis 40 kV/cm elektrik alan değerinde şekil 4.21 ile gösterilen ikinci yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır [Matsubara et al., 2005].



Şekil 4.21. Unipolar gerinim eğrisi ile % histerisis ($\Delta x / x_{\max}$) hesabı [Matsubara et al., 2005].

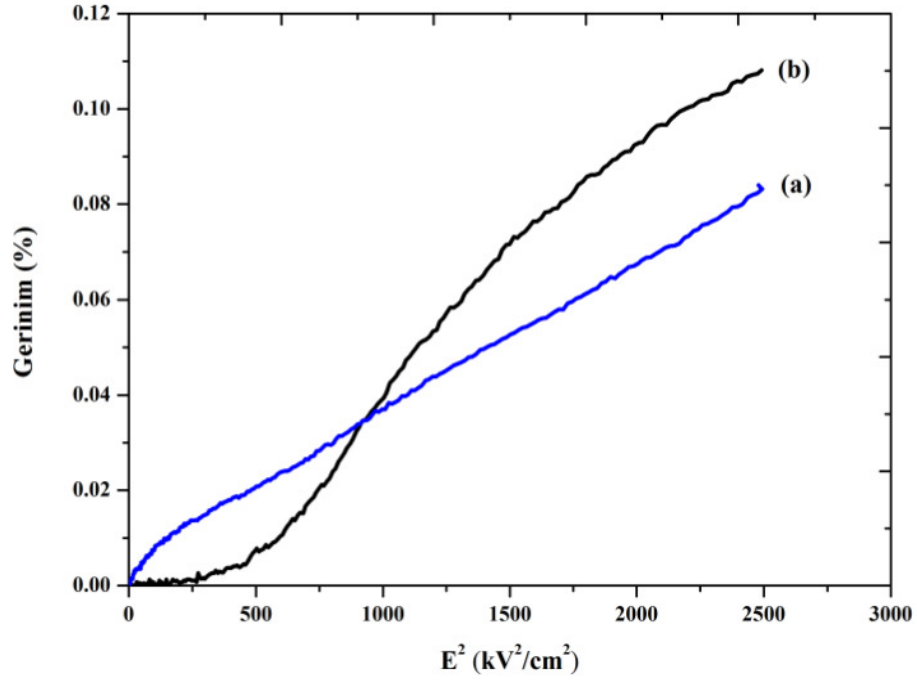
Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkılı, % 1,0 mol CuO katkılı ve KL seramiklerin 40 kV/cm elektrik alanda ölçülen % gerinim değerleri ile hesaplanan histerisis değerleri sırasıyla; % 2, % 22, % 62 ve % 54' tür. Katkısız KNN seramik elektrik alan ile doğrusal ilişkili olduğundan % histerisis oldukça düşüktür. KL ve % 1,0 mol CuO katkılı seramiklerin gerinim eğrileri elektrik alan ile doğrusal değişmediği için histeritik davranışa sahiptir. Ancak, % 1,0 CuO katkılı seramiklerin KL seramiklere oranla daha fazla histeritik davranış içerdiği belirlenmiştir.

4.5.4 Elektrostif Kat Sayılarının Belirlenmesi

Şekil 4.22(a)'da KL ve Şekil 4.22(b)'de ise %1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait unipolar % gerinim değerlerinden yararlanılarak $x - E^2$ arasındaki ilişki gösterilmektedir. KL seramiklerin $x - E^2$ arasındaki ilişki doğrusal olarak değişirken, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerde ise $x - E^2$ doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir. Ters piezoelektrik ve elektrostriktif etkilerinin kombinasyonu Denklem 5.1 ile ifade edilebilir [Phalm et al., 2010]. M_{11} , elektrostriktif katsayıdır.

$$x_3 = d_{33}E + M_{11}E^2 \quad (5.1)$$

KL seramiklerde $x - E^2$ doğrusal olarak ilişkili olduğu için elektrostriktif kat sayı Denklem 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır. KL seramik için elektrostriktif kat sayı yaklaşık olarak $M_{11} \sim 333,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2 / \text{V}^2$ 'dir. Düşük elektrik alanlarda, elektrik alan indüklenen gerinim için benzer tepki Pham et al. (2010) çalışmasında $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ seramiklerde $x=0,05$ iken rapor edilmiştir [Phalm et al., 2010].

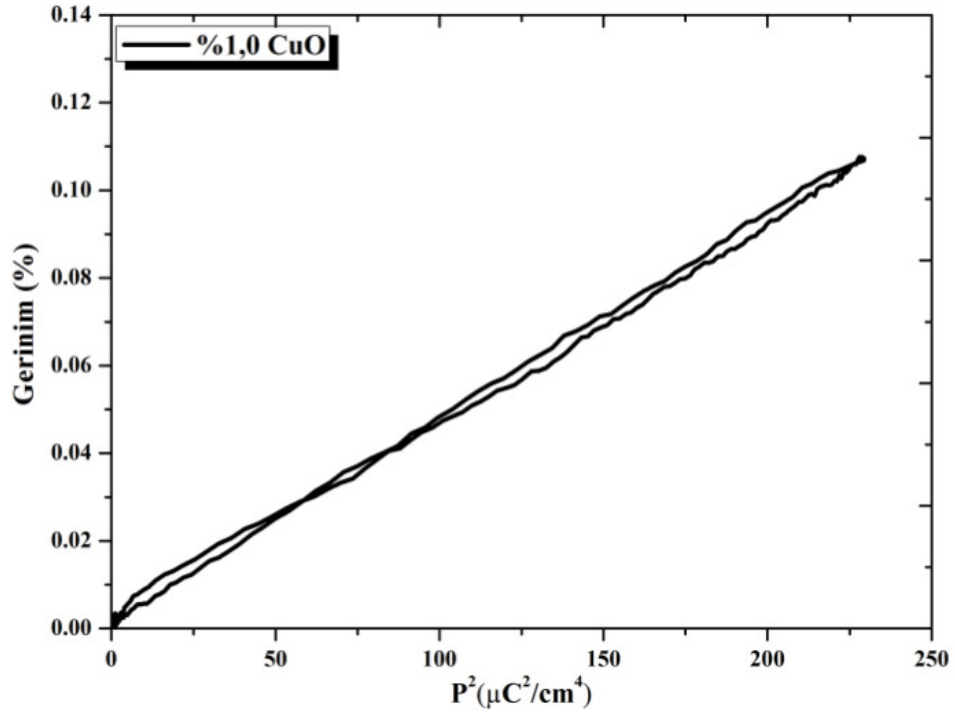


Şekil 4.22. (a) KL ve (b) % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin $x - E^2$ arasındaki ilişki.

% 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin $x - E^2$ arasındaki ilişki doğrusal olmayan bir şekilde değiştiği için yüksek alan için indüklenen gerinim için Denklem 5.2 geçerlidir [Alkoy et al., 2010].

$$x_3 = g_{33}P_3 + Q_{33}P_3^2 \quad (5.2)$$

50 kV/cm elektrik alanda % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiğin $x - P^2$ grafiği 4.23'te gösterilmektedir. %1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin elektrostriktif katsayısı yaklaşık olarak $Q_{33} \sim 47,2 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23. % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 50 kV/cm elektrik alandaki bipolar gerininim ölçümleri için Q-P² grafiği.

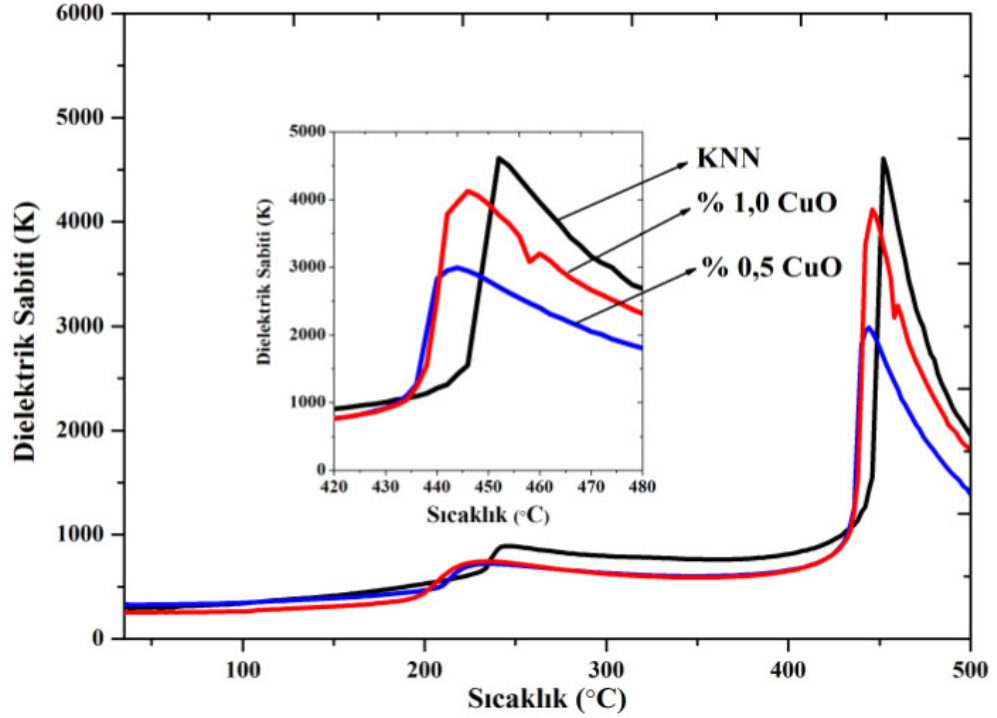
% 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin elektrostriktif kat sayısı kurşun-bazlı relaksör ferroelektrik elektrostriktör $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($Q_{33}=23 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$) $0,82[0,94Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-0,06BaTiO_3]-0,18[K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3]$ ($Q_{33}=27 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$) kurşunsuz ferroelektrikten daha yüksektir. Literatürde, katkısız KNN kristali için çok yüksek M_{33} elektrostriktif kat sayısı $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) tek kristali ile kıyaslanabilir. Kurşunsuz $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ - $SrTiO_3$ relaksör ferroelektrik için Q_{33} katsayı $34 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ dir. Bunların yüksek değerine içsel elektrostriktif davranışın yanı sıra örneğin, domain duvarı hareketi gibi dış katkılar etki etmiştir. Böylece, doğrusal piezoelektrikliğin yanı sıra ikinci dereceden elektrostriktif tepkinin büyük ölçüde domainlerin 90° dönmesinden kaynaklandığına inanılmaktadır [Alkoy, 2010].

4.5.5 Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümler

Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO, % 1,0 mol CuO katkılı KNN seramiklerin 100 kHz frekans değerinde sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti (K) değişimi 4.24'de gösterilmektedir. Şekil 4.24 incelendiğinde tüm örneklerin, 200°C' nin üzerinde ve

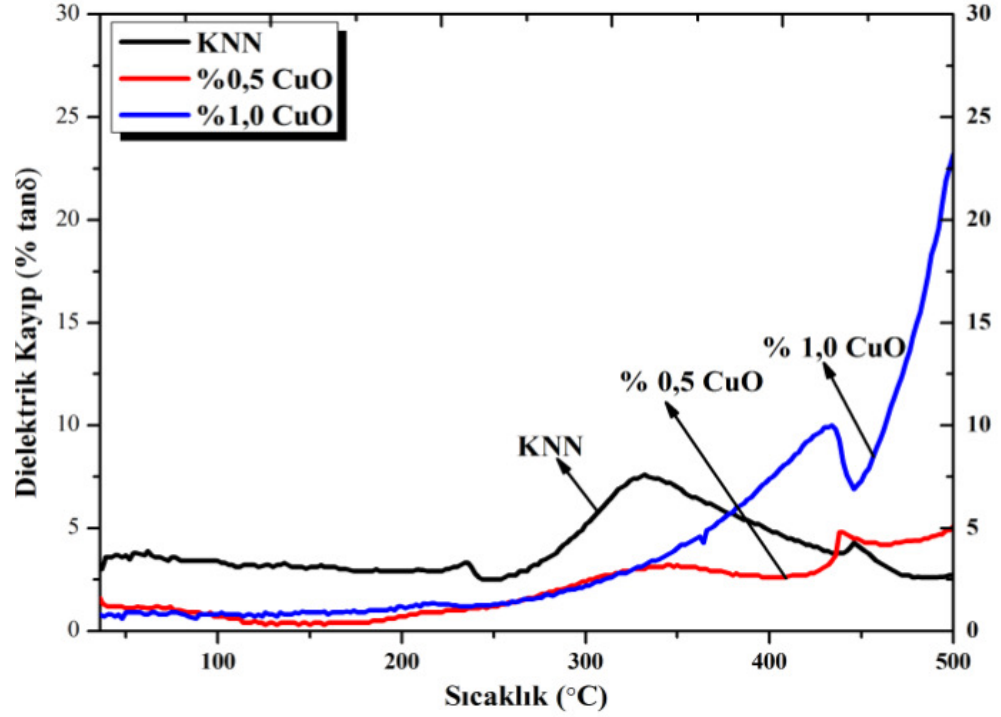
400°C'nin üzerinde iki pik içerdiği gözlenmektedir. 200°C üzerinde ortorombik-tetragonal faz dönüşümü ($T_{0 \rightarrow t}$) ve 400°C üzerinde ise tetragonal-kübik faz dönüşümü (Curie sıcaklığı- T_c) meydana gelmiştir. Katkısız KNN seramiklerin ortorombik-tetragonal faz dönüşümü 242°C'de ve tetragonal-kübik faz dönüşümü ise yaklaşık 452°C ölçülmüştür. Lin et al. (2008)'in çalışmasında ise 1kHz frekans değerinde, katkısız KNN için kübik-ferroelektrik tetragonal faz dönüşümü 421°C ve ferroelektrik tetragonal-ferroelektrik ortorombik faz dönüşümünün 226°C olduğuna işaret edilmiştir [Lin et al., 2008].

% 0,5 mol CuO katkılı seramiklerin ortorombik-tetragonal faz dönüşümü 220°C'de ve tetragonal-kübik faz dönüşümü ise 442°C, % 1,0 CuO katkılı KNN seramiklerin ise ortorombik-tetragonal faz dönüşümü 216°C, tetragonal-kübik faz dönüşümü ise 446°C olarak belirlenmiştir. Tüm örneklerin sıcaklık artışına bağlı olarak dielektrik sabitlerinde (K) belirgin ölçüde gözlenmiş ve dielektrik sabitleri (K) arasında çok büyük farklar olmamasına rağmen CuO katkısı yapılan örneklerin her iki faz dönüşüm piki daha düşük sıcaklıklara ötelenmiştir. Alkoy and Papila (2010) ile Lin et al. (2008) çalışmalarında da olduğu gibi, Curie sıcaklığında tüm örneklere ait pikler keskindir ve bu seramiklerin normal ferroelektrik davranış sergilediğine ve bu karakterin CuO katkısı ile değişmediğine işaret edilmektedir [Alkoy and Papila, 2010], [Lin et al., 2008].



Şekil 4.24. 1100°C’de 4 saat sinterlenen katkısız KNN, 1090°C’ de 4 saat sinterlenen %0,5 CuO mol ve 1070°C’ de 4 saat sinterlenen %1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait 100 kHz frekans değerinde sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri (K) ve faz dönüşüm piklerinin ayrıntılı gösterimleri.

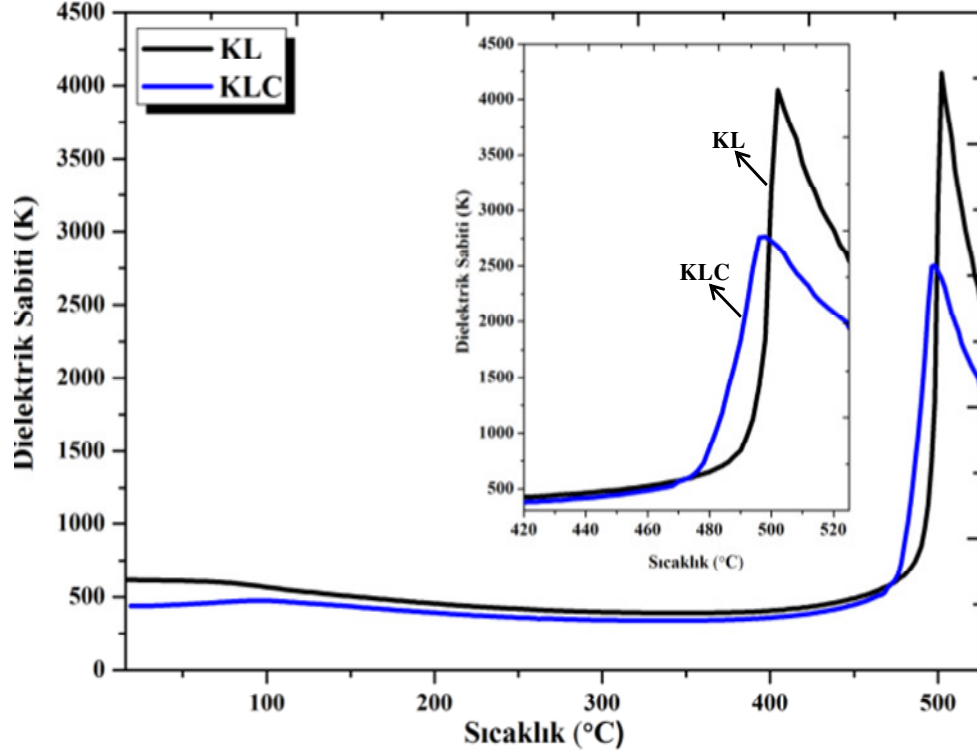
100 kHz frekans değerinde katkısız KNN, %0,5 mol CuO, %1,0 mol CuO KNN seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak % dielektrik kayıpları ($\tan \delta$) Şekil 4.25’te gösterilmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak % dielektrik kayıpları ($\tan \delta$) incelendiğinde, katkısız KNN seramiğin ~332°C civarında maksimum artışı gösterdikten sonra azalan bir eğilim sergileyerek 500°C’ de yaklaşık olarak % 2,7 olduğu ve % 0,5 mol CuO katkılı seramiğin ise, sıcaklıkla birlikte artış eğilimi gösterdikten sonra 500°C’de % 5,1 olduğu belirlenmiştir. % 1,0 CuO katkılı seramiklerin ise sıcaklığa bağlı olarak % dielektrik kaybı ($\tan \delta$) artarken ~430°C’de azalan bir eğilim göstermeye başladıktan sonra ~ 444°C’ de tekrar artmaya başlamış ve 500°C’de yaklaşık olarak % 23’tür.



Şekil 4.25. 1100°C’de 4 saat sinterlenen katkısız KNN ve 1090°C’de 4 saat sinterlenen %0,5 CuO mol katkılı, 1070°C’ de 4 saat sinterlenen % 1,0 mol CuO katkılı seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığa bağlı olarak % dielektrik kayıpları (tan δ).

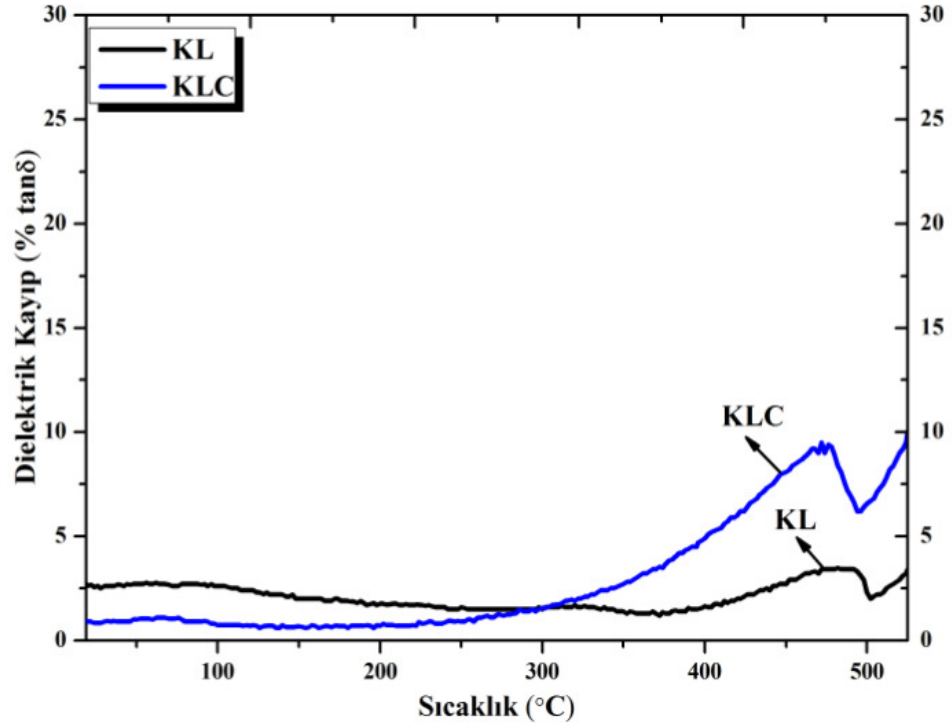
1090°C’de 1 saat sinterlenen KL seramiklerin ve 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti (K) değişimleri şekil 4.26’da gösterilmektedir. Görüldüğü gibi artan sıcaklığa bağlı olarak KL ve KLC seramiklerin dielektrik sabitlerinde artış meydana gelmiştir. Normalde daha önce de belirttiğimiz gibi katkısız KNN, % 0,5 mol CuO, %1,0 mol CuO KNN seramiklerde 200°C üzerinde ve 400°C üzerinde iki faz dönüşümü meydana gelmiştir. Ancak, KL ve KLC seramiklerde ortorombik-tetragonal faz dönüşümü meydana gelmemiş ve 400°C’den daha yüksek sıcaklıklarda tek pik oluşmuştur. Bunun nedeni ise, % 7 Li katkılı KNN seramiklerin ortorombik-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığı oda sıcaklığının daha altında olmasıdır. Katkısız KNN seramiklerin tetragonal-kübik faz dönüşümü (T_c) 452°C olarak belirlenmişti. % 7 Li-katkısı ile KL seramiklerin tetragonal-kübik faz dönüşüm (T_c) sıcaklığı artarak 504°C iken, KLC seramiklerin tetragonal-kübik faz dönüşüm (T_c) sıcaklığı CuO katkısı ile azalarak 494°C’dir.

($K_{0,5-x/2}, Na_{0,5-x/2}Li_x$) NbO_3 seramikte $x \geq 0,07$ olduğunda, artan lityum katkısı tetragonal fazı dengede tuttuğuna (stabilize) işaret edilirken ortorombik-tetragonal faz dönüşümünün oda sıcaklığının altına taşındığı belirtilmiştir [Hollenstein et al., 2005].



Şekil 4.26. 1090°C’ de 1 saat sinterlenen KL ve 1070 °C’ de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (K) değişimi ve faz dönüşümünün ayrıntılı gösterimi.

100 kHz frekans değerinde 1090°C’de 1 saat sinterlenen KL ve 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait sıcaklığa bağlı olarak % dielektrik kayıpları ($\tan\delta$) şekil 4.27’de gösterilmektedir. KL seramiklerin % dielektrik kaybı ($\tan \delta$) sıcaklığa bağlı olarak ~366°C’ye kadar azalan bir eğilim gösterdikten sonra ~366°C’de artmaya başlamış ve ~502°C’ de yaklaşık olarak % 2’dir. ~502°C’den sonra tekrar artan bir eğilim göstererek 525°C’de yaklaşık olarak % 3,4’ tür. 1070°C’de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin ise, dielektrik kaybı ($\tan \delta$) sıcaklıkla birlikte artarken ~484°C azalan bir eğilim gösterdikten sonra ~498°C tekrar artmaya başlayarak, 525°C’ de yaklaşık olarak % 10 olarak ölçülmüştür.



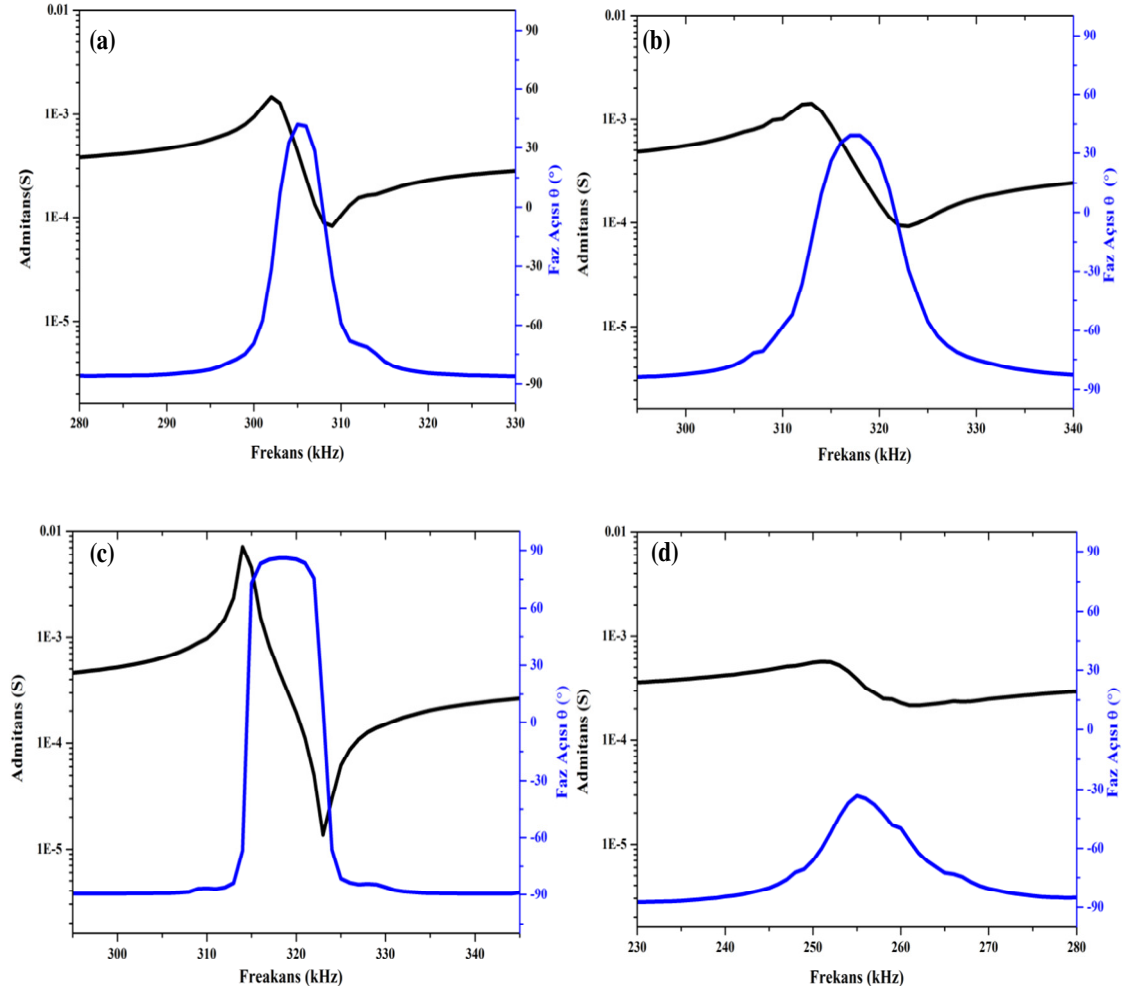
Şekil 4.27. 1090°C’de 1 saat sinterlenen KL ve 1070°C’ de 4 saat sinterlenen KLC seramiklere ait 100 kHz frekansta sıcaklığa bağlı % dielektrik kayıpları (tan δ).

4.5.6 Mekanik Kalite Faktörü Ölçümleri ve Kutuplama Sonrası Dielektrik Ölçümler

İdeal kutuplanma durumunda, rezonans ve anti-rezonans frekansları arasındaki faz açısı θ değeri 90° ’dir [Lin et al., 2007]. Katkısız KNN ve CuO katkılı KNN seramiklerin admitans frekansına bağlı ve seramik resonatörlerin faz açlarına şekil 4.28’de yer verilmektedir. Katkısız KNN seramiklerde gözenekler veya diğer fiziksel kusurların sonucu olarak yüksek elektrik alanda iletkenlik artmakta ve bu nedenle katkısız KNN seramikler yüksek elektrik alan uygulanırken elektriksel olarak (break down) bozunmaktadır.

Şekil 4.28(a)’da katkısız KNN seramiklerin frekansa bağlı olarak faz açısı $\sim 41,2^\circ$, f_a (anti-rezonans frekans) 312 kHz ve f_r ise 305 kHz (rezonans frekans)’dir. Mekanik kalite faktörü $Q_m \sim 55$ ve $k_p = 0,23$ ’dir. ShROUT and Zhang (2007) çalışmasında KNN ailesi için modifiye edilmemiş bileşenlerin düşük mekaniksel Q, yüksek kayıplı yumuşak karakter benzeri davranış sergilemekte olduğu belirtilmiştir [ShROUT and Zhang, 2007].

Şekil 4.28(b)'de ise 1090°C'de 4 saat sinterlenen % 0,5 mol CuO katkıli KNN seramiklerin frekansa bağıli admitans-faz açısı grafiğinde faz açısı $\sim 39^\circ$ ve k_p ise, 0,28'dir. Şekil 4.28(c)'de % 1,0 mol CuO katkıli KNN seramikler için $\theta \sim 85,9^\circ$, $Q_m \sim 354,2$, k_p ise $\sim 0,26$ 'tür. KL seramiklerde $k_p \sim 0,31$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.28. (a) Katkısız KNN seramiklerin, (b) % 0,5 mol CuO katkıli, (c) % 1,0 mol CuO katkıli KNN seramiklerin, (d) % 7 Li katkıli KL seramiklerin 30-45 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonucu ölçülen admitans-frekans grafikleri.

Tablo 4.2. Seramiklerin 100 kHz frekansta kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik sabiti (K), tan (δ) ve d_{33} ölçümleri.

Kompozisyonlar	Kutuplama Öncesi		Kutuplama Sonrası		
	K	Tan δ (%)	K	Tan δ (%)	d_{33} (pC/N)
⁺ Katkısız KNN	357,5	13	291,7	4,8	94-104
% 0,5 mol CuO	358,2	15	282,03	11	95-98
% 1,0 mol CuO	312,4	1,12	247,15	0,6	86
[#] KL	593,3	4,5	479,4	4,2	~155
[*] KLC	562,3	2	454,32	2,2	~77

⁺Katkısız KNN ve [#]KL seramikler için 30 kV/cm elektrik alan uygulanırken, ^{*}KLC seramikler için ise yaklaşık olarak 35 kV/cm elektrik alan uygulanmıştır.

Tablo 4.1 incelendiğinde, yapılan CuO katkısı ile seramikler sert karakter kazanmıştır. Alkoy and Papila, (2010) ile Shrou and Zhang (2007) çalışmalarında da CuO katkısı ile dielektrik ve piezoelektrik özellikler azalırken, mekaniksel Q_m artmış ve dielektrik kayıp azaldığı rapor edilmiştir [Alkoy ve ark., 2010], [Shrou ve ark., 2007]. Li katkısı ile ise, dielektrik sabitlerinde büyük ölçüde artma meydana gelirken, katkısız KNN seramiklere oranla dielektrik kayıp azalmıştır. KL seramiklerin daha düşük elektrik alan ile kutuplanmasına karşılık d_{33} katsayıları oldukça yüksektir. Sonuç olarak, Li katkısı ile dielektrik sabiti artarken, dielektrik kayıp (tan δ) azalmış ve d_{33} katsayılarında artış meydana gelmiştir. KL seramiklere CuO katkısı yapıldığında ise, dielektrik sabitlerinde azda olsa bir azalma meydana gelirken, d_{33} katsayılarında belirgin olarak düşüş meydana gelmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, sinterleme sorunu yaşanan katkısız KNN seramikler ile $(K_{0,465}, Na_{0,465}, Li_{0,07})NbO_3$ (KL), $(K_{0,465}, Na_{0,465}, Li_{0,07})NbO_3 + \% 1,0$ mol CuO (KLC) seramiklerin ve sinterleme yardımcısı CuO (sintering aid) kullanılarak $\% 0,5$ mol CuO katkılı ve $\% 1,0$ mol CuO katkılı seramiklerin daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğun olarak bulk formunda üretilip dielektrik, piezoelektrik ve elektromekaniksel özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Katkısız KNN, $\% 0,5$ mol CuO katkılı ve $\% 1,0$ mol CuO katkılı KNN seramikler, $1090^\circ C$ 'de 1 saat sinterlenen KL, $1070^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen KL ve $1070^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen KLC seramiklerin XRD desenleri incelenmiştir. Tüm örneklerin, perovskit yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. $1070^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen KL ve KLC seramiklerin ikincil faz içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca, CuO katkısı ile KLC seramiklerin pik şiddetlerinde artma meydana gelmiştir. Yoğunluk ölçümleri ve mikroyapı analizleri incelendiğinde ise, CuO ve Li katkısı ile katkısız KNN seramiklere oranla daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğun seramiklerin elde edildiği belirlenmiştir.

100 ms histerisis periyodunda katkısız KNN, KL ve KLC seramiklerin $2P_r$ değerleri sırasıyla; 60, 45 ve $13,4 \mu C/cm^2$, $2E_c$ değerleri; 12,3, 42 ve $40 kV/cm$ 'dir. 300 ms histerisis periyodunda ise $\% 0,5$ mol CuO katkılı ve $\% 1,0$ mol CuO katkılı KNN seramiklerin P_{mak} değerleri sırasıyla; 28,4, $15,2 \mu C/cm^2$, $2P_r$ değerleri; 45,2, $3,4 \mu C/cm^2$; $2E_c$ değerleri ise; 25,2, $16,4 kV/cm$ 'dir. $\% 1,0$ mol CuO katkılı KNN ve KLC seramiklerde, antiferroelektrik benzeri çift histerisis meydana gelmiştir. $Cu_{Nb}''' - V_o''$ hata dipollerinin domain pinning etkisi nedeniyle P-E eğrilerinde daralma antiferroelectric benzeri çift histerisis gözlenmesine neden olmuştur. Yapılan Cu katkısı ile KNN seramiklere sert karakter kazandırılmıştır.

Elektromekaniksel özellikler incelendiğinde ise, $50 kV/cm$ elektrik alanda bipolar $\%$ gerinim eğrileri katkısız KNN, $\% 0,5$ mol CuO katkılı, $\% 1,0$ mol CuO

katkılı KNN ve KL seramikler için sırasıyla, % 0,052, % 0,11, % 0,11 ve % 0,1'dir. Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkıli KNN ve KL seramiklerin negatif gerinim bölgesine sahip olamsı bakımından ferroelektriklere özgü kelebek eğrisi oluşurken, % 1,0 mol CuO katkıli seramiklerde negatif gerinim bölgesi oluşmamıştır. % 1,0 mol katkıli KNN seramiğin $x - E$ ölçümlerinde geri kazanılabilir doğal elektrostrain $Cu_{Nb}''' - V_o''$ hata dipolleri nedeniyle yaratılan içsel alan elektrik alan kaldırıldığında eski (orjinal) domain örneğine geri döner.

50 kV/cm elektrik alanda katkısiz KNN, % 0,5 mol CuO katkıli, % 1,0 mol CuO katkıli KNN, KL seramiklerin unipolar % gerinimleri sırasıyla, % 0,054, % 0,096, % 0,11, % 0,08; yüksek alan piezoelektrik sabitleri d_{33}^* ise, 109, $d_{33}^* \sim 191$, 395 ve 247 pm/V olarak hesaplanmıştır. Direk piezoelektrik katsayı değerleri sırasıyla; 94-104, 95-98, 87, 155 pC/N'dur. Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkıli, % 1,0 mol CuO katkıli ve KL seramiklerin 40 kV/cm elektrik alanda ölçülen % gerinim değerleri ile hesaplanan histerisis değerleri sırasıyla; % 2, % 22, % 62 ve % 54'tür. KL ve % 1,0 mol CuO katkıli KNN seramikler için elektrostriktif katsayılar ise sırasıyla; $M_{11} \sim 333,6 \times 10^{-19} m^2 / V^2$, $Q_{33} \sim 47,2 \times 10^{-3} m^4 / C^2$, dir.

100 kHz frekansta katkısiz KNN, % 0,5 mol CuO katkıli, % 1,0 mol CuO katkıli KNN seramiklerde 200°C'nin yukarısında ortorombik-tetragonal ve 400°C'nin yukarısında ise tetragonal kübik faz dönüşümü olmak üzere iki faz dönüşümü meydana gelmiştir. KL ve KLC seramiklerde ise, % 7 Li katkısı ile ortorombik-tetragonal faz dönüşümü oda sıcaklığının aşağısına ötelendiği için tek faz dönüşümü meydana gelmiştir. Katkısız KNN, % 0,5 mol CuO katkıli, % 1,0 mol CuO katkıli, KL ve KLC seramiklerin sırasıyla T_c sıcaklıkları; 452°C, 442°C, 446°C, 504°C ve 494°C ve % dielektrik kayıpları ($\tan \delta$); % 2,7, % 5,1, % 23,2, % 3,4 ve % 10' dur. Li katkısı ile T_c daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir.

% 7 Li katkısı ile dielektrik kayıp azalırken, dielektrik sabiti ve d_{33} değerleri artmıştır. CuO katkısı ise dielektrik sabiti ve d_{33} azalırken, Q_m değerlerinin artmasında etkin olmuştur.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, daha sonraki aşamalarda % 7 Li katkısı ile kıyaslanmak için farklı mol oranları denebilir. Ayrıca, 50/50 stokiyometrik oranında sentezlenen KNN tozu farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenerek aynı miktarlarda CuO katkıları yapılabilir. Böylece, değişen stokiyometrik oranların piezoelektrik ve elektromekaniksel özelliklere olan etkisi incelenebilir. KNN seramiklerde (001) yönünde doku oluşumu çalışması yapılarak piezoelektrik ve elektromekaniksel özellikler geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Alkoy E.M., "Katkılı ve Katkısız Antiferroelektrik Kurşun Zirkonat İnce Film Sıg aqların Elektriksel  zelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Kocaeli  niverstesi, 2007.

Alkoy E.M and Papila M., "Microstructural Features and Electrical Properties of Copper Oxide Added Potassium Sodium Niobate Ceramics", Ceram. Int., 36, 1921-1927, 2010.

Alkoy E.M., "Field-Induced Recoverable Strain Behavior of CuO-Added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics and 1-3 Fiber/Epoxy Piezocomposites", Journal of Applied Physics, 108, 094104, 2010.

Alkoy E.M., Berksoy A., Tekdas A.S., "Electric Field-Induced Strain Behaviour in Lithium and Copper Added Potassium Sodium Niobate Piezoceramics and 1-3 Piezocomposites", Transaction on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control, TUFFC-039996, (Accepted Paper), 2010.

Barsoum M.W., "Fundamentals of Ceramics", IOP Publishing Ltd., 2003.

Birol H., Damjanovic D., and Setter N., "Preperation and Characterization of $KNbO_3$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1754-1759, 2005.

Carter C.B. and Norton M.G., "Ceramic Materials-Science and Engineering", Springer, 2007.

Dambekalne M., Antonova M., Livinish M., Kalvane A., Mishnov A., Smeltre I., Krutokhvostov R., Bormanis K., and Sternberg A., " Synthesis and Characterization of Sb-Substituted $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Piezoelectric Ceramics", Integrated Ferroelectrics., 102:52-61, 2009.

Damjanovic D., "Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics", *Pep.Prog.Phys.*61, 1267-1324, 1998.

Drulis M., Konieczny K., "Low-Temperature Heat Capacity of NaNbO_3 Compound", *Materials Science and Engineering B72*, 19-22, 2000.

Du H., Tang F., Liu D., Zhu D., Zhou W., Qu W., "The Microstructure and Ferroelectric Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Materials Science and Engineering B* 136, 165-169, 2007.

Dua H., Li Z., Li Z., Tang F., Qu S., Pei Z., Zhou W., "Preparation and Piezoelectric Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Pressure-Less Sintering", *Materials Science and Engineering B* 131, 83-87, 2006.

Guo Y., Kakimoto K. and Ohsato H., " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ Lead Free Piezoelectric Ceramics", *Materials Letters*, Volume 59, Issues 2-3, Pages:241-244, February 2005.

Haertling G. H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] 797-818, 1999.

Hang N.M., Jadididan B., Ashbahian E. and Safari A., "Lead-Free Piezoelectric Ceramics Transducer in the Donor-Doped $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ Solid Solution System" *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol.55, No.1, January 2008.

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology-", Part I: Basic Materials, "The Role of Ferroelectricity for Piezoelectric Materials" by Wersing W., Heywang W., Beige H., and Thomann H., Springer, 2008.

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology ", Part III:

Characterization Methods, "Small Signal Resonance Methods" by Wersing W., Springer, 2008.

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology ", Part II: Application and Innovations, "Piezoelectric Motors and Transformers" by Uchino K., Springer, 2008.

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology ", Part V: The Future, "Trends in Ferroelectric /Piezoelectric Ceramics", by Setter N., Springer, 2008.

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology ", Part III: Characterization Methods, "Microstructural Analysis Based on Microscopy And X-Ray Diffraction", by Hoffmann J.M., Kungel H., Theissmann R. and Wagner S., Springer, 2008.

Hollenstein E., Damjanovic D., Setter N., "Temperature Stability of the Piezoelectric Properties of Li-Modified KNN Ceramics", Journal of European Ceramic Society 27, 4093-4097, 2007.

Hollenstein E., Davis M., Damjanovic D. and Setter N., "Piezoelectric Properties of Li-and Ta-Modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics", Applied Physics Letters 87, 182905, 2005.

Hong-Liang D., Fu-Sheng T., Zhi-Min L., Wan-Cheng Z., Bo-Shao Q., Zhi-Min P., "Effect of Poling Condition on Piezoelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics"., Trans Nonferrous Met. Soc. China 16, 462-465, 2006.

Huang X., Xiao D., Li X., Wu W., Liang W., Xie R. and Zhu J., " Effects of CuO on The Electrical Properties of CaTiO₃-Modified $[(Na_{0.52},K_{0.48})_{0.955}Li_{0.045}]$

(Nb_{0.955}Sb_{0.045})O₃ Lead Free Piezoceramics", J. Am. Ceram. Soc.,93 [9] 2563-2566, 2010.

Izyumskaya N., Alivov Y. and Morkoc H., "Oxides, Oxides, and More Oxides: High- κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 34:89-179, Taylor& Francis Groups, 2009.

Jiang M., Li X., Li J., Zhu J., Zhu X., Li L., Chen Q., Zhu J., Xiao D., "Structural and Electrical Properties of Cu-Dopped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-MgTiO₃," Journal of Alloy and Compounds 479, L18-L21, 2009.

Kao K.C., "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes", Elsevier, Inc., 2004.

Leontsev S.O and Eitel R.E., "Progress in Engineering High Strain Lead Free Piezoelectric Ceramics", Topical Review, Sci. Technol. Adv. Mater. 11, 044302 (13pp), 2010.

Li E., Kakemoto H., Wada S., And Tsurumu T., "Enhancement of Q_m by co-Doping of Li and Cu to Potassium Sodium Niobate Lead-Free Ceramics", IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, Vol. 55, No.5 May 2008.

Li E., Kakemoto H., Wada S., Tsurumi T., "Effect of Cu and Li Substitution on the Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Lead-Free Ceramics", Application of Ferroelectric, ISAF Sixteenth IEEE International Symposium, 643-644, 2007.

Li E., Suzuki R., Hoshina T., Takeda H., and Tsurumi T., "Dielectric, Piezoelectric, and Electromechanical Phenomena in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃-BiFeO₃-SrTiO₃ Ceramics", Applied Physics Letters 94, 132903, 2009.

Li H., "Sodium Potassium Niobate-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Bulk and Freestanding Thick Films", Degree of Doktor of Philosophy, Drexel University of Faculty, June 2008.

Li J.F., Zhen Y., Zhang B.P., Zhang L.M. and Wang K., "Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Ceramics International*, Volume 34, 783-786, 4 May 2008.

Li J.F., Zhen Y., Zhang B.P., Zhang L.M., Wang K., "Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Lead Free Piezoelectric Ceramics", *Ceramics International* 34, 783-786, 2008.

Liang L., Li L., Chen L.Q., Hu S. Y. And Lu G.H., "Thermodynamics and Ferroelectric Properties of KNbO₃", *Journal of Applied Physics* 106, 104118-2009.

Liang Y., Dutta S.P., "Application Trend in Advance Ceramic Technologies", *Technovation.*, 21, 61-65, 2001.

Lin D., Kwok K.W. and Chan H. L. W. "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of K_xNa_{1-x}NbO₃ Lead Free Ceramics with MnO₂ and CuO Doping", *Journal of Alloys and Compounds* Volume 461, Issues 1-2, Pages 273-27, 11 August 2008.

Lin D., Kwok K.W., and Chan H. L. W., "Double Hysteresis Loop in Cu-Doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Lead Free Piezoelectric Ceramics" *Applied Physics Letters* 90, 232903, 2007.

Lin D., Kwok K.W., and Chan H. L.W "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Cu-Doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Lead Free Ceramics", *J. Phys.D:Appl. Phys.* 41 045401 (6pp), 2008.

Lin D., Li Z., Zhang S., Xu Z., Yao X., "Dielectric/Piezoelectric Properties and Temperature Dependence of Domain Structure Evolution in Lead Free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Single Crystal", *Solid State Communications* 149, 1646-1649, 2009

Liu S.J., Wan B., Wang P., And Song S. H., "Influence of A-Site on non-Stoichiometric on Structure and Electrical Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-Based Lead – Free Piezoelectric Ceramics", *Scripta Materialia* 63, 124-127, 2010.

Lu N., Yu R., Cheng Z., Dai Y., Zhang X. and Zhu J., "Ferroelectric Polarization and Domain Walls in Orthorhombic $K_{1-x}Na_xNbO_3$ Lead-Free Ferroelectric Ceramics", *Applied Physics Letters* 96, 221905, 2010.

Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N., "Lead Free Piezoelectric Materials", *Journal of Electroceramics*, 13, 385-392, 2004.

Matsubara M., Kikuta K., Hirano S., "Piezoelectric Properties of $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ - $K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ Ceramics", *Journal of Applied Physics* 97, 114105, 2005.

Mgbemere H.E., Herber R.P, Schneider G.A., "Effect of MnO_2 on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkaline Niobate Based Lead Free Piezoelectric Ceramics", *Journal of the European Ceramics Society* 29 1729-1733, 2009.

Moulson A.J. and Herbert J.M., "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", John Wiley and Sons Inc., 2003.

Newnham R.E., "Electroceramics", *Rep. Prog. Phys.* 52, 123-156, 1989.

Newnham R.E., "Properties of Materials-Anisotropy, Symmetry and Structure", Oxford University Press, 2005.

Noguchi Y. and Miyayama M., "Effect of Mn Doping on the Leakage Current and Polarization Properties in $K_{0.14}Na_{0.86}NbO_3$ Ferroelectric Single Crystals", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118 [8] 711-716, 2010.

Park B.C., Kong I.K., Jang H.D., Tran V.D.N., Tai W.P., Lee J.S., "Highly Enhanced Mechanical Quality Factor in Lead-Free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Piezoelectric Ceramics by co-Doping with $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ and CuO" *Materials Letter* 64 1577-1579, 2010.

Phalm K.N., Hussain A., Ahn C.W., Kim III.W., Jeong S.J., Lee J.S., "Giant Strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ Lead Free Electromechanical Ceramics", *Materials Letters* 64, 2219-2222, 2010.

Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications, APC Int. Ltd., ISBN-10: 0971874409, 2002.

Richardson D.W., "Modern Ceramic Engineering", Second Edition, Marcel Dekker, Inc., 1992.

Ringgaard E. and Wurlitzer T., "Lead-Free Piezoelectric Based on Alkali Niobates", Journal of the European Ceramic Society, 25: 2701-2706, 2005.

Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.M. and Granzow T. "Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics", J. Am. Ceram. Soc., 92 [6] 1153-1177, 2009.

Safari A. and Akdoğan E.K., "Springer Series in Materials Science Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part IV: Piezoelectric Transducer Fabrication Methods", "Chapter: 17, Piezoelectric Actuator Designs" by Doğan A. and Uzgur E., Springer, 2008.

Safari A. and Akdoğan E.K., "Springer Series in Materials Science Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part II: Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Technology, "Chapter:5, KNN-Based Piezoelectric Ceramics" by Kosec M., Malic B., Bencan A. And Rojac T., Springer, 2008.

Safari A. and Akdoğan E.K., "Springer Series in Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part I: Fundamental of Piezoelectricity, "Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials" by Trolier S.T., Springer, 2008.

Safari A. and Akdoğan E.K., "Springer Series in Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part I: Fundamental of Piezoelectricity, "Piezoelectricity and Crystal Symmetry" by Kholkin A.L, Pertsev N.A, and Goltsev A.V, Springer, 2008.

Safari A. and Akdoğan E.K., "Springer Series in Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Part I: Fundamental of Piezoelectricity,

"Thermodynamics of Ferroelectricity" by Akdoğan E.K and Safari Ahmad, Springer, 2008.

Sheppard L.M., "A Global Perspective of Advanced Ceramics", Ceramic Bulletin, vol.68, no 9, p.1624-1633, 1989.

Shrout T.R. and Zhang S.J., "Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT?", J. Electroceramics 19:111-124, 2007.

Smith W.F., "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği", Literatür Yayınları, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoğlu, 1996.

Tichy J., Erhart J., Kittinger E., Privrastka J., "Springer Series of Fundamentals of Piezoelectric Sensorics", Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials, 2010.

Tressler J.F., Alkoy S & Newnham R.E., "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials" Journal of Electroceramics, 2:4, 257-272, 1998.

Uchino K., "Ferroelectric Devices", Marcel Dekker, Inc., 2000.

Yılmaz H., "Texturing of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)$ Ceramics by Templated Grain Growth", Phd Thesis, The Pennsylvania State University, 2002.

Zhang Q., Zhang B., Li H. and Shang P., "Effect of Na/K Ratio on the Phase Structure And Electrical Properties $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics", Chemistry and Material Science, Rare Metals, Volume 29, Number 2, 2010.

Zhang S., Lim J.B., Lee H. J. and Shrout T.R., "Characterization of Hard Piezoelectric Lead-Free Ceramics"., IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectric, and Frequency Control, Vol. 56, No.8, August 2009.

Zhang S., Xia R. and Shrout T.R., "Modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Based-Lead Free Piezoelectrics with Broad Temperature Usage Range", Applied Physics Letter 91, 132919, 2007.

Zhang S.T., Kouna A.B., Jo W., Jamin C., Seifert K., Granzow T., Rödel J., and Damjanovic D., "High-Strain Lead-Free Antiferroelectric Electrostrictors"., Adv Mater, 21, 4716, 2009.

Zuo R. and Rödel J., "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 89 [6] 2010-2015, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Berksoy, 1985 yılında Bulgaristan'da dünyaya geldi. Lise öğrenimini 2003 yılında Pendik Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.