

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUNSUZ KNN ESASLI
PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERDEN
YENİ NESİL DENİZ KABUĞU DÖNÜŞTÜRÜCÜLERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

HAVVA BAYINDIR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUNSUZ KNN ESASLI
PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERDEN
YENİ NESİL DENİZ KABUĞU
DÖNÜŞTÜRÜCÜLERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

HAVVA BAYINDIR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION
OF NEW GENERATION
SEA SHELL TRANSDUCERS
FROM LEAD-FREE KNN BASED
PIEZOELECTRIC CERAMICS**

HAVVA BAYINDIR
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBRU MENSUR ALKOY

GEBZE
2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/07/2020 tarih ve 2020/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/08/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Havva BAYINDIR' ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebru MENŞUR-ALKOY

ÜYE

: Doç. Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi M. Yunus KAYA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Piezoelektrik su altı akustik dönüştürücülerin türü olan esnek gerilmeli (flextensional) dönüştürücüler piezoelektrik seramik ve kabuğun, seramiğin kenarlarından birleştirildiği bileşik bir sistemdir. Sığ sularda (<250 m) kullanılan esnek gerilmeli dönüştürücüler genellikle 1-100 kHz frekans arasında çalışmaktadır. Esnek gerilmeli dönüştürücü gruplarından biri olan Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücüler ise iki metal kabuk arasında piezoelektrik seramik disk içeren sistemden meydana gelmektedir. Piezoelektrik disk malzemesi için genellikle $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) kullanılmaktadır. Fakat son zamanlarda PZT'nin yüksek oranda kurşun içermesi ve sağlığa ve çevreye zararlı olması nedeni ile araştırmacılar kurşunsuz sistemler üzerine yoğunlaşmışlardır. $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) esaslı seramikler yüksek Curie sıcaklığına ve PZT ile karşılaştırılabilir derecede elektriksel özelliklere sahiptir. Ancak alkali elemanların yüksek sıcaklıkta buharlaşması nedeniyle düşük sinterleme sıcaklıklarında geleneksel yöntemler ile yoğun KNN seramikleri elde etmek oldukça zordur. Bu tez çalışmasında yoğun bir yapı elde etmek ve piezoelektrik performansı artırmak için, KNN temelli seramikler Li, Ta ve Sb ile katkılanarak üretilmiştir. Stokiyometrik $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ (KNLNTS) kompozisyonu üretmek için Columbite ve Oksitlerin karışımı (mixed oxide) olarak adlandırılan iki farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Üretim yönteminin seramiğin mikroyapısına ve elektriksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen KNLNTS seramiklerine yoğunluğu arttırmak amacı ile %0,25, %0,50 ve %1,00 mol oranlarında bakır oksit (CuO) eklenerek, CuO'nun KNLNTS seramiklerinin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Son olarak esnek gerilmeli dönüştürücü KNLNTS seramikleri kullanılarak üretilmiştir. Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücü grubuna ait yeni nesil, özgün tasarıma sahip esnek gerilmeli dönüştürücü kurşunsuz KNLNTS + %1,00 mol CuO seramikleri ile üretilerek, hava ortamında elektriksel ve su ortamında elektriksel ve akustik ölçümler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kurşun İçermeyen Piezoseramikler, Ferroelektrikler, KNN, Columbite, Esnek Gerilmeli Dönüştürücü

SUMMARY

Flextensional transducers, which are the type of piezoelectric underwater acoustic transducers, are a compound system in which piezoelectric ceramic and shell are combined from the edges of the ceramic. Flextensional transducers that are used in shallow waters (<250 m) generally operate in the range of 1-100 kHz frequency. Class V flextensional transducers, one of the flextensional transducer groups, consist of a system containing a piezoelectric disc between two metal shells. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) is generally used for piezoelectric disc material. However, since PZT contains high levels of lead and is harmful to health and the environment, researchers have been focused on lead-free systems. $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) based ceramics have high Curie temperature and electrical properties comparable to PZT, but it is very difficult to obtain dense KNN ceramics by traditional methods at low sintering temperatures due to the evaporation of alkali elements at high temperatures. In this thesis, to obtain dense structure and increase piezoelectric performance, KNN based ceramics are produced by adding Li, Ta, and Sb. Two different production methods called as columbite and mixed oxide were used to produce stoichiometric $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ (KNLNTS) composition. The effects of the production method on the microstructure and electrical properties of ceramics were investigated. To improve the density CuO with a ratio of 0,25, 0,50, and 1,00 mol% was added to KNLNTS ceramics produced by the mixed oxides method, and the effects of CuO on the structural and electrical properties of KNLNTS ceramics were investigated. The flextensional transducer was fabricated using KNLNTS ceramics. The new generation, original design flextensional transducer belonging to the Class V flextensional transducer group was produced with lead-free KNLNTS + 1,00 mol% CuO ceramics and, electrical measurements were done in the air and, electrical and acoustic measurements were done in the water environment.

Keywords: Lead-free Piezoceramics, Ferroelectrics, KNN, Columbite, Flextensional Transducer

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen tez konusunun belirlenmesinden tezin son aşamasına gelene kadar bana yol gösteren, yoğun iş temposu arasında, çok değerli vakitlerini ayırarak bana destek ve yardımcı olan değerli danışmanım Ebru MENŞUR-ALKOY'a ve tez çalışmamın her aşamasında değerli katkı ve eleştirileri ile yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr Sedat ALKOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmasına gerekli finansal desteği “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” çerçevesinde 116M216 nolu proje ile sağlayan TÜBİTAK'a, deneysel çalışmalarımı ölçüm ve analizleriyle destekleyen Âdem ŞEN'e ve Ahmet NAZIM'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezin başlangıcından, bitimine kadar yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini paylaştan değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Ayşe BERKSOY-YAVUZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi M. Yunus KAYA'ya, ayrıca Piezo Araştırma Grubu'nda bulunan tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Sahip olduğum için çok şanslı olduğum en kötü günümde bile yanımda olan yüksek lisans çalışmamı bitirmemde maddi manevi büyük katkıları olan değerli arkadaşlarım Damla ÖZTÜRK'e ve Gözde TOPRAK-SÖZEN'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

En özel teşekkürlerimi ise, benim bugünlere gelmemde en büyük payı olan bu zorlu süreçte beni her zaman destekleyen ve ömür boyu arkamda olan sevgili aileme ediyorum, iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Piezoelektrik ve Ferroelektrik Özellik	3
2.2. Kurşun İçermeyen Piezoelektrik Seramikler	10
2.2.1. Baryum Esaslı Kurşunsuz Sistemler	11
2.2.2. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Seramikler	11
2.3. KNN Esaslı Kurşunsuz Seramiklerinin Özelliklerinin İyileştirilmesi	14
2.3.1. Lityum (Li) Katkısının Etkisi	15
2.3.2. Antimon (Sb) Katkısının Etkisi	17
2.3.3. Tantalum (Ta) Katkısının Etkisi	18
2.3.4. Bakır Oksit (CuO) Dopant Etkisi	18
2.4. KNN Esaslı Seramiklerin Kullanım Alanları	20
2.5. Su Altı Elektroakustik Dönüştürücüler ve Piezoelektrik Etki	21
2.5.1. Esnek Gerilmeli Dönüştürücüler	23
2.5.1.1. Sınıf V Esnek Gerilmeli Dönüştürücüler	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. Tozların Üretilmesi	28
3.2. Seramik Örneklerin Üretilmesi ve Isıl İşlemleri	32
3.3. Seramik Örneklerin Yoğunluk Ölçümleri	34
3.4. Faz Oluşumunun İncelenmesi ve Mikroyapı Analizi	35
3.5. Elektriksel Karakterizasyon	35

3.5.1. Dielektrik Ölçümler	35
3.5.2. Polarizasyon-Elektrik Alan ve Gerinim-Elektrik Alan Ölçümleri	36
3.5.3. Piezoelektrik Ölçümler	37
3.5.4. Elektriksel ve Elektromekanik Malzeme Özelliklerinin, Katsayılarının Belirlenmesi	38
3.6. Esnek Gerilmeli Dönüştürücü Cihazın Gerçeklenmesi ve Karakterizasyonu	42
3.6.1. Esnek Gerilmeli Cihazın Performansı İçin Önemli Parametreler	44
4. SONUÇLAR	46
4.1. Columbite ve Oksitlerin Karışımı Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Analizi	46
4.1.1. Faz ve Parçacık Boyutu Analizi	46
4.1.2. Mikroyapı Analizi	51
4.1.3. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları	57
4.2. Bakır Oksit (CuO) Katkılı Seramiklerin Analizi	64
4.2.1. Faz Analizi	64
4.2.2. Mikroyapı Analizi	65
4.2.3. Elektriksel ve Elektromekaniksel Özelliklerin Karakterizasyon Sonuçları	71
4.3. Esnek Gerilmeli Dönüştürücü Cihazının Gerçekleşmesi ve Karakterizasyonu	80
4.3.1. Hava Ortamı Ölçüm Sonuçları	81
4.3.2. Su Ortamı Ölçüm Sonuçları	83
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$^{\circ}$	: Derece
$\text{\AA}$	: Angström
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\%$	: Yüzde
Θ	: Teta
ϵ	: Dielektrik geçirgenlik
ϵ_0	: Vakumun geçirgenliği
$\tan \delta$	: Dielektrik kayıp
ϵ_r	: Dielektrik sabiti
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	: Mikro Coulomb/ santimetre kare
μm	: Mikrometre
a,b,c	: Kafes parametreleri
dB	: Desibel
dk	: Dakika
d_{33}	: Piezoelektrik yük katsayısı
C	: Kapasitans
cm	: Santimetre
E	: Elektrik alan
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan
E_c^+	: Pozitif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan
E_c^-	: Negatif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan
$\bar{E}_c$	: Ortalama zorlayıcı elektrik alan
E_{int}	: İçsel dipolar elektrik alan
f_a	: Anti-rezonans frekansı
f_r	: Rezonans frekansı
gr/cm^3	: Gram/ santimetre küp
Hz	: Hertz
$I_{(hkl)}$	: Tüm (hkl) düzlem yansımalarının XRD pik yoğunlukları

kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
kV	: Kilovolt
kV/cm	: Kilovolt/ santimetre
k_p	: Düzlemsel elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_{ij}	: Elektromekanik bağlaşma katsayısı tensör notasyonu
log	: Logaritma
MPa	: Mega paskal
mm	: Milimetre
ms	: Milisaniye
pm/V	: Pikometre / volt
pC/N	: Piko Coulomb / Newton
P	: Polarizasyon
P_r	: Kalıntı polarizasyon
P_s	: Kendinden polarizasyon
P_{mak}	: Maksimum polarizasyon
Q_m	: Mekanik kalite faktörü
S	: Siemens
sn	: Saniye
t	: Tolerans faktörü
T	: Sıcaklık
T_C	: Curie sıcaklığı
T_{O-T}	: Ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı
T_{R-O}	: Rombohedral-ortorombik faz geçiş sıcaklığı
x	: Mekanik gerinim
X	: Mekanik gerilme
V	: Volt
Y	: Admitans
Z	: Empedans
Z_m	: Rezonans frekansındaki empedans
ABO_3	: Perovskit yapı
BCT-BZT	: Baryum zirkonat titanat-baryum kalsiyum titanat

BKT	: Bizmut potasyum titanat
bkz.	: Bakınız
BNT	: Bizmut sodyum titanat
BT	: Baryum titanat
CuO	: Bakır oksit
DC	: Doğru akım
EDX	: Enerji ayırıcı X-ray analizi
FFVS	: Serbest alan voltaj hassasiyeti
ICDS	: Difraksiyon data kartı
KC	: Columbite üretim yöntemi ile üretilen seramikler
KM	: Oksitlerin karışımı üretim yöntemi ile üretilen seramikler
KNLNTS	: $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ seramik kompozisyonu
KNN	: Potasyum sodyum niyobat
MFS	: Morfotrofik faz sınırı
PFG	: Polimorfik faz geçişi
PFS	: Polimorfik faz sınırı
PLZT	: Kurşun lantanum zirkonat titanat
PMN	: Kurşun magnezyum niyobat
PT	: Kurşun titanat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TTB	: Tetragonal tungsten bronz yapısı
TVR	: Voltaj iletim cevabı
XRD	: X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Piezoelektrik etki, a) herhangi bir elektrik alan veya mekanik stres uygulanmamış piezoelektrik kristal, b) düz piezoelektrik etki, c) ve d) ters piezoelektrik etki.	4
2.2: Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkisi.	5
2.3: Bir paraelektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal faza dönüşen ferroelektrik malzemedeki değişikliklerin gösterimi. Oklar kendiliğinden kutuplaşmanın olası yönlerini göstermektedir (iki boyutta).	6
2.4: Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi.	7
2.5: a) Anti-paralel polarizasyonlu kafesleri ayıran 180° 'lik bir domain duvarı, b) 90° 'lik bir domain duvarı.	8
2.6: a) Ferroelektriklerde tipik polarizasyon elektrik alan döngüsü, b) piezoelektrik malzemelerde tipik gerinim (strain) ve elektrik alan arasındaki ilişkiyi gösteren şematik diyagram.	9
2.7: $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ ikili faz diyagramı.	12
2.8: Saf KNN'in faz geçişlerinin şematik gösterimi.	13
2.9: Oda sıcaklığında KNN ortorombik yapısının şematik gösterimi a) perovskit tipi ABO_3 alt hücresi, b) alt hücrenin b eksenine boyunca izdüşümü, c) geometrik ilişkiyi göstermek için abartılı şekilde dört komşu alt hücre gösterimi (Nb ve O atomları ihmal edilmiştir).	14
2.10: a) Şematik Li katkılı KNN perovskit yapısı, b) Oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ ve V_A' 'nin perovskit yapısı içerisinde muhtemel dağılımının şematik gösterimi.	16
2.11: Dönüştürücüler için akustik frekans aralığı.	23
2.12: Esnek gerilmeli dönüştürücülerin sınıflandırılması.	24
2.13: Moonie dönüştürücünün kesitten gösterimi (mavi ve sarı renkli oklar yer değiştirme hareketinin yönünü göstermektedir).	26
2.14: Cymbal dönüştürücünün kesitten gösterimi (mavi ve sarı renkli oklar yer değiştirme hareketinin yönünü göstermektedir).	27
3.1: Columbite yöntemi ile üretilen seramiklerin hazırlanma aşamasını gösteren akış diyagramı.	31

3.2:	Oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen seramiklerin hazırlanma aşamasını gösteren akış diyagramı.	32
3.3:	KNLNTS seramiklerinin üretim aşaması.	33
3.4:	Seramiklere uygulanan sinterleme programının şematik gösterimi.	34
3.5:	Elektrik alan dönüştürücü için şematik a) empedans (Z) ve b) admitans (Y) grafikleri.	39
3.6:	Genel dönüştürücü yapılandırmaları için titreşim modları.	41
3.7:	Seramik kapak üretiminde kullanılan pres kalıbı.	42
3.8:	Metal kapak üretiminde kullanılan pres kalıbı.	43
3.9:	a) Metal kapak, b) yüzeyi elektrotlanmış seramik kapak, c) sinterlenmiş seramik kapak ve esnek gerilmeli dönüştürücü prototipin d) üstten görünümü, e) alttan görünümü, f) poliüretan kaplaması sonrası görünümü.	44
4.1:	a) 900°C'de 4 saat süre kalsinasyon sonrası NaNbO_3 ve 850°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası b) KTaO_3 , c) NaSbO_3 , d) LiSbO_3 ve e) KNbO_3 birincil columbite tozlarının XRD desenleri.	47
4.2:	Columbite yöntemi (KC) ile ve oksitlerin karışımı yöntemi (KM) ile üretilen tozların 850°C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD desenleri.	48
4.3:	a) LiSbO_3 , b) KTaO_3 , c) KNbO_3 , d) NaNbO_3 ve e) NaSbO_3 birincil tozlarının parçacık boyutu dağılımı.	49
4.4:	a) Oksitlerin karışımı yöntemi ve b) columbite yöntemi ile üretilen KNLNTS tozunun parçacık boyutu analizi.	50
4.5:	Columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi ile 1100°C sıcaklıkta 4 saat ve 8 saat sinterleme sonucu üretilen KNLNTS seramiklerin XRD desenleri.	51
4.6:	1100°C'de atmosferik koşullarda sinterlenen oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen KNLNTS seramiklerinin a) kesit (4 saat), b) yüzey (4 saat), c) kesit (4 saat), d) yüzey (4 saat), e) kesit (8 saat), f) yüzey (8 saat), g) kesit (8 saat) ve h) yüzey (8 saat) SEM görüntüleri.	52
4.7:	1100°C'de atmosferik koşullarda sinterlenen columbite yöntemi ile üretilen KNLNTS seramiklerinin a) kesit (4 saat), b) yüzey (4 saat), c)	54

	kesit (4 saat), d) yüzey (4 saat), e) kesit (8 saat), f) yüzey (8 saat), g) kesit (8 saat) ve h) yüzey (8 saat) SEM görüntüleri.	
4.8:	1100°C’de atmosferik koşullarda 4 saat sinterlenen columbite yöntemi ile hazırlanan KNLNTS seramiklerinin a) kesit, b) yüzey, c) kesit, d) yüzey ve oksitlerin karışımı yöntemi ile hazırlanan KNLNTS seramiklerinin e) kesit, f) yüzey g) kesit, h) yüzey SEM görüntüleri.	56
4.9:	1100°C’de 4 saat sinterlenen KC ve KM seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının karşılaştırmalı grafikleri.	58
4.10:	Columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C’de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen seramiklerinin P-E eğrileri.	59
4.11:	Ferroelektrik malzemelerin a) unipolar ve b) bipolar S-E eğrilerinin şematik gösterimi.	61
4.12:	Columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C’de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen KNLNTS seramiklerinin karşılaştırmalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.	62
4.13:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin XRD desenleri.	65
4.14:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin a) x=0 (kesit) b) x=0 (yüzey) c) x=0,25 (kesit) d) x=0,25 (yüzey), e) x=0,50 (kesit) f) x=0,50 (yüzey), g) x=1,00 (kesit) ve h) x=1,00 (yüzey) kompozisyonlarına ait SEM görüntüleri.	67
4.15:	a) KNLNTS+%0,25 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.	68
4.16:	a) KNLNTS+%0,50 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.	69
4.17:	a) KNLNTS+%1,00 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.	70

4.18:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin a) x=0, b) x=0,25, c) x= 0,50 ve d) x=1,00 değerleri için sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.	73
4.19:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin histerezis eğrileri.	75
4.20:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin bipolar gerinim eğrileri.	77
4.21:	KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin unipolar gerinim eğrileri.	78
4.22:	İnce disk şeklindeki standart KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinden elde edilmiş radyal titreşim moduna ait olan ana admitans pikleri ve faz açıları a) x=0, b) x=0,25, c) x= 0,50 ve d) x= 1,00.	79
4.23:	Seramik kabukların admitans-frekans grafiği.	81
4.24:	a) Montaj işlemi sonrasında kutuplama yapılmadan alınan ve b) montaj işlemi sonrası kutuplama yapıldıktan sonra alınan admitans-frekans spektrumları.	82
4.25:	Polimer ile kaplandıktan sonra alınan admitans-frekans spektrumları.	83
4.26:	Su altında alınan admitans-frekans spektrumları.	84
4.27:	a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 ve f) S6 seramiklerine ait TVR-frekans grafikleri.	85
4.28:	a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 ve f) S6 seramiklerine ait FFVS-frekans grafikleri.	86

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yedi sınıf esnek gerilmeli dönüştürücülerin ayırt edici özellikleri.	25
3.1: Toz sentezinde kullanılan hammaddeler, ticari referansları, saflık değerleri, ergime sıcaklıkları.	29
4.1: 1100°C’de 4 saat ve 8 saat sinterlenen columbite ve oksitlerin karışımı yöntemleri ile üretilen seramiklerinin elektriksel özellikleri.	63
4.2: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin 100 kHz frekansında ölçülmüş değerleri.	74
4.3: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin 45 kV/cm elektrik alan altındaki, kalıntı polarizasyon, maksimum polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.	76
4.4: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin genel elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	80

1. GİRİŞ

Su altında ses üreten dönüştürücüler çoğunlukla çift yönlü çalışırlar, başka bir ifade ile akustik enerjiyi yaratan hem bir verici (transmitter) hem de alıcı (receiver) olarak kullanılmaktadırlar. Bir elektroakustik dönüştürücü, bir elektrik sinyali akustik enerjiye dönüştüren veya akustik bir dalgayı elektrik sinyaline dönüştüren veya birçok durumda her iki yönde de çalışan bir cihaz türüdür. Elektroakustik dönüştürücü türlerinden biri piezoelektrik dönüştürücülerdir. Piezoelektrikliğin keşfi, su altı akustiği için büyük bir öneme sahiptir, çünkü bu tür özelliklere sahip malzemeler çoğu su altı dönüştürücülerde kullanılmaktadırlar. Piezoelektrik malzemeler elektrik alan uygulandığında boyutlarını değiştirirler ve bu özelliği sayesinde suda ses yaymak veya almak için çok uygundur. Dönüştürücülerin operasyonel frekans aralığı, uygulamalara bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Geniş frekans aralığı boyunca uygulamalar çok sayıda veya farklı dönüştürücü tasarımları gerektirmektedir [1]-[3].

Belirli bir uygulama için çalışma frekansı bandı, gereken dönüştürücünün tipi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bükümlü (bender) ve esnek gerilmeli (flextensional) dönüştürücüler, düşük frekanslarda çalışabilme ve çalışma frekansına uygun olarak boyutlandırılma potansiyeline sahiptirler [2]. Esnek gerilmeli (flextensional) dönüştürücü, bir esneme kabuğuna (metal) bağlı bir elektromekanik tetikleyici (genellikle piezoseramik) bileşenlerinden meydana gelmektedir. Seramik-metal kompozit dönüştürücülerinde olan esnek gerilmeli dönüştürücüler içerdikleri kabuğun şekline göre 7 ayrı sınıfa ayrılmaktadırlar (Şekil 2.12). Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücülerden olan moonie ve cymbal dönüştürücüler 2- (0) - 2 bağlantısına sahiptir ve her biri iç yüzeylerinde sıg, hava ile doldurulmuş boşluk içeren iki metal uç kapağı arasına yerleştirilmiş kutuplu piezoelektrik diskten (her iki yüzeyi tamamen elektrotlu) oluşmaktadırlar [4]. Genellikle dönüştürücülerde PZT seramikleri başta olmak üzere kurşun içeren seramikler kullanılmaktadır. Çünkü PZT esaslı seramikler, cihaz için çok önemli olan üstün elektriksel ve elektromekanik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, kurşunun zehirli olma özelliği nedeni ile insan sağlığına ve çevreye zararlıdır. Bu nedenle, kurşun içeren piezoseramiklerin özellikleri ile yarışabilen kurşunsuz seramik sistemleri ile değiştirilmesi teşvik edilmektedir. Özellikle, AB'nin 2003 yılında güncellenen Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması

(RoHS) Direktifi kurşunsuz piezoseramikler üzerine araştırma faaliyetlerine teşvik etmiştir [5]. KNN esaslı seramikler, PZT ile karşılaştırılabilir elektriksel özellikleri nedeniyle kurşunsuz piezoseramikler arasında öne çıkmaktadır. Kurşunsuz KNN esaslı seramikler, yüksek Curie sıcaklığına ($T_C \sim 420^\circ\text{C}$) PZT ile kıyaslanabilen elektriksel özelliklere sahiptirler ($P_r = 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Bunların yanı sıra, geleneksel üretim yöntemleri kullanılarak yoğun KNN seramikleri elde etmek oldukça zordur. Literatürde sinterleme yardımcısının eklenmesi, stokiometrinin modifikasyonu veya farklı üretim tekniklerinin kullanılması gibi çeşitli yöntemler ve yaklaşımlar ile seramiğin yoğunluğu ve dolayısıyla elektriksel özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve kıvılcım plazma sinterleme gibi yöntemler endüstriyel üretime uygun değildir ve maliyeti nispeten yüksektir [6],[7]. 2004 yılında Saito ve ark. KNN'nin Li^+ , Sb^{5+} ve Ta^{5+} ile modifiye edilmesiyle oluşturulan dokulu (K, Na) $\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ (KNN-LT-LS) üçlü sisteminde yüksek piezoelektrik özelliklerin elde edildiğini bildirmişlerdir [8].

1.1. Tezin Amacı

Tez çalışması kapsamında KNN seramiklerinin Li, Ta, Sb ile katkılanarak, elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3\text{-(KNLNTS)}$ kompozisyonuna sahip seramik tozu columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi olarak adlandırılan iki farklı toz üretim yöntemi ile üretilerek üretim yönteminin piezoseramiğin yapısal ve elektriksel özelliklere etkileri incelenmiştir. KNLNTS kompozisyonuna sinterleme yardımcısı olarak bakır oksit (CuO) katkılanarak, CuO 'ın seramiğin elektriksel ve elektromekanik özellikleri ne ölçüde değiştirdiği incelenmiştir. Son olarak Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücü ailesine ait cymbal dönüştürücü dizaynından esinlenerek tasarlanan bir seramik kabuk ve bir metal kabuktan oluşan yeni nesil özgün tasarıma sahip esnek gerilmeli dönüştürücü, seramik kısmı kurşun içermeyen katkılı KNLNTS ile üreterek sığ sularda kullanılmak üzere literatüre kazanımı amaçlanmıştır. Bu yeni nesil dönüştürücülere deniz kabuğu benzeri dönüştürücüler denmiş olup ilk olarak M. Yunus KAYA tarafından doktora çalışmasında ilk defa PZT-4, PZT-5A, PZT-5H, PZT -8, PZN- PZT ve PNN-PZT kompozisyonları ile üretilerek ortaya konmuştur [9].

2. LİTERATÜR ÖZETİ

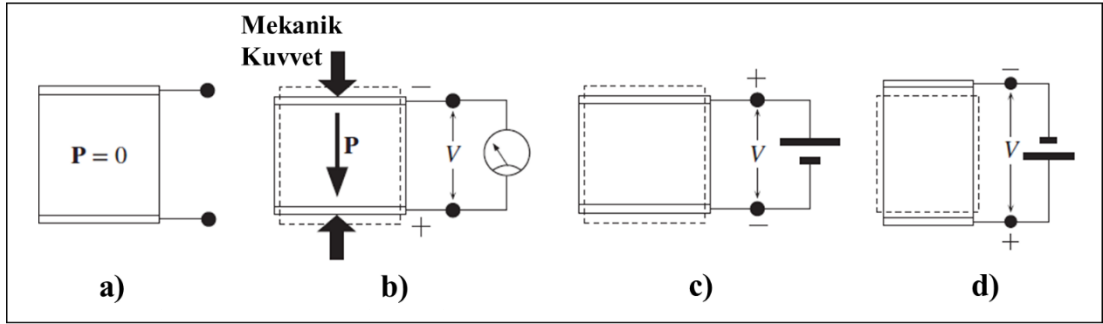
2.1. Piezoelektrik ve Ferroelektrik Özellik

Dielektrik malzemeler elektriksel direnci yüksek malzemelerdir ve uygulanan elektrik alan etkisinde yapısındaki dipoller alan doğrultusunda yönlendirilerek polarizasyon açığa çıkar veya sahip olduğu polarizasyon yeniden yönlendirilebilir. Bazı dielektrik malzemeler mekanik gerilmelere maruz kaldıklarında elektriksel yük açığa çıkartmaktadırlar. Malzemenin yüzeyinde üretilen elektrik yükünün büyüklüğü, uygulanan mekanik gerilim ile orantılıdır. Pierre ve Jacques Curie kardeşler tarafından 1880'de keşfedilen bu fenomene düz piezoelektrik etki (direct piezoelectric effect) olarak adlandırılmaktadır. Piezoelektrik malzemeler ayrıca, elektrik alanın uygulandığında oluşan gerinim neticesinde şekil değişimi sergilemektedirler ve bu özelliği ters piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır [10],[11]. Piezoelektrik etkinin temsili gösterimi Şekil 2.1'de [12] ve matematiksel açıklaması aşağıdaki denklemlerde verilmiştir:

$$P = d X \quad \text{Düz piezoelektrik etki} \quad (2.1)$$

$$x = d E \quad \text{Ters piezoelektrik etki} \quad (2.2)$$

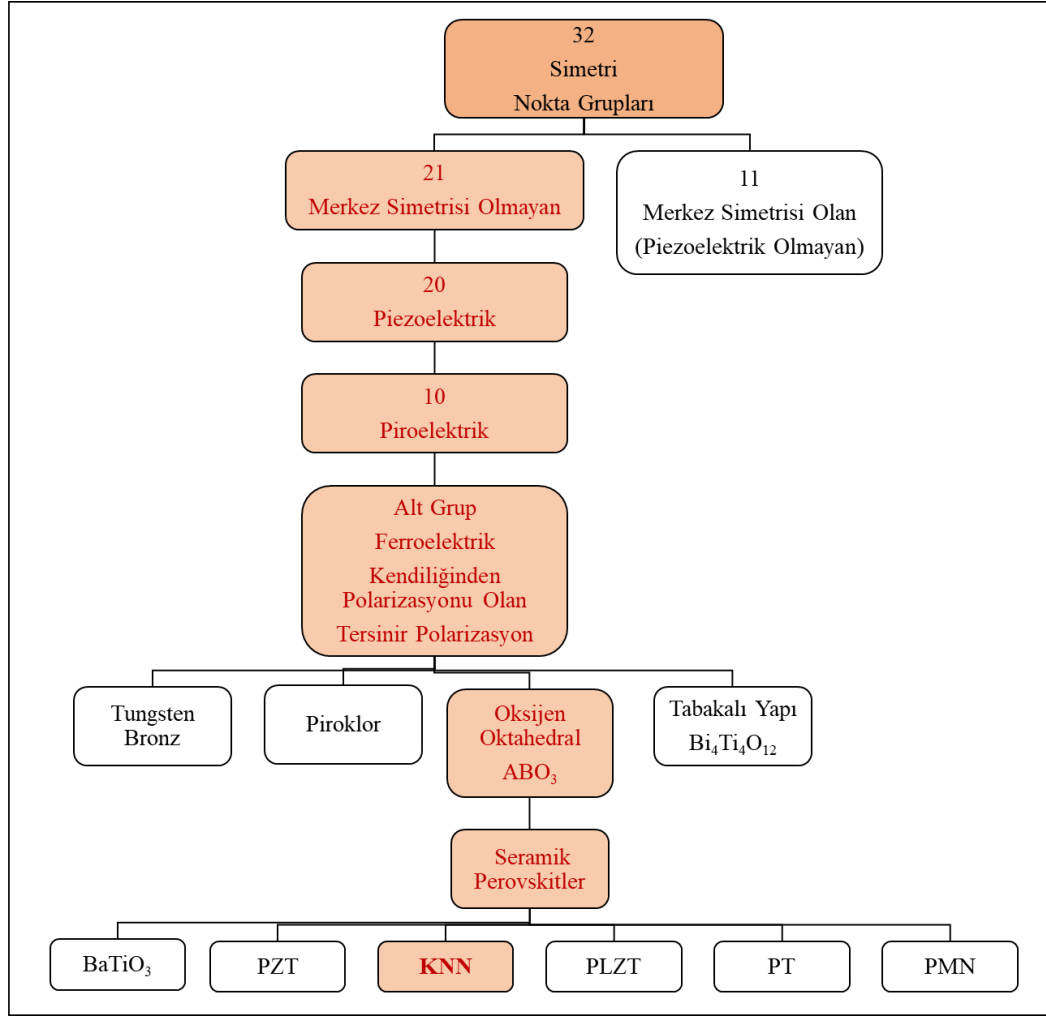
X uygulanan mekanik gerilim, P ise oluşan polarizasyonu ifade etmektedir. Bunun tersi ise E , uygulanan elektrik alanı, x ise uygulanan elektrik alan sonucunda oluşan mekanik gerinimi ifade etmektedir. d her iki eşitlik için aynıdır ve piezoelektrik yük sabiti olarak adlandırılmaktadır [13].



Şekil 2.1: Piezoelektrik etki a) herhangi bir elektrik alan veya mekanik stres uygulanmamış piezoelektrik kristal, b) düz piezoelektrik etki, c) ve d) ters piezoelektrik etki.

Katılarda piezoelektrik kavramının anlaşılması, malzemenin iç yapısının anlaşılması ile başlamaktadır. Bir tek kristal malzemeyi ele aldığımızda kristalitin belirli bir kimyasal bileşimi vardır ve bu kimyasal bileşim iyonlardan (pozitif ve negatif yüklü atomlar) oluşmaktadır. Birbirleriyle belirli bir tekrar eden ilişkide pozisyonları olan bu iyonlar kristalin yapısını veya kristalin latisini oluşturmaktadırlar. Kafesin en küçük tekrarlayan birimine birim hücre denmektedir ve birim hücrenin sahip olduğu spesifik simetri, kristalde piezoelektrikliğin var olup olmadığını belirlemektedir. Ayrıca, bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermektedir (Neumann prensibi) [14].

Kristaller, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi simetrilerine dayanarak 32 nokta grubuna ayrılmaktadırlar. Bu nokta grupları, simetri merkezi olan ve olmayanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. 32 kristal grubu veya nokta grubundan 21 tanesi merkezi simetri içermemektedir ve bunların 20’si (432 nokta grubu hariç) piezoelektrik özellik göstermektedir, 10 tanesi ise polardır. 10 polar kristal tipi, yapılarına özgü polarizasyon nedeniyle piroelektrik ve piezoelektriktir. Bir piroelektrik kristalde, sıcaklıktaki bir değişiklik polarizasyonda değişiklik meydana gelmesine neden olmaktadır. Bazı piroelektrik malzemelere elektrik alan veya mekanik gerilim uygulandığında polarizasyonun yönü değiştirilebilir [15]. Kendiliğinden polarizasyona sahip bu piroelektriklerin alt grubu ferroelektrik olarak adlandırılmaktadır [14].



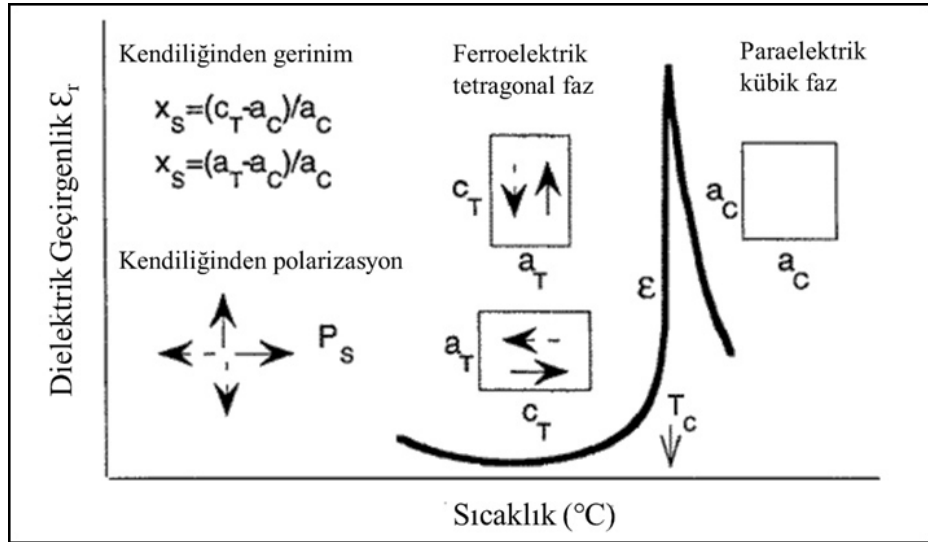
Şekil 2.2: Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkisi.

Bir ferroelektrik malzeme normalde tek kristal veya polikristal formdadır ve belirli bir sıcaklık aralığında tersinir kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Uygulanan elektrik alan, ilgili atomların hareket etmesini sağlayarak polarizasyonun yön değiştirmesine neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda atomların dağılımı istatistiksel hale gelmektedir ve kristal lineer bir dielektrik gibi davranmaktadır. Bu sıcaklık üzerinde kutupsuz olup paralelektrik olarak adlandırılan durumdadır. Düzenli durumdan (ferroelektrik faz) düzensiz duruma (paralelektrik faz) geçişi işaret eden sıcaklık, geçiş sıcaklığı, Curie sıcaklığı veya Curie noktası (T_C) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.3'te ferroelektrik fazdan paralelektrik faza dönüşümünü gösteren iki eksenli çizim verilmiştir [10],[16]. Curie sıcaklığında, dielektrik sabiti, düşük sıcaklıktaki ferroelektrik faz değerinden üç ila dört kat daha fazla büyüklükte bir değere sahiptir. Ferroelektrik fazdan paralelektrik faza geçiş atomların hareketi ile sağlanmaktadır bu nedenle ferroelektrik olguları gösteren kristaller veya kristalitler merkezi simetriye

sahip olmamalıdır. Bu, bir faz geçişinin, sadece malzeme gövdesinin hacmini ve şeklini değil, aynı zamanda optik kırılma endeksini değiştirme eğiliminde olan mekanik bir gerilime neden olacağı anlamına gelmektedir. Bu nedenle, ferroelektrik malzemeler aynı zamanda birçok teknolojik uygulama için kullanılabilecek piezoelektrik, piroelektrik ve elektro-optik özellikleri de sergilemektedir [10]. Curie noktasının üstünde, dielektrik geçirgenlik (ϵ_r) Curie-Weiss yasasına göre artan sıcaklıkla düşmektedir [17]. Curie-Weiss yasası, Eşitlik (2.3)’te formüle edilmiştir:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.3)$$

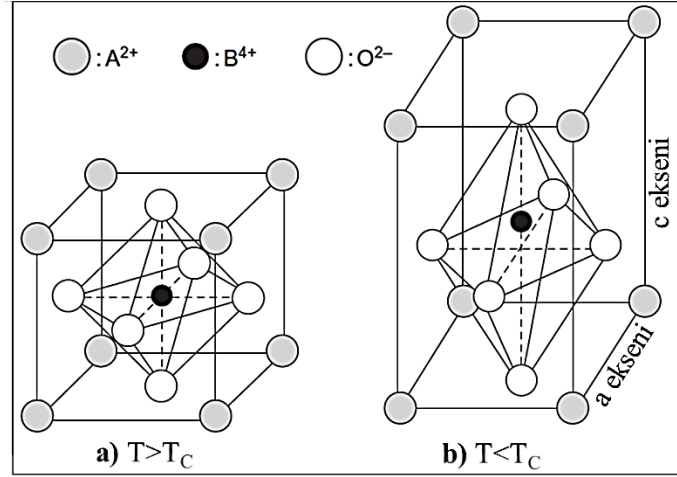
C Curie sabiti, T sıcaklık ve T_C ise Curie sıcaklığı olarak bilinmektedir [16].



Şekil 2.3: Bir paraelektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal faza dönüşen ferroelektrik malzemedeki değişikliklerin gösterimi. Oklar kendiliğinden kutuplaşmanın olası yönlerini göstermektedir (iki boyutta).

Ferroelektrik malzemeler yaygın olarak perovskit yapıdadır. Perovskitler ABX_3 formülüne sahiptir. X anyonları genellikle oksijendir. Köşelerde bulunan A iyonu +1, +2, veya +3 valans değerlerine, hacim merkezinde bulunan B iyonu +3, +4, +5, veya +6 valans değerlerine sahip olabilmektedir. O^{2-} ise yüzey merkezinde bulunmaktadır. Perovskit malzemeler kübikten (yüksek simetri) trikliniğe (çok düşük simetri) kadar tüm olası simetrilerde kristalleşebilmektedirler. Şekil 2.4’te gösterildiği gibi ideal perovskit malzemeler sıkı paket kübik yapıdadır [11]. Kübik yapı merkezi simetri göstermesinden dolayı piezoelektrik özellik göstermemektedir ($T > T_C$). Curie

sıcaklığının altına indikçe ($T < T_C$) yapı, c yönü boyunca bir dipol momenti ile tetragonal forma geçmektedir. Pozitif ve negatif yükün birbirinden ayrılması ile meydana gelen kendiliğinden polarizasyon kutuplu dipol oluşmasını sağlamaktadır ve böylece malzeme ferroelektrik özellik göstermektedir. Katyonların ve anyonların merkezini ayırmanın iki yolu vardır. Bunlar katyon yer değiştirmesi ve B konumu katyonlarının etrafında oksijen oktahedralin eğilmesidir [15],[18],[19].



Şekil 2.4: Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi.

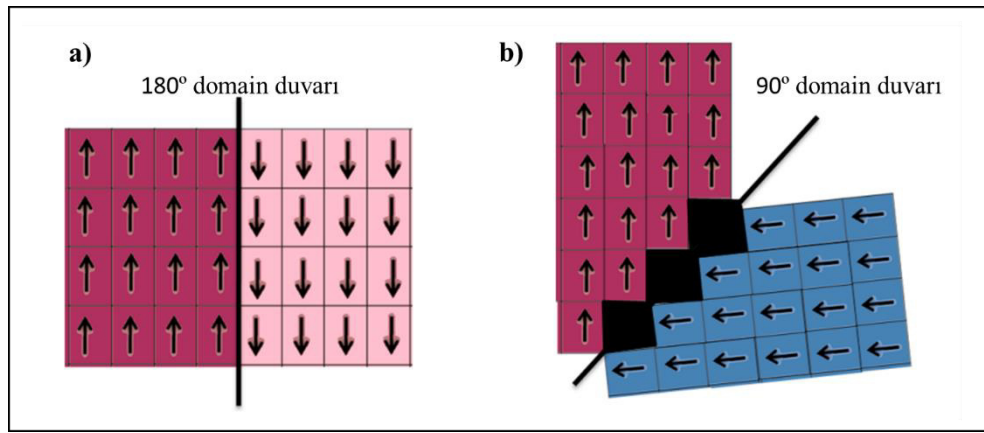
Piezoelektriklik Şekil 2.4.b)'de gösterildiği gibi perovskit yapının merkezi simetrinin bozulması ile meydana gelmektedir. A ve B iyonu arasındaki göreceli uzaklık perovskit yapının stabilitesini belirlemektedir ve genellikle Goldschmidt tolerans faktörü ile ölçülmektedir [20],[21]:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.4)$$

R_A , R_B , ve R_O sırasıyla A iyonunun, B iyonunun ve osijen iyonunun yarıçaplarını ifade etmektedir. Genel olarak perovskit yapının $\sim 0,9$ ve $1,0$ arasındaki tolerans faktörleri kübik yapı için A ve B iyonlarının boyutunun ideal olduğunu ve perovskit yapın stabil olduğunu göstermektedir. $t > 1$, A katyonlarının çok büyük veya B katyonlarının çok küçük olduğunu, yapının tetragonal veya hegzagonal olduğunu göstermektedir; $0,7 < t < 0,9$, A katyonlarının çok küçük veya B katyonlarının çok büyük olduğunu ve yapının genellikle ortorombik veya rombohedral bir yapı gibi oktahedra eğimini içerdiğini göstermektedir. Seramiklerdeki bağın tamamen iyonik olmaması

nedeniyle tolerans faktörü, faz yapısını ve kafes çarpıklıklarını tahmin etmek için her zaman net bilgiler vermese de sistemdeki iyon boyutlarının önemini vurgulamaktadır [20].

Mikro yapısal düzeyde, aynı yönde hizalı elektriksel polarizasyona sahip bölgeler domainleri oluşturmaktadır. Farklı yönlerde yönelmiş domainlerin kesiştiği bölgeler ise domain duvarı olarak adlandırılmaktadır. Tetragonal kristallerde 180° ve 90° domain duvarları (Şekil 2.5); ortorombik kristallerde 60° , 90° , 120° ve 180° domain duvarları ve rombohedral kristallerde $70,5^\circ$, $109,5^\circ$ ve 180° domain duvarları oluşmaktadır [22].



Şekil 2.5: a) Anti-paralel polarizasyonlu kafesleri ayıran 180° 'lik bir domain duvarı, b) 90° 'lik bir domain duvarı.

Ferroelektrik malzemelerin en belirgin özellikleri, polarizasyon (P) ve uygulanan elektrik alanı (E) arasındaki doğrusal olmayan bir ilişkiye ve histerezise sahip olmalarıdır ve kendiliğinden polarizasyon ile karakterize edilmektedirler. Kendiliğinden polarizasyonu ölçmenin en basit yöntemi Sawyer-Tower yöntemidir [10].

Polarizasyonun elektrik alanının anahtarlama davranışıyla değişimini gösteren eğriye (Şekil 2.6.a)) histerezis döngüsü adı verilmektedir [23]. Ferroelektrik domainler sinterlemeden sonra seramikler içinde rastgele yönelmiş durumdadırlar ve polarizasyon değeri sıfırdır (O noktası). Düşük elektrik alan altında, polarizasyon (P) ve elektrik alan (E) arasında sadece doğrusal bir ilişki gözlemlenebilmektedir (O-A arası), çünkü elektrik alan herhangi bir domaini değiştirecek kadar büyük değildir ve bu nedenle malzemeler normal dielektrik gibi davranmaktadırlar. Elektrik alan artırılması A ve B yolu boyunca polarizasyonun artmasını sağlamaktadır. A'dan B'ye

piezoelektrik etkisi, diğ er ikisi ise domain duvarlarının y n değiştirmesinden ve hareketinden kaynaklanmaktadır [17].

2.2. Kurşun İçermeyen Piezoelektrik Seramikler

$Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) ve PZT bazlı çok bileşenli malzemelerle temsil edilen kurşun esaslı piezoelektrik seramikler, m kemm l piezoelektrik özellikleri nedeniyle piezoelektrik aktüatörler, sensörler, dönüştürücüler ve mikroelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadırlar [26]. Ancak PZT toksik, ağır bir malzeme olan ağırlıkça %60'tan fazla kurşun içermektedir. PZT'nin artan kullanımını ile, malzemelerin yaşam döngüsü boyunca gittikçe daha fazla kurşun oksit ve kurşun zirkonat titanat çevreye salınmaktadır. Kalsinasyon ve sinterleme sırasında başlangıç oksitlerinden fazla kurşun oksit (PbO) buharlaşmaktadır. Kurşun bazlı piezoelektrik malzeme içeren cihazların geri dönüşümü ve imhası, özellikle bu malzemelerin artık otomobiller, ses cihazları ve tıbbi cihazlar gibi büyük t ketic  ürünlerinde yaygın olarak kullanıldığı düşünüldüğünde büyük bir endişe kaynağı olmaktadır [27],[28]. Bu nedenle PZT içeren malzemelerde yüksek oranda toksik kurşun içermesi, kurşunun sebep olduğu çevresel ve sağlık sorunları ve tehlikeli maddeler hakkında h k met düzenlemeleri nedeniyle dikkat çekmiştir. 2006 yılında Avrupa Birliği (EU) Atık Elektrikli ve Elektronik Ekipman (WEEE) direktiflerini ve belirli zararlı maddeler içeren elektrik ve elektronik ekipmanlardaki kısıtlamaları (RoHS) kabul etmiştir. Bu nedenle, PZT  zellikleri ile yarışabilecek kurşun içermeyen piezoelektrik sistemler üzerinde çalışmalara başlanmıştır [29].

Kurşunsuz piezoelektrik malzemeler tungsten bronz, aurivillius (bizmut tabakası yapılandırılmış ferroelektrikler) ve perovskit yapıdaki seramikler olarak sınıflandırılabilir. Araştırmacılar tarafından en çok çalışılan kurşun içermeyen sistemler arasında perovskit tipi ferroelektrikler daha çok yaygındır. Bu kristal yapıda nispeten yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler bulunduğundan PZT'nin yerini alabilecek alternatif olması nedeniyle daha çok çalışılmıştır [30].

Geliştirilen kurşunsuz piezoelektrik sistemlerinden bazıları alkali metal esaslı bizmut sodyum titanat (BNT), bizmut potasyum titanat (BKT), baryum zirkonat titanat-baryum kalsiyum titanat (BZT-BCT) ve potasyum sodyum niyobat (KNN) bazlı kurşunsuz seramikleridir.

2.2.1. Baryum Esaslı Kurşunsuz Sistemler

Birçok araştırmacı kurşun içermeyen piezoelektrik malzemelerde, bizmut tabanlı perovskitlere odaklanmıştır. Çünkü Bi^{3+} , Pb^{2+} ile benzer bir elektronik konfigürasyona sahiptir [31]. Baryum titanat, BaTiO_3 (BT) ilk keşfedilen perovskitlerden biridir. Nispeten yüksek bir elektromekanik bağlaşma faktörüne (k_{33}) sahiptir ve ana kullanımı kapasitör uygulamaları için olmasına rağmen, sonar gibi piezoelektrik uygulamalar için kısmen kullanılmıştır. Çeşitli seramik teknikleriyle kolay üretim avantajına sahiptir. BT, düşük bir Curie sıcaklığına ($T_C = 120^\circ\text{C}$) sahiptir ve bu da gerçek piezoelektrik uygulamalarında seramik için dar çalışma sıcaklığı aralığına neden olmaktadır. BaTiO_3 esaslı seramiklerin T_C değerini arttırmak için, BaTiO_3 - ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) TiO_3 (BKT) ikili sistemi araştırılmıştır. BKT'nin T_C 'sinin yaklaşık 380°C olduğu bildirilmiştir [32].

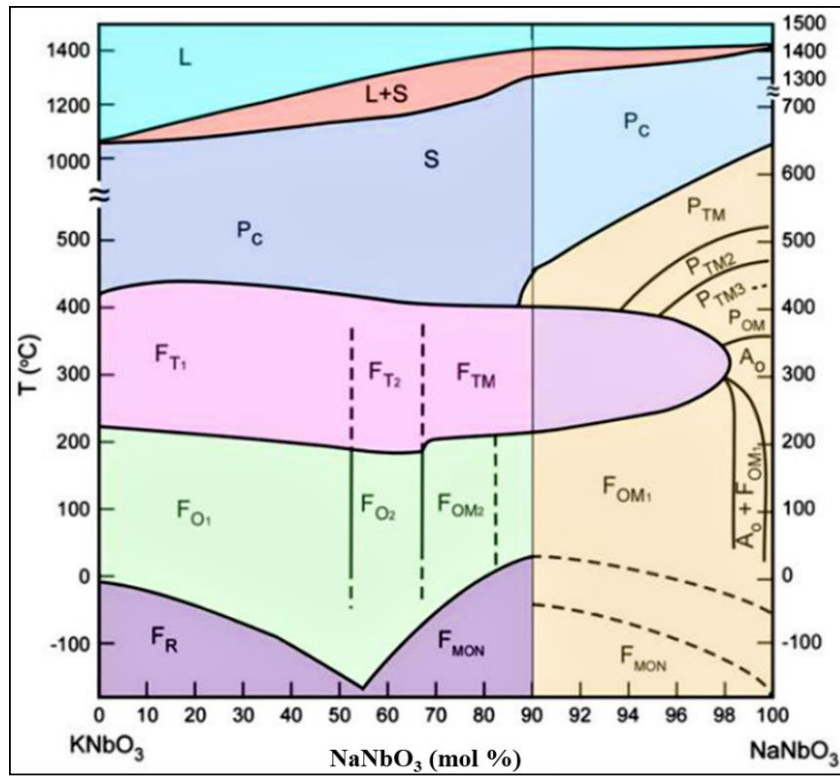
BKT seramikleri ilk olarak Popper ve ark. tarafından 1957 yılında üretilmiştir. Sıcak presleme yöntemi ile üretilen BKT seramikleri BNT seramiklerinden daha düşük d_{33} değerine sahiptir. BNT seramikleri ilk olarak 1960 yılında Smolenskii ve ark. tarafından raporlanmıştır. BNT seramiklerinde 1200°C 'nin üzerinde iyi sinterlenme elde edilmektedir. Ancak bu sıcaklığın üzerinde kompozisyonundan bizmut kayıpları yaşanmaktadır. Bununla birlikte yoğun BNT seramikleri sıcak presleme yöntemiyle üretilmiştir ve 94-98 pC/N civarında d_{33} değerleri elde edilmiştir. BNT-BKT katı çözeltisi Elkechai ve ark. tarafından 1996 yılında sentezlenmiştir. Morfotropik faz sınırına (MPB) yakın sistemde yaklaşık %16-20 mol BKT ile 140-192 pC/N aralığında piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) elde edilmiştir. BNT-BKT sistemi BT, BZT gibi sistemlerin eklenmesiyle piezoelektrik özellikleri iyileştirilmiştir. BNT-BKT seramiklerinin en büyük avantajı Curie sıcaklığının (T_C) 280°C 'nin üzerinde olmasıdır fakat dar sinterleme aralığının olması, alkali elementlerin uçucu özelliği nedeniyle stokiometriyi sağlamanın zor olması gibi birçok dezavantajları vardır [33].

2.2.2. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Seramikler

Potasyum sodyum niyobat, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) çok yüksek Curie sıcaklığına ($T_C = 420^\circ\text{C}$), yüksek kalıcı polarizasyona ($P_r=33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), büyük elektromekanik bağlaşma faktörlerine ($k_p=0,29$) sahiptir. Kurşun içermeyen

piezoelektrik seramikler arasında $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) bazlı malzemeler, yüksek piezoelektrik performansları ve nispeten yüksek Curie sıcaklığı sayesinde kurşun bazlı piezoelektrik malzemeler yerine önemli alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir [34]. Saito ve ark. (K, Na, Li) (Ta, Nb, Sb) O_3 (KNLTNS) seramiklerini dokulu olarak üreterek $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) ile yarışacak şekilde yüksek d_{33} (416 pC/N) ve yüksek elektromekanik bağlaşma katsayısı ($k_p=0,61$) elde ettiklerini raporlamışlardır [8].

Potasyum niyobat ($KNbO_3$) ve sodyum niyobat ($NaNbO_3$), ilk olarak 1949'da Matthias tarafından incelenen ferroelektrik kristallerdir. Potasyum niyobat ve sodyum niyobat her ikisi de perovskit yapıya sahiplerdir [35]. $KNbO_3$ ve $NaNbO_3$ tüm bileşim aralığında katı bir çözelti oluşturmaktadırlar. Jaffe tarafından piezoelektrik seramiklerde yayınlanan bu sistemdeki erken çalışmaların bir derlemesi olan faz diyagramı Şekil 2.7'de gösterilmektedir [29].

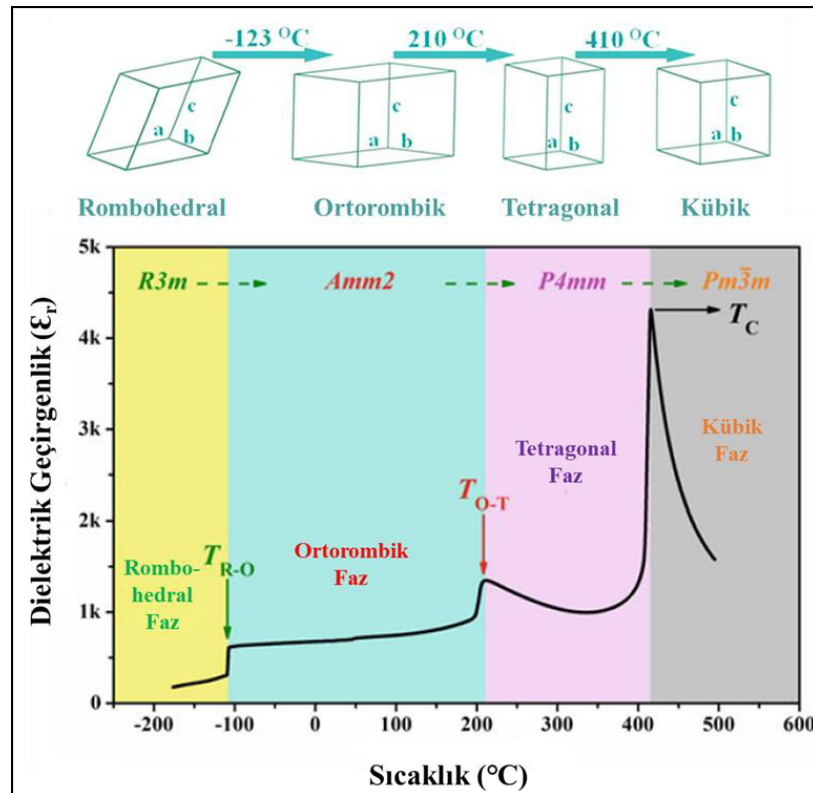


Şekil 2.7: $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ ikili faz diyagramı.

$KNbO_3$ 435°C'nin üzerinde kübik, 435°C ve 225°C arasında tetragonal, oda sıcaklığında ortorombik ve -12°C'nin altında rombohedral yapıdadır. Curie noktasından soğutulduğunda faz geçişlerinin sırası ile $BaTiO_3$ 'te gözlemlenen faz geçişlerine benzemektedir. $NaNbO_3$, soğutulduktan sonra bir dizi faz geçişine

uğramaktadır ve 630°C'nin üzerinde kübik, 370°C'de ise tetragonal yapıdadır. Bununla birlikte antiferroelektriktir ve saf halde hiçbir piezoelektrik aktivite göstermemektedir [36],[37] ve oda sıcaklığında ortorombik simetri göstermektedir [38].

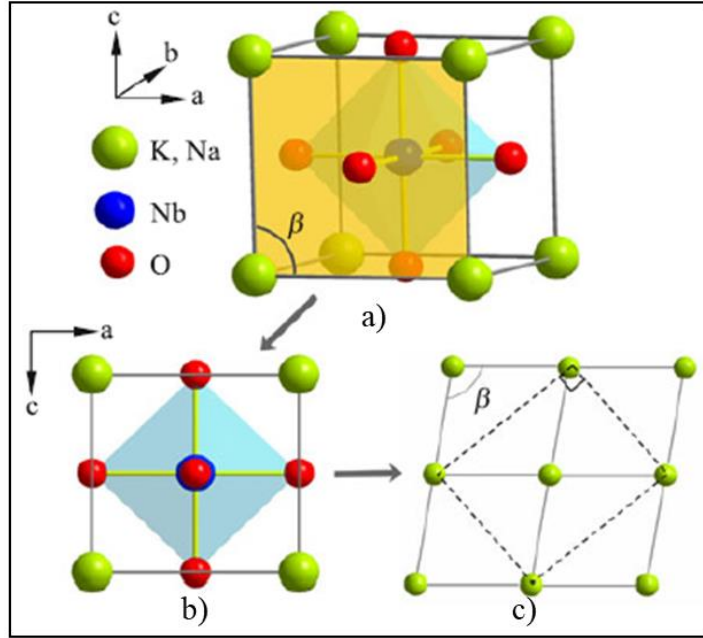
Saf KNN ferroelektrik KNbO_3 (KN) ve antiferroelektrik NaNbO_3 'ın (NN) bir katı çözeltilisidir. Yapıya gelince, KNN perovskit yapıdadır ve oda sıcaklığında $\text{Amm}2$ uzay grubunda ortorombik fazdadır [38]. Sıcaklık arttıkça saf bir KNN'nin bir dizi yapısal faz geçişine maruz kalmaktadır. Sıcaklığa bağlı dielektrik sabitine göre, KNN'de üç çeşit faz geçişi bulunmaktadır ve Şekil 2.8'de gösterilmiştir [28]. Rombohedral- ortorombik faz geçiş sıcaklığı (T_{R-O}) -123°C , ortorombik-tetragonal faz geçişi (T_{O-T}) 210°C ve Curie sıcaklığı (T_C) ise 410°C olarak belirtilmiştir. Son yıllarda KNN esaslı malzemelerin piezoelektrik aktivitelerini arttırmak için etkili bir araç olan KNN'in ortorombik- tetragonal faz sınırı (polimorfik faz sınırı-PFS) üzerinde araştırmalara yoğunlaşmıştır [28].



Şekil 2.8: Saf KNN'in faz geçişlerinin şematik gösterimi.

Oda sıcaklığında KNN'nin yapısı ortorombik olmasına rağmen, Şekil 2.9.a)'da gösterildiği gibi perovskit tipi ABO_3 alt hücresi, $a_m=c_m > b_m$ kafes parametrelerine sahip monoklinik simetriye sahiptir. b_m ekseni a_m c_m düzlemine diktir ve β açısı

90°'den biraz daha fazladır. $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ sisteminde iki ortorombik fazı ayıran MPB boyunca yaklaşık 50/50 bileşimde $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ kompozisyonu için en iyi performansa sahip olduğu belirtilmiştir [39].



Şekil 2.9: Oda sıcaklığında KNN ortorombik yapısının şematik gösterimi a) perovskit tipi ABO_3 alt hücresi, b) alt hücrenin b eksenı boyunca izdüşümü, c) geometrik ilişkiyi göstermek için abartılı şekilde dört komşu alt hücre gösterimi (Nb ve O atomları ihmal edilmiştir).

2.3. KNN Esaslı Kurşunsuz Seramiklerinin Özelliklerinin İyileştirilmesi

Katkısız potasyum sodyum niyobat (KNN) seramiklerinin geleneksel sinterleme yöntemi ile üretimi zordur. Çünkü KNN'in faz stabilitesi $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ faz diyagramına göre 1140°C ile sınırlıdır ve bu sıcaklığın üzerinde potasyum bileşeninin yüksek uçuculuğu meydana gelmektedir. Bu nedenle yüksek sinterleme sıcaklıkları mümkün değildir [34],[40]. Düşük sinterleme sıcaklığında ise yoğun seramik elde etmek zordur [41]. Ayrıca, stokiometride (hem niyobyum açısından zengin hem de potasyum açısından zengin tarafta) hafif değişiklikler ekstra fazların oluşumuna yol açmaktadır. Potasyum fazlalığı, sıvı fazın oluşmasıyla yoğunlaşma sağlayabilir, ancak oluşan ekstra fazların bazıları oldukça higroskopiktir (nem çeker) ve neme maruz kaldığında nihai seramiğin hızlı bir şekilde parçalanmasına yol açmaktadır. $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ için sinterleme sıcaklıkları 1090°C-1120°C arasındadır. Katkısız

(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ için bildirilen en iyi yoğunluk teorik yoğunluğun %90-95'i (teorik yoğunluk 4,51 g/cm³) olarak bildirilmiştir. Bununla birlikte, seramiklerin sinterlenmesini iyileştirmek için çeşitli teknikler kullanılmıştır. 1962'de sıcak preslemenin sinterlenmiş seramiğin yoğunluğunu büyük ölçüde arttırdığı ve d₃₃ değerini 160 pC/N'a yükseltildiği bildirilmiştir [42]. Şimdiye kadar, çok yoğun seramik elde etmek için sadece sıcak presleme teknikleri başarıyla kullanılmıştır [40]. Bu yöntemle yüksek kaliteli ve tekrarlanabilir seramik elde edilebilmektedir. Fakat bu prosesler geleneksel sinterlemeye kıyasla daha pahalıdır [43].

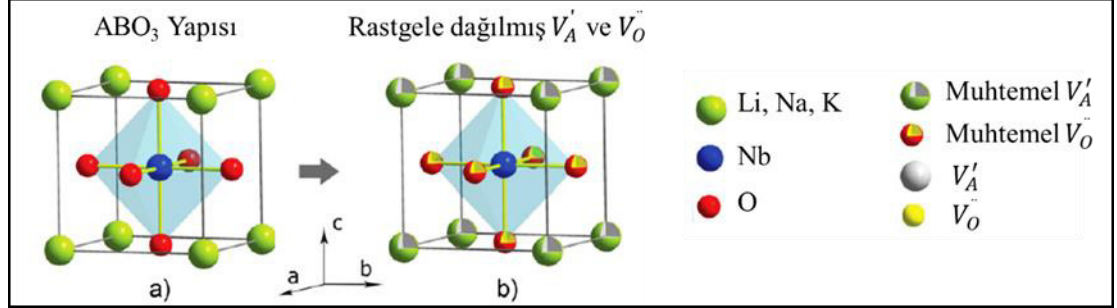
KNN esaslı seramiklerin piezoelektrik özelliklerini geliştirmenin ilk ana stratejisi, bir morfortrofik faz sınır (MFS) bölgesi oluşturarak veya ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığını (T_{O-T}) oda sıcaklığına yakın veya daha düşük bir sıcaklığa kaydırarak yapısal kararsızlığa neden olmaktır. Araştırılan modifiye edilmiş KNN kompozisyonlarında ortorombik-tetragonal polimorfik faz geçişinin (PFG) oda sıcaklığında oluşması ile piezoelektrik özelliklerin arttığı gözlenmiştir [44]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş tüm KNN esaslı piezoelektrik sistemler arasında, (Li, Ta, Sb) ile modifiye edilmiş KNN sistemi en yaygın olarak incelenmiştir. Bu araştırılan modifiye kompozisyonda d₃₃ değeri yaklaşık olarak 300 pC/N değerindedir [45],[46].

KNN esaslı seramiklerin piezoelektrik özelliklerini geliştirmek için ikinci ana strateji, sinterleme yardımcısı ekleyerek seramiklerin yoğunlaşmasını iyileştirmektir. KNN'nin zayıf sinterleme probleminin üstesinden gelmek için CuO [47], MnO₂ [48], ZnO [49] ve K_{5,4}CuTa₁₀O₂₉ [50] gibi bazı sinterleme yardımcıları kullanılmıştır. Bu deneysel çalışma kapsamında (Li, Ta, Sb) ile modifiye edilmiş KNN sistemi ve CuO dopant etkisi incelenmiştir.

2.3.1. Lityum (Li) Katkısının Etkisi

Bir alkali metal olan Li, KNN sisteminin önde gelen modifiye edicilerinden biridir. Li, Ta ve Sb ile birlikte katkılanan KNN seramikleri mükemmel piezoelektrik özellikler gösterse de Li katkılanmış KNN (KNLN) seramikleri, tantalumun (Ta) yüksek maliyeti ve antimonun (Sb) toksisitesi nedeniyle hala büyük ilgi görmektedir [51]. Li⁺ iyonu ABO₃ perovskit yapıdaki KNN'de A konumuna (Na⁺ ve K⁺ yerine) yerleşmektedir. Li⁺ iyonu Na⁺ ve K⁺ iyonlarının iyonik yarıçaplarından daha küçük yarıçapa sahip olduğu için KNN birim hücrelerini etkilemektedir. Li katkılı KNN seramiklerinde A konumundaki alkali elementlerin yüksek sıcaklıkta buharlaşması

nedeniyle V'_A boşluğu meydana gelmektedir. Elektriksel nötrlüğü sağlamak için yapıda oksijen boşlukları $V_O^{\bullet\bullet}$ oluşmaktadır [52]. Oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ ve V'_A KNN yapısı içerisindeki muhtemel dağılımı Şekil 2.10'da gösterilmiştir [51].



Şekil 2.10: a) Şematik Li katkılı KNN perovskit yapısı, b) Oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ ve V'_A 'nın perovskit yapısı içerisinde muhtemel dağılımının şematik gösterimi.

Oluşan noktasal hatalardan V'_A daha küçük boyuta ve yüke sahip olması nedeni ile $V_O^{\bullet\bullet}$ 'dan daha hareketlidir ve bu durum katı çözelti içerisinde $V_O^{\bullet\bullet}$ birikmesine neden olmaktadır [51].

Lityum niyobat (LiNbO_3) trigonal yapıdaki ferroelektrik malzemedir ve yüksek Curie sıcaklığına (1142°C) sahiptir. Bu özelliği sayesinde Li katkısı KNN'in ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığının (T_C) daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır. Bu da pratik uygulamalar için geniş bir kullanım aralığı sağlamaktadır [52],[53].

Guo ve ark. $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x]\text{NbO}_3$ seramiklerinde $0,05 < x < 0,07$ aralığında ortorombik tetragonal faz sınırını incelemişlerdir. A-konumuna Li yerleşmesi T_C 'yi daha yüksek bir sıcaklığa kaydırırken, polimorfik faz geçişi (PFG) olarak bilinen ortorombik tetragonal faz geçiş sıcaklığını (T_{O-T}) ise daha düşük bir sıcaklığa kaydırıldığını bulmuşlardır [54]. Li katkılı sistemde Na (K)-O arasındaki bağ uzunluğunun saf sistemdekinden daha uzundur, bu da katkılı sistemin değerlik bağ kuvvetinin daha zayıf olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum Li katkısının KNN yapısında distorsiyon oluşturmaya neden olmaktadır ve T_{O-T} 'nin düşmesini sağlamaktadır. Ayrıca T_{O-T} 'nin düşük sıcaklığa doğru kayması KNN esaslı seramiklerin piezoelektrik özelliklerini arttırmaktadır [55].

Wongsaenmai ve ark. $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x]\text{NbO}_3$ seramiklerinde faz oluşumunu incelemişlerdir. Li oranı $x=0,06$ 'dan küçük değerlerde yapı oda sıcaklığında ortorombik iken artan Li içeriği ile yapının tetragonal hale geldiğini ve T_C , ϵ_r , d_{33}

değerlerinde artış, $\tan\delta$ değerinde ise düşüş gözlemlediklerini raporlamışlardır. Artan Li içeriği ile tane büyümesi için gerekli olan kritik itici güç azaltılmış ve anormal tane büyümesi gerçekleşmiştir. E_C ve P_r da Li içeriğine bağlılık göstermektedir. Li oranı arttıkça P_r ve E_C artmış fakat $x=0,065$ olduğunda P_r en yüksek değerine ulaşmış ve E_C değeri düşmüştür. Çoklu faz sınırında (MFS) domain duvarı hareketinin daha kolaylaşması E_C 'deki düşüşe neden olarak gösterilmiştir [56].

2.3.2. Antimon (Sb) Katkısının Etkisi

B konumu katkısı, KNN'nin piezoelektrikliğini arttırmak için antiman (Sb) veya tantalum (Ta) ile elde edilebilen bir başka etkili yaklaşımdır. Sb'un Nb'dan daha yüksek elektronegatifliği, seramiğin daha yüksek bir kovalentlik derecesine sahip olmasını sağlamaktadır ve B konumu iyonlarının merkez dışı hareketini arttırmaktadır [57]. Wu ve ark. [58] $(K_{0,48}Na_{0,52})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ seramiklerinde Sb'un rolünü araştırmışlardır. Artan x 'in hem T_c 'yi hem de T_{O-T} 'yi daha düşük değerlere kaydırıldığını raporlamışlardır, ancak rombohedral – ortorombik faz geçiş sıcaklığını (T_{R-O}) arttırmıştır. T_C ve T_{O-T} için azalma oranları sırasıyla %22 °C/mol ve %12 °C/mol iken T_{R-O} 'nin %10,5 °C/mol oranında arttırıldığını bildirmişlerdir. Oda sıcaklığında rombohedral ve ortorombik yapıların karışık bir fazı $x=0,08$ olduğunda bulunmuştur. Bununla birlikte, daha yüksek x değerleri için ikincil bir faz ve homojen olmayan Sb dağılımı tespit edilmiştir.

KNN tabanlı sistemler, NbO_6 oktahedronun titreşimlerinin bir faz değişikliğinin oluşumuna duyarlı olduğu bulunmuştur. Sb (2,05)'nin Pauling elektronegativitesi Nb (1,60) daha büyük olduğu için Sb katkısı KNN seramiklerinin daha kovalent olmasına neden olmaktadır. Diğer yandan Sb^{5+} 'un (0,60Å) iyonik yarıçapı Nb^{5+} 'dan (0,64Å) daha küçüktür. Bu nedenle Sb ile Nb aynı anda B konumunda bulunabilmektedir. Böylece katyonun daha büyük oranda merkezden sapmasına neden olmaktadır [59]. Böylece latiste bir büzülme gerçekleşmektedir ve Sb ilavesi oda sıcaklığındaki kristal yapıyı değiştirmektedir. XRD sonucunda bölünmüş kırınım pikleri (002) ve (200) kademeli olarak rombohedral veya kübik yapıyı temsil eden tek pik haline gelmektedir [60].

Huang ve ark. [59] KNN perovskit yapısının B-konumuna Nb^{5+} yerine Sb^{5+} yerleşmesinin yapısal simetri derecesini arttırdığını bulmuşlardır. Ortorombik-tetragonal faz geçişinin Sb içeriği arttıkça daha düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır.

Ayrıca, dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı piklerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı ve relaksör ferroelektriklerin bir özelliği olan, artan Sb içeriği ile piklerin genişlediği gözlemlenmiştir. Uygun bir miktarda Sb ilavesinin tane büyümesini teşvik ettiği ve yoğunlaşma derecesini arttırdığı, böylece hazırlanan KNN seramiklerinin piezoelektrikliğini geliştirdiği bulunmuştur.

Sb ilavesi, KNN bazlı malzemelerin piezoelektrikliğini geliştirebilmesine rağmen, toksisitesi bir dereceden daha fazla kullanımını sınırlamaktadır [61]. Ayrıca artan Sb ilavesi sinterleme sıcaklığının artmasına bu da daha fazla alkali elementin buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasına neden olmaktadır [58].

2.3.3. Tantalum (Ta) Katkısının Etkisi

Niyobyumun (Nb) ve tantalumun (Ta) iyonik yarıçapları benzer olduğundan, B-konumuna Ta yerleşmesi daha yüksek elektriksel performans sağlaması açısından da çok dikkat çekmiştir. Ayrıca, Li ve Sb'un aksine, daha fazla miktarda Ta iyonu KNN malzemelerine yayılabilmektedir

Polimorfik faz geçişleri ve Curie sıcaklığı Ta katkısından etkilenmektedir. Ta konsantrasyonunun artmasıyla, hem T_C hem de T_{O-T} , KNTN'e daha düşük sıcaklıklara kaydırılmıştır. KNTN seramiklerinde T_C ve T_{O-T} azalma oranları %5–7 °C/mol ve %3–5 °C/mol olarak hesaplanmıştır [62]-[64].

Ta ikamesinin ayrıca KNTN'nin ergime sıcaklığını arttırmaktadır. Bu nedenle yüksek Ta içeriği daha yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektirmektedir aksi takdirde seramikler zayıf sinterlemeye sahip veya kısmi bir ergimeye sahip olacaklardır [62].

Ta ilavesi tane boyutunu düşürmektedir. Tane büyümesi önleyicilerinin (Ta gibi) kullanılması sinterleme sırasında yoğunluğu düşürdüğü bilinmektedir. Böylece artan Ta ilavesi ile yoğunluk düşmektedir [65].

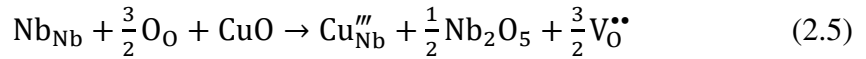
2.3.4. Bakır Oksit (CuO) Dopant Etkisi

Az miktarda katkı maddesi bazen seramiklerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Donor katkısı, domain duvar hareketini kolaylaştırma eğilimindedir, bu da piezoelektrik malzemenin yüksek piezoelektrik yük katsayısına (d_{33}), yüksek piezoelektrik geçirgenliğe (ϵ_r), yüksek elektromekanik bağlaşma faktörlerine (k) ve düşük zorlayıcı elektrik alana (E_C) sahip olmasını

sağlamaktadır. Donor katkısı yapıldığında piezoelektrik malzeme yumuşak (soft) piezoelektrik karakter kazanmaktadır. Alıcı (acceptor) katkısı, domain duvarlarını sabitleme ve hareketlerini engelleme eğilimindedir ve alıcı katkı yapılan piezoelektrik malzeme yüksek mekanik kalite faktörüne (Q_m), yüksek zorlayıcı elektrik alana (E_c) ve düşük dielektrik kayıp değerine ($\tan \delta$) sahiptir ve sert piezoelektrik olarak adlandırılmaktadır [11],[66].

Bakır (Cu) içerikli sinterleme yardımcıları araştırmacılar tarafından KNN seramiklerinin yoğunluğunu arttırmak için kullanılmaktadır. Dolayısıyla bakır oksitinin (CuO) ana etkisi, sinterleme yardımcısı olarak bir sıvı fazın oluşmasıdır. Bununla birlikte Cu ilavesi KNN esaslı seramiklerinin elektriksel özelliklerinde olduğu kadar yapısal ve mikro yapısal değişikliklere de neden olmaktadır [47],[67].

KNN'e eklenen CuO sadece sinterleme yardımcısı olarak davranmamaktadır, aynı zamanda bazı Cu^{2+} iyonları ABO_3 perovskit yapısına girmektedir. Cu^{2+} iyonları perovskit yapıda B konumuna Nb^{5+} iyonu yerine yerleşerek ve oksijen boşluklarının ($V_O^{\bullet\bullet}$) oluşmasına neden olmaktadır [67],[68]. Pozitif yüklü oksijen boşluğu oluşan yük nötrlüğünün sağlandığı hata denklemi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir [47]:



Bu oksijen boşlukları ve Cu^{2+} iyonları kusur dipolleri oluşturarak domainler üzerinde sabitleme etkisi yaratmaktadır ve KNN'i sert bir piezoelektrik seramiğe dönüştürmektedir [67],[68].

Hata çiftleri aynı zamanda hata kompleksi olarak da adlandırılmaktadır. Hata çiftleri alıcı (acceptor) iyonlar ve oksijen boşluklarından oluşmaktadır. CuO katkılanması ile $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ ve $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ hata çiftleri oluşmaktadır [69]. $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ hata çifti yüksek dipol momentine sahiptir. $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ hata çiftinin ise dipol momentini neredeyse yok olmaktadır. Bu nedenle $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ hata çifti domainler üzerinde daha güçlü bir sabitleme (pinning) etkisine sahiptir [66].

Bu hata çiftleri domain duvarı üzerinde pinning etkisi yaparak KNN seramiklerinin Q_m değerinin 1000'den fazla değere ulaşmasını sağlamaktadır [50],[66]. Saf KNN seramiklerinin Q_m değeri genellikle 300'den küçüktür. Bununla birlikte yüksek performansa sahip $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ sisteminde alıcı katkısının Q_m değerinin arttırılmasında çok az etkisi vardır. Yapılan katkılama CuO

konsantrasyonu düşük olduğunda yüksek dipol momentine sahip $(\text{Cu}_{\text{Nb}}''' - \text{V}_{\text{O}}'')$ ' hata çifti oluşmaktadır. Ancak yüksek konsantrasyonda CuO katkılı olduğu zaman $(\text{Cu}_{\text{Nb}}''' - \text{V}_{\text{O}}'')$ ' hata çifti ile düşük enerjili $(\text{V}_{\text{O}}'' - \text{Cu}_{\text{Nb}}''' - \text{V}_{\text{O}}'')$ hata çifti oluşmaktadır. Sonuç olarak yüksek konsantrasyonda alıcı katkılama yapıldığında düşük enerjili hata çifti nedeniyle piezoelektrik malzemede daha az belirgin sertleşme etkisi gözlenmektedir ve bu da Q_m değerinin azalmasına neden olmaktadır [70].

Faz geçiş sıcaklığı tolerans faktörü arttıkça düşmektedir. KNN'in tolerans faktörü $\sim 1,0104$ iken CuO ile katkılanan KNN'in tolerans faktörü $\sim 1,0131$ değerindedir. Bu artışın nedeni Nb^{5+} yerine Cu^{2+} katkılanması sonucu oluşan oksijen boşluklarıdır. Tolerans faktöründe artış olması iyonlar arasındaki bağ kuvvetinde bozulmalara neden olmaktadır. Bu durum yapısal değişim için gerekli enerjinin düşmesi anlamına gelmektedir. Sonuç olarak artan tolerans faktörü ile faz geçiş sıcaklıkları düşmektedir [71].

Ancak $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$ sistemine CuO ilave edildiğinde hem sert piezoelektrik karakter hem yumuşak piezoelektrik karakter gözlenmektedir. Seramik Q_m değerinde artış, ϵ_r ve d_{33} değerinde düşüş ile sert karakter, k_p ve E_C azalışı ile yumuşak piezoelektrik karakter sergilemektedir [72].

2.4. KNN Esaslı Seramiklerin Kullanım Alanları

Daha önce belirtildiği gibi, KNN bazlı piezoseramikler tatmin edici piezoelektrik performansa ve yüksek T_C 'ye sahiptir. Bu nedenle, KNN esaslı piezoseramikler, uygulamalarda kurşun bazlı muadillerin yerini almak için umut verici adaylar olarak kabul edilmektedir. Geçmişte çeşitli uygulamalar, örneğin mürekkep püskürtmeli baskı ve çok katmanlı aktüatörler gibi uygulamalarda kullanıldıkları raporlanmıştır. KNN bazlı piezoseramikler sadece bu uygulamalara uymakla kalmaz, aynı zamanda bazı yönlerden kurşun bazlı olanları da aşmaktadır [73].

Son zamanlarda, enerji hasadı cihazları, kurşun içeren PZT bazlı malzemeler üzerindeki çevresel kaygılar nedeniyle KNN bazlı malzemeler kullanılarak üretilmiştir. Örneğin, ağırlıkça %0,2 CeO_2 ile katkılanan $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,97}(\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ seramikleri ile optimum çıkış voltajı ($24,6 \text{ mV}_{\text{rms}}$) ve güç ($0,839 \mu\text{W}$) harici titreşim ivmesi $0,7 \text{ g}$ olan enerji hasadı cihazları üretilmiştir [74]. Geniş alanlı bir nanokompozit jeneratör cihazı, alkalın niyobat bazlı partiküller ve bakır nanorod dolgu

maddeleri kullanılarak üretilmiş ve maksimum 140 V ve 8 μ A'e ($\sim 0,5$ mW) kadar çıkış sağlanmıştır [75].

Yang ve ark. [76] KNN bazlı piezoelektrik malzeme ($0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,52})(\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}-\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$) kullanarak yüksek d_{33} (~ 490), 37 MHz açıklık boyutuna sahip yüksek frekanslı ultrason iğne dönüştürücülerini başarıyla üretmişlerdir. Elde edilen dönüştürücüler 0,55 değerinde yüksek elektromekanik bağlaşma faktörüne (k_p), -6 dB'de %56,8 olan iyi bant genişliğine ve merkezi frekansta -16 dB düşük geçiş kaybına (insertion loss) sahiptir. Mükemmel performansı kurşun içeren dönüştürücüyle karşılaştırılabilir ve diğer kurşunsuz dönüştürücülerinkinden daha üstün olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, bu yeni KNN bazlı kurşunsuz piezoelektrik seramiğin, yüksek frekanslı ultrason görüntüleme uygulamalarında kurşun bazlı materyallerin yerine geçmesi için iyi bir aday olduğunu göstermektedir.

Akça ve ark. [5] ZnO ve SnO₂ ile birlikte K₄CuNb₈O₂₃ (KCN) eklenerek elde edilen K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ (KNN) bazlı sert ve kurşunsuz piezoseramikler kullanarak yüksek güçlü ultrasonik kesme uygulamaları için kurşunsuz cıvata kelepçeli Langevin tipi dönüştürücüler üretmişlerdir.

2.5. Su Altı Elektroakustik Dönüştürücüler ve Piezoelektrik Etki

Dönüştürücü, enerjiyi bir formdan diğer enerji formuna dönüştüren cihazdır. Bir elektroakustik dönüştürücü, bir elektrik sinyalini akustik dalgalara dönüştüren veya bir akustik enerjiyi elektrik sinyaline dönüştüren ya da birçok durumda her iki yönde çalışan bir cihaz türüdür. Elektroakustik dönüştürücüler çok yönlüdür ve endüstriyel ölçekte tahribatsız analizlerde, su altı akustiği, teşhis ve terapi için tıbbi ultrasonik, ultrasonik temizleme ve malzeme gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar [3].

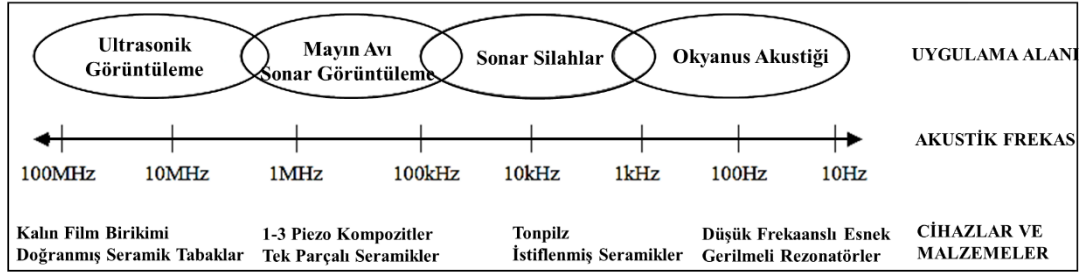
Elektroakustik dönüştürücü mekanizmalarının piezoelektrik, elektrostriktif, manyetostriktif, elektrostatik, değişken relüktans ve hareketli bobin olmak üzere altı ana türü vardır ve hepsi su altı ses dönüştürücüleri olarak kullanılmaktadır. Bu mekanizmaların detayları önemli ölçüde farklılık gösterse de altı maddenin tamamının çalışma prensibi birleşik bir şekilde tanımlanabilir. Altıdan üçü elektrik alanlarını içermektedir; diğer üçü ise manyetik alanları içermektedir. Piezoelektrik, elektrostriktif ve manyetostriktif mekanizmalar hacimsel kuvvet dönüştürücüleri (body force transducers) olarak adlandırılmaktadır. Çünkü elektrik veya manyetik

kuvvetler aktif materyalden kaynaklanmaktadır. Elektrostatik, değişken relüktans ve hareketli bobin mekanizmaları, kuvvetler yüzeylerden kaynaklandığı için yüzey kuvveti dönüştürücüleri (surface force transducers) olarak adlandırılmaktadır [2].

Piezoelektrik malzemeler piezoelektrik dönüştürücülerin ve sensörlerin kalbidir. Piezoelektrik etki su altı akustiği için büyük öneme sahiptir çünkü bu tür özelliklere sahip malzemelerin çoğu su altı dönüştürücülerde kullanılmaktadırlar. Piezoelektrik malzemeler elektrik alana maruz kaldıklarında boyutlarını değiştirirler ve suda ses yaymak veya almak için ters veya düz piezoelektrik etki mekanizmalarından faydalanırlar. Piezoelektrik etki ilk olarak 1880’de Pierre ve Jacques Curie tarafından bulunmuştur ve kuvars gibi kristallere uygulanan bir stresin yüzeyde elektrik yükü oluşturduğunu keşfetmişlerdir (düz etki). Ters etki olarak, yüzeylere uygulanan bir elektrik alanı, boyutlarda bir değişiklik meydana getirmiştir ve bu nedenle, bir kristalde uygulanan alternatif bir voltaj, çevredeki ortamda akustik dalgalar üretmiştir. Kuvars piezoelektrik kristali kullanılan su altı akustik dönüştürücü, çelik plakalar arasında sandviç yaparak ilk elektroakustik dönüştürücüyü tasarlayan Langevin tarafından 1917 yılında bir dönüştürücü malzemesi olarak kullanılmıştır [2], [3].

Piezoelektrik dönüştürücüler, yüksek frekanslarda veya rezonans koşulları altında, onlarca kHz-MHz frekans aralıklarında çalışan piezoelektrik elemanlar olarak tanımlanabilir [27]. Tıpta, su altı dinleme (tespit) ve mesafelendirme (menzil) (SONAR), tahribatsız malzemelerin testleri, tıbbi tedavi, yüksek frekanslı filtreler, yüzey akustik dalga cihazları ve ultrasonik görüntüleme gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Çalışma voltajları yüksek olabilir, böylece sensörler ve eyleyiciler için belirtilen dış etkiler dönüştürücülerde ihmal edilmemektedir. Cihaz açısından bakıldığında, en önemli özellikler bağlaşma katsayısı, dielektrik geçirgenlik, akustik hız ve akustik empedanstır [27].

Akustik dönüştürücüler için uygulama alanlarına göre frekans aralıkları değişmektedir. Şekil 2.11’de geniş akustik frekans aralığı, uygulama alanı, cihaz ve malzemelerin karşılaştırması göstermiştir [77]:



Şekil 2.11: Dönüştürücüler için akustik frekans aralığı.

2.5.1. Esnek Gerilmeli Dönüştürücüler

Düşük frekanslı, küçük boyutlu ve yüksek güçlü su altı dönüştürücülerinin, su altı akustik alanında, uzun menzilli algılama ve izleme, deniz çevresi izleme ve geliştirme, küçük su altı hedefi gibi birçok potansiyel uygulama sahalarında kullanıldığı yaygın olarak bilinmektedir [78].

İlk esnek gerilmeli dönüştürücü 1929 yılında NRL Ses Bölümü Direktörü Harvey C. Hayes tarafından Washington DC Anacostia Deniz Araştırma Laboratuvarı'nda (NRL) inşa edilmiştir ve test edilmiştir. 1950'lerin ortalarından sonlarına kadar esnek gerilmeli dönüştürücüler yeniden doğmuştur ve William J. Toulis esnek gerilmeli piezoelektrik akustik dönüştürücüyü icat etmiştir. Aslında, Toulis'in tasarımı Hayes'in tasarımı ile kabaca aynıdır. Hayes'in dönüştürücüsünde manyetostriksiyonla çalışan çubuklar kullanılırken Toulis piezoelektrik seramik sürücü yığınlarını kullanmıştır [79].

Piezoelektrik su altı akustik dönüştürücülerin türü olan esnek gerilmeli (flexensional) dönüştürücü, piezoelektrik seramiğin ve metal kabuğun, istifin kenarlarından birleştirildiği bileşik bir sistemdir. Bu birleşik sistem istifin gövdeye yerleştirilmesi ve sistemin ön gerilmesi ile sağlanmaktadır, böylece çalışma sırasında ikisi ayrılmamaktadır. En genel anlamda, kabuk esner (flex) ve yığın gerilmektedir (extend), böylece dönüştürücü esnek gerilmeli (flexensional) adını almaktadır [80].

Esnek gerilmeli dönüştürücülerin boyutları genellikle birkaç santimetre ile birkaç metre uzunluğu arasında değişmektedir ve ağırlıkları yüzlerce kilogram ağırlığına kadar ulaşabilmektedir. Genellikle 300 ila 3000 Hz frekans aralığında kullanılmaktadırlar. Bu dönüştürücüler yüksek hidrostatik basınçlarda çalışabilmektedir ve yüksek güç çıkışına sahip geniş bant aralıklarına sahiptir [81].

1950'lerde yeniden doğduklarından bu yana, esnek gerilmeli dönüştürücüler düşük frekans, yüksek güç ve yüksek verimli su altı ses projektörleri olarak öne çıkmaktadır. Orijinal fikir temelinde birçok yeni tasarım geliştirmiştir. Esnek gerilmeli dönüştürücüler aynı temel bileşenleri içermektedirler ancak performanstaki önemli farklılıklar geometrik ve malzeme tasarımı konfigürasyonundaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle sınıflara ayrılmışlardır. Kabuğun şekline göre Brigham ve Royster esnek gerilmeli dönüştürücüleri beş sınıf olarak tanımlamışlardır (Sınıf I-V). Daha sonra listeye daha fazla sınıf eklenmiştir ve Sınıf VI-VII olarak gösterilmiştir. Esnek gerilmeli dönüştürücülerin sınıflandırılması Şekil 2.12'de gösterilmiştir [2]:

Şekil 2.12: Esnek gerilmeli dönüştürücülerin sınıflandırılması.

iyi bilinen, anlaşılan ve yaygın olarak kullanılan türüdür. Kalın eliptik dışbükey bir kabuk tarafından sıkıştırılarak tutulan bir piezoelektrik seramik çubuk istifinden oluşur. Hepsi dairesel simetri sergileyen önceki üç tasarımın aksine, Sınıf IV boru biçimli bir yapıya sahiptir [37]. Yedi tane sınıfa ait esnek gerilmeli dönüştürücülerin ayırt edici özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [2],[80],[82].

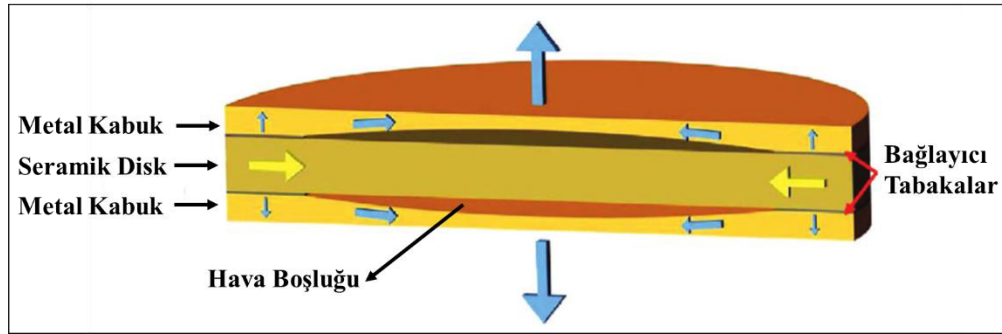
Tablo 2.1: Yedi sınıf esnek gerilmeli dönüştürücülerin ayırt edici özellikleri.

Sınıf	Ayırt Edici Özellikleri
I	Kısa, silindirik uç bölümler, dönel simetri Düşük frekans, yüksek güç ve çok yönlü radyasyon
II	Daha uzun silindirik uç bölümler Sınıf I’den daha yüksek frekans, yaklaşık 1-15 kHz, daha büyük güç çıkışı
III	Her kabuk için farklı rezonans, geniş bant kapasitesi
IV	Oval kabuk tasarımı Diskler yerine piezoelektrik çubuklar kullanılmaktadır
V	İki taraftan bağlı, sıg, küresel kabuk İnce, elektriksel olarak yalıtılmış, piezoseramik bir disk içermektedir
VI	İki içbükey uç kapak Sınıf V’den daha büyük su altı derinliklerinde çalışabilmektedir
VII	‘Köpek kemiği (dog bone)’ kabuğu, çok yönlü radyasyon, daha büyük derinliklerde işlevsel Sınıf IV’ten daha düşük etkili bağlaşma katsayısı

2.5.1.1. Sınıf V Esnek Gerilmeli Dönüştürücüler

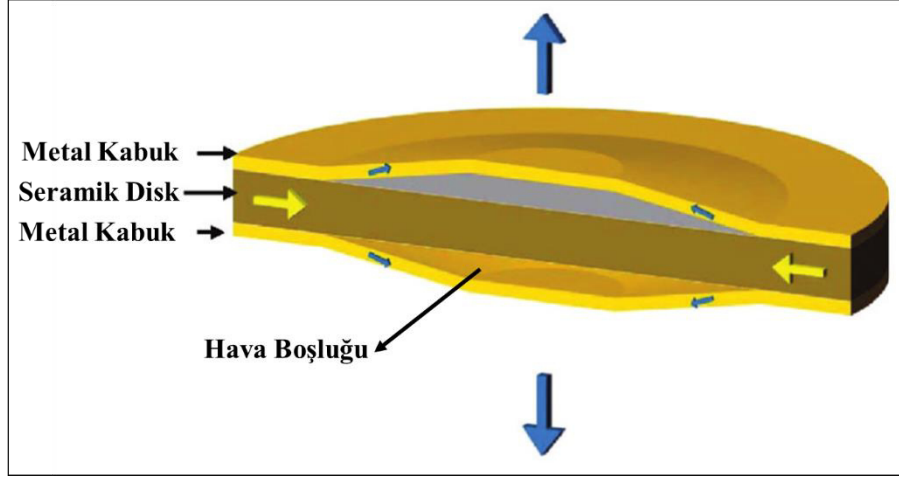
Pennsylvania Eyalet Üniversitesi Malzeme Araştırma Laboratuvarı’nda Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücünün minyatür bir versiyonu olan ‘moonie’ olarak isimlendirilen bir dönüştürücü geliştirilmiştir. Temel yapısı sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücüye benzemektedir ve montaj ve üretim prosesi kolay ve ucuz olduğu için seri üretim için uygundur. Moonie dönüştürücü, her biri iç yüzeyinde hilal şeklinde bir boşluğa sahip olan iki metal uç kabuğu arasına sıkıştırılmış bir elektrostriktif veya piezoelektrik (kalınlık yönünde kutuplanmış) diskten oluşmaktadır. Moonie ismini

metal uç kapaklar arasındaki hilal şeklindeki boşluktan almaktadır. Şekil 2.13'te moonie dönüştürücü şematik olarak gösterilmektedir [37]. Metal kabuklar mekanik dönüştürücü görevi görmektedir. Metal kabuklar seramiğin yanal yer değiştirmesini plakalara normal bir aksenal harekete dönüştürmek ve büyötmek için kullanılmaktadırlar. Boşluklar ise, seramiğin yüksek akustik empedansını çevreleyen ortamın düşük akustik empedansına dönüştürmek için mekanik bir transformatör olarak kullanılmaktadır. Hava boşlukları kabuksuz piezoseramiklerde göröölenden çok daha büyük akustik basınç çıkışına oluşmasına katkıda bulunmaktadır [81],[83].



Şekil 2.13: Moonie dönüştürücünün kesitten gösterimi (mavi ve sarı renkli oklar yer değıştirme hareketinin yönünü göstermektedir).

Biraz farklı bir tasarıma ve daha ince metal kabuğa sahip ikinci nesil moonie tipi dönüştürücü geliştirilmiştir. Kapağının müzikal enstrümana benzemesi nedeniyle cymbal (zil) olarak isimlendirilmiştir. Çalışma prensibi olarak moonie ve cymbal birbirine benzemektedir yalnızca tasarım olarak fark vardır [81]. Şekil 2.14'te cymbal dönüştürücünün kesit görüntüsü verilmiştir [37]. Cymbal, moonie dönüştürücüdeki metal kabuğunun merkezine yakın yerde oluşan stresi elimine etmek amacı ile üretilmiştir. Bu yeni tasarım, dönüştürücünün yer değıştirme özelliklerini daha da geliştirmiştir [84].



Şekil 2.14: Cymbal dönüştürücünün kesitten gösterimi (mavi ve sarı renkli oklar yer değiştirme hareketinin yönünü göstermektedir).

Geleneksel Cymbal (zil) dönüştürücü, piezoelektrik seramik disk (kalınlık yönünde kutuplu) ve metal kabukları, yüksek mukavemetli bir epoksi kullanılarak birbirine bağlanmasıyla üretilmektedir. Bu nedenle, piezoelektrik seramiğin radyal yer değiştirmesinin metal kapaklarının eğilme-dönme yer değiştirmesine dönüştürülmesi sadece bu bağlayıcı epoksi maddesinin mekanik bağlantısına bağlıdır. Cymbal dönüştürücü düşük güç uygulamaları için yaygın olarak benimsenmiştir, ancak cymbal yüksek voltajlarda veya yüksek yer değiştirmelerde çalıştırıldığında mekanik bağlantı kritik bir sınırlama olmaktadır [85].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ -(KNLNTS) seramik tozları oksitlerin karışımı yöntemi ve columbite yöntemi olmak üzere iki üretim yöntemi ile üretilmiştir. Oksitlerin karışımı ile üretilen $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ -(KNLNTS) seramik tozu bakır oksit (CuO) katılarak üretilmiş ve seramiklerin elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca nihai CuO katkılı tozdan seramik kabuk üretilerek yeni bir tasarım olan yeni nesil Sınıf V esnek gerilmeli cihaz üretilerek, testleri yapılmıştır.

3.1. Tozların Üretilmesi

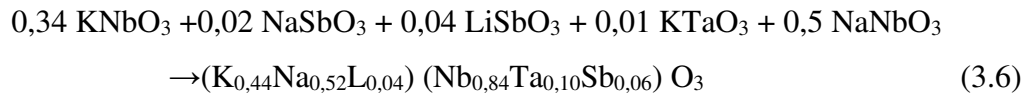
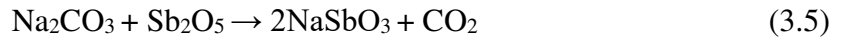
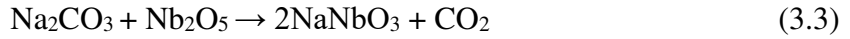
Bu tez çalışmasında $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ -(KNLNTS) seramik kompozisyonu nihai toz eldesi için oksitlerin karışımı yöntemi ve columbite yöntemi olmak üzere iki farklı toz üretim yöntemi ile üretilmiştir. Oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen tozlara sıvı faz oluşturma amacı ile sinterleme yardımcısı bakır oksit (CuO) eklenmiştir. Her iki üretim yöntemi için kullanılan hammaddeler ve sinterleme yardımcısı olarak kullanılan bakır oksite ait ticari referanslar ve özellikleri detaylı olarak Tablo 3.1’de verilmiştir. Her iki toz üretim yönteminde Na_2CO_3 (%98, Alfa Aesar), K_2CO_3 (%99, Alfa Aesar), Li_2CO_3 (%99, Alfa Aesar), Nb_2O_5 (%99,5, Alfa Aesar), Ta_2O_5 (%99,85, Alfa Aesar) ve Sb_2O_5 (%99, BDH) hammadde olarak kullanılmıştır. Kullanılan tüm hammaddeler Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Sb_2O_5 ve Na_2CO_3 ’ın nem hassasiyeti nedeniyle, bünyesindeki suyu gidermek ve tozları stokiyometrik olarak tartmak amacıyla 200°C fırında 10 saat kurutulmuştur.

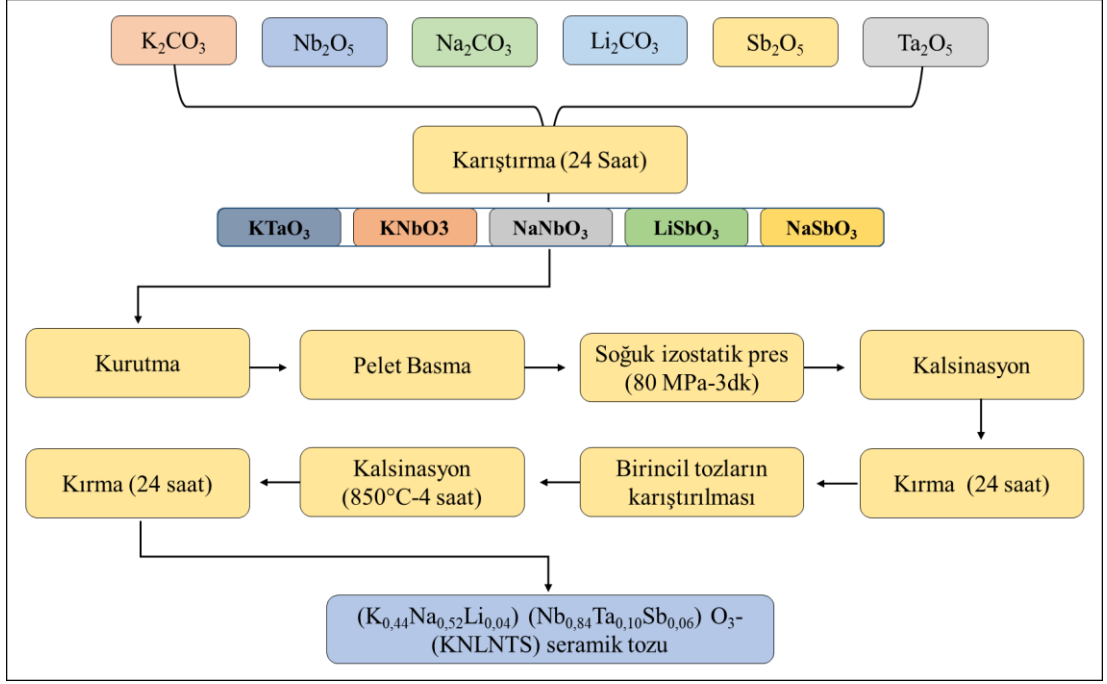
Tablo 3.1: Toz sentezinde kullanılan hammaddeler, ticari referansları, saflık değerleri, ergime sıcaklıkları.

	Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Ticari Referanslar	Saflık (%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Ham Maddeler	Potasyum Karbonat	KCO ₃	Alfa Aesar, Almanya	99	891
	Sodyum Karbonat	Na ₂ CO ₃	Alfa Aesar, Almanya	98	-
	Lityum Karbonat	Li ₂ CO ₃	Alfa Aesar, Almanya	99	723
	Tantalum Oksit	Ta ₂ O ₅	Alfa Aesar, Almanya	99,85	1800
	Antimon Oksit	Sb ₂ O ₅	BDH	99	-
	Niyobyum Oksit	Nb ₂ O ₅	Alfa Aesar, Almanya	99,5	1520
Sinterleme Yardımcısı	Bakır Oksit	CuO	Merck, Almanya	96	1300

Columbite yöntemi için (K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04}) (Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}) O₃-(KNLNTS) seramik kompozisyonuna sahip tozun üretimini gösteren akış diyagramı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. İlk olarak KNbO₃, NaSbO₃, LiSbO₃, KTaO₃ ve NaNbO₃ birincil tozlarını üretmek için Tablo 3.1’de verilen hammaddeler sırasıyla Eşitlik (3.1), Eşitlik (3.2), Eşitlik (3.3), Eşitlik (3.4) ve Eşitlik (3.5)’e göre stokiyometrik oranlarda tartılmıştır. Tartılan tozlar plastik karıştırma şişelerinde (NalgeneTM) stabilize zirkonya (ZrO₂) ve homojen toz karışımının sağlanması için etanol ile 24 saat boyunca bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Üretilen birincil tozlar 2,5 gr ağırlığında tartılmış ve 16 mm’lik kalıplarda el ile preslenerek pelet haline getirilmiştir. Preslenen seramikler alümina pota içerisine konulmuş ve kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen KNbO₃, NaSbO₃, LiSbO₃, KTaO₃ birincil tozları 850°C’de 4 saat kalsine edilirken NaNbO₃ birincil tozunun faz oluşumunun gerçekleşebilmesi için 900°C’de 4 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Birincil tozlar kalsinasyon işlemi sonrasında havanda dövülerek karıştırma şişelerine konulup parçacık boyutunu homojenize etmek amacı ile stabilize zirkonya (ZrO₂) ve etanol ile bilyeli değirmende 24 saat kırma işlemine tabi

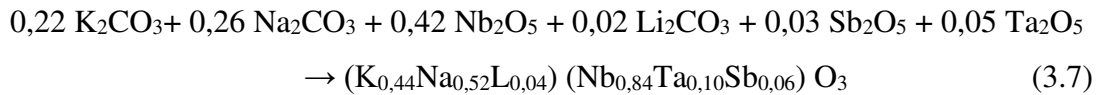
tutulmuştur. Kırma işleminden sonra tozlar cam beherde ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde 80°C’de kurutulmuştur ve 60°C’de etüvde bekletilmiştir. Kuruyan birincil tozlar Eşitlik (3.6)’da gösterilen stokiyometrik oranlarda tartılarak etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karışım 80°C’de ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde kurutulduktan sonra 850°C’de 4 saat ikinci bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen toza, yeniden kırma işlemi uygulanmıştır ve nihai KNLNTS tozu elde edilmiştir.

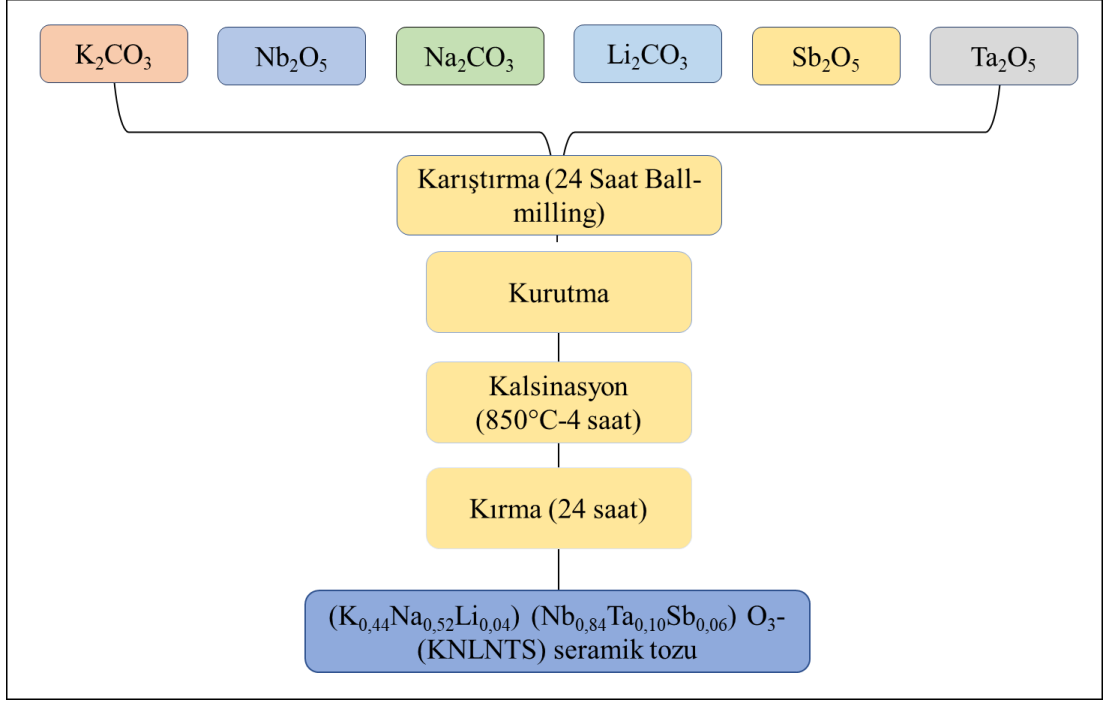




Şekil 3.1: Columbite yöntemi ile üretilen seramiklerin hazırlanma aşamasını gösteren akış diyagramı.

Oksitlerin karışımı (mixed oxide) yönteminde Eşitlik (3.7)'deki oranlar takip edilerek toz sentezi yapılmıştır. $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}) O_3$ -(KNLNTS) seramik kompozisyonuna sahip seramiğin üretimini gösteren akış diyagramı Şekil 3.2'de gösterildiği gibi oksitlerin karışımı yönteminde $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}) O_3$ -(KNLNTS) seramik kompozisyonu üretimi için Tablo 3.1'de verilen hammaddeler direkt olarak kullanılmıştır. Columbite yöntemindeki aynı ortam koşullarında, hammaddeler Eşitlik (3.7)'deki gibi stokiyometrik oranlarda tartılıp 24 saat karıştırıldıktan sonra kurutularak 850°C'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır ardından 24 saat bilyeli değirmende kırma işlemi yapılarak KNLNTS tozu elde edilmiştir.



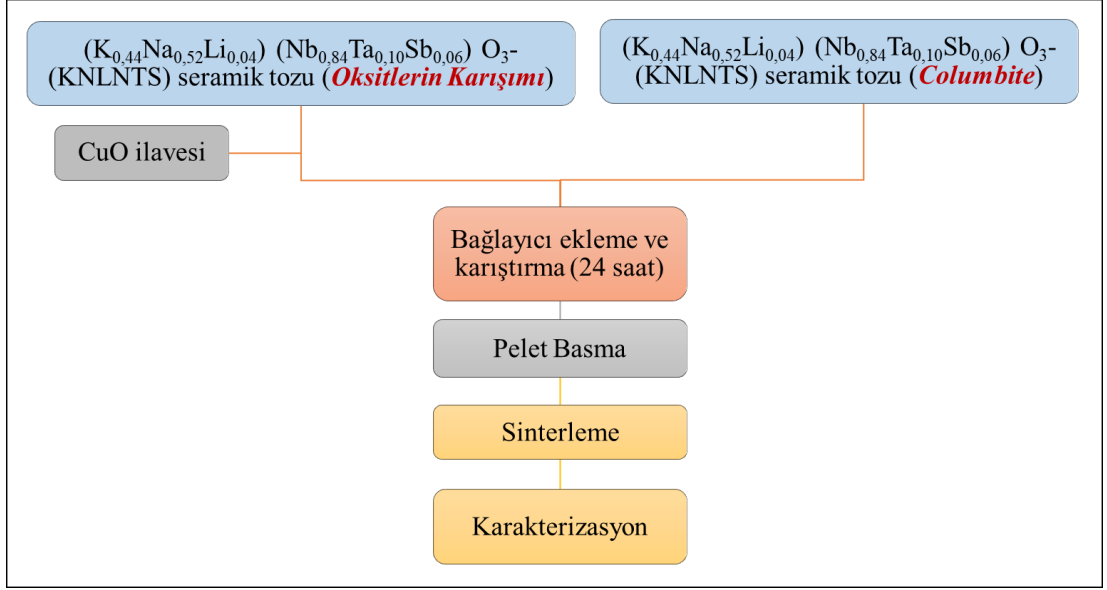


Şekil 3.2: Oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen seramiklerin hazırlanma aşamasını gösteren akış diyagramı.

3.2. Seramik Örneklerin Üretilmesi ve Isıl İşlemleri

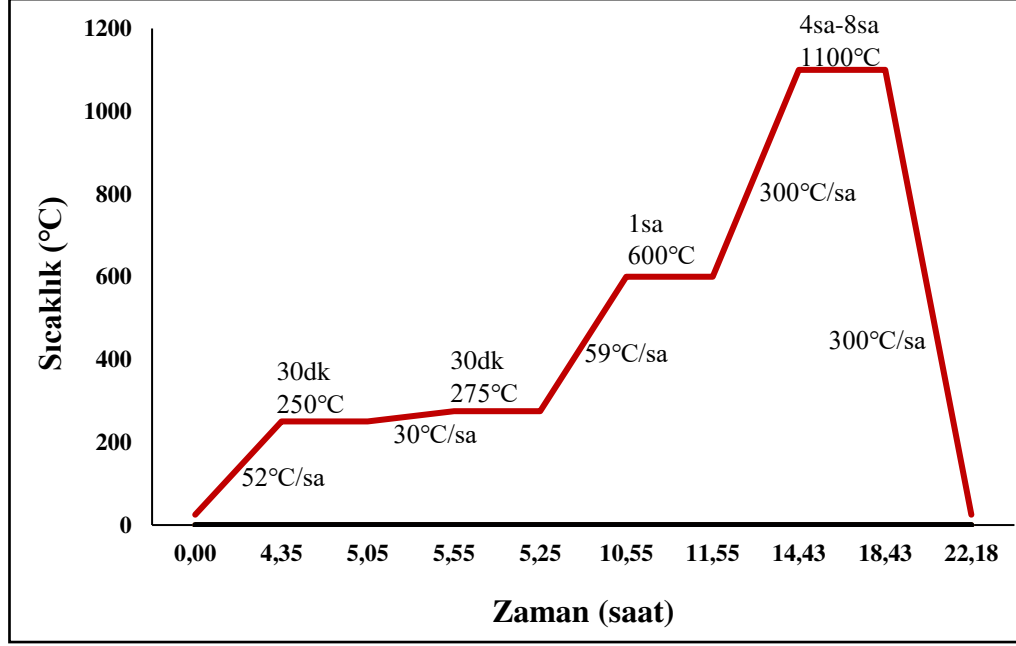
Tez çalışmasında seramiklerin üretilmesi için kuru pres kalıplama yöntemi kullanılmıştır. KNLNTS seramiklerinin üretim aşamaları Şekil 3.3'teki akış şemasında verilmiştir. Columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen kalsine edilmiş tozlar ayrı olarak ağırlıkça %10 bağlayıcı ve çözücü olarak etil metil keton ile 24 saat boyunca bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 50°C'de kurutulmuştur.

Bakır oksit (CuO) katkılı seramiklerin üretimi için sadece oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen tozlar kullanılmıştır. CuO, bağlayıcı ile karıştırma aşamasında eklenerek 24 saat karıştırılmıştır. %1,00, %0,50 ve %0,25 mol olmak üzere farklı oranlarda CuO oksit ilavesinin etkisi incelenmiştir. Kurutulan bağlayıcı ilaveli tozlar 90 µm'lik paslanmaz elekten geçirilen tozlar granül haline getirilmiştir ve 16 mm çapındaki kuru pres kalıplarında tek eksenli pres (MSE) yardımıyla 100 MPa yük altında 2 dakika süre ile preslenmiştir.



Şekil 3.3: KNLNTS seramiklerinin üretim aşaması.

Faz kararlılığı KNN için ~1140°C ile sınırlı olduğundan ve yüksek sıcaklıklarda alkali elementlerin buharlaşması nedeniyle sinterleme işlemi bilinen sorunlu bir aşamadır. Sinterleme süresi de çok uzun bir bekleme süresi aşırı tane büyümesine ve alkali elementlerin kaybına yol açarken, çok kısa bir sinterleme süresi ise yetersiz yoğunlaşmayla sonuçlanabileceğinden dikkatle düşünülmüştür. Bu durumu göz önünde bulundurarak, seramikler, alkali elementlerin kaybını olabildiğince sınırlandırmak için 4 ve 8 saatlik bekleme süreleri ile sinterlenmiştir. Başlangıçta 1125°C’lik bir sinterleme sıcaklığı denenmiştir, ancak seramiklerde aşırı gözenekli bir yapı görülmüştür, böylece sinterleme sıcaklığı 1100°C’ye düşürülmüştür. KNN seramiklerini sinterlerken bu sıcaklık üst sınır olarak kabul edilmektedir, çünkü daha yüksek faz kararsızlıkları ve stokiometrik kaybı riski olacaktır. Preslenen tüm seramikler için sinterleme işlemi alümina pota içerisinde alümina altlık kullanarak MSE fırında hava ortamında yapılmıştır. Sinterleme süreci Şekil 3.4’te gösterilen aşamalarda gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcının yapıdan uzaklaşması için 600°C’de bir saat bekletilmiştir.



Şekil 3.4: Seramiklere uygulanan sinterleme programının şematik gösterimi.

3.3. Seramik Örneklerin Yoğunluk Ölçümleri

Sinterlenen seramiklerin deneysel ve göreceli yoğunluklarını ölçmek amacı ile Archimedes metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu metoda göre sinterleme sonrası kuru ağırlıkları (W_{kuru}), su içerisinde vakuma alındıktan sonraki ıslak ağırlıkları ($W_{ıslak}$) ve saf su içerisinde askıdaki ($W_{askı}$) ağırlıkları ölçülerek deneysel yoğunluk ve göreceli yoğunluk sırasıyla Eşitlik (3.8) ve Eşitlik (3.9)'daki denklemler esas alınarak hesaplanmıştır.

$$\rho_{deneysel} = \frac{W_{kuru}}{(W_{ıslak} - W_{askı})} \times \rho_{su} \quad (3.8)$$

$$\% \rho_{göreceli} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.9)$$

3.4. Faz Oluşumunun İncelenmesi ve Mikroyapı Analizi

Tüm kompozisyonlarda kalsinasyon ve sinterleme işlemi sonrasında oluşan fazları incelemek için D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınımı (XRD) cihazında Cu-K α ($\lambda=1,5405$ Å) radyasyonu kullanılmıştır. XRD, adım aralığı $0,02^\circ$ ve tarama hızı $1^\circ/\text{dk}$ olacak şekilde uygulanarak $2\Theta = 20^\circ-70^\circ$ arası alınmıştır.

Sinterlenmiş seramiklerin yüzey mikro yapısını incelemek amacıyla (Scanning Electron Microscopy-SEM) Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Seramiklerin yüzeyi üzerindeki pürüzlülük zımpara yardımıyla giderilmiş ve Struers marka elmas solüsyon ve keçe yardımı ile parlatılmıştır. Tane sınırlarını ortaya çıkarmak için 1050°C 'de 30 dk MSE fırında ısıl dağlama işlemi yapılmıştır. Daha sonra tane boyutu, tane boyutu dağılımı, tane sınırı, sıvı faz ve gözenekler gibi mikroyapısal özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.5. Elektriksel Karakterizasyon

Elektriksel ölçüm alınabilmesi için pelet şeklinde seramiklerin iki yüzeyi silisyum karbür (SiC) zımpara ile zımparalanarak yüzeyler birbirine paralel hale getirilmiştir. İki paralel yüzey ipek baskı tekniği kullanılarak gümüş elektrot (ESL 9910-C) ile kaplanmıştır. Tüm seramikler elektrodun yüzeye tutuculuğunu sağlamak amacı ile 600°C 'de 30 dakika elektrot pişirme işlemine tabi tutulmuştur.

3.5.1. Dielektrik Ölçümler

Dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$), bir piezoelektrik malzemenin karakterizasyonu için önemli parametrelerdir. Genellikle bu ölçümler paralel plaka kapasitör konfigürasyonunda yapılmaktadır [86]. Dielektrik geçirgenlik, bir malzemenin elektrik alanla etkileşimini tanımlamaktadır ve karmaşık bir niceliktir.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (3.10)$$

Dielektrik sabiti (ϵ_r), plakalar arasındaki mesafenin (d) ve kapasitansın (C), numunenin alanına (A) ve vakumun geçirgenliğine ($\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$ F/m) oranına eşittir [30].

Dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$), piezoelektrik seramiklerin çalışması sırasında ısı olarak ne kadar elektrik enerjisinin kaybedildiğinin bir ölçüsüdür. Bu kaybın mümkün olduğunca düşük olması istenmektedir. Düşük $\tan\delta$, bir dönüştürücünün çalışma sırasında, özellikle yüksek voltajlı sürüş koşulları ve yüksek çalışma çevrimleri sırasında aşırı ısınmamasını sağlamaktadır. Su altı akustik dönüştürücülerinde kullanılan piezoelektrik seramiklerin dielektrik kayıp faktörleri tipik olarak 0,03'ü geçmemektedir [87].

Üretilen pelet şeklindeki seramiklerin dielektrik özellikleri fırın ile bağlantılı indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre (HIOKI 3522-50 LCR Meter-Japonya) yardımıyla sıcaklık ve frekansın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Elektrotlanmış seramiklerden kutuplama öncesinde 25°C'den 400°C'ye kadar her iki derecede sıcaklıkta bir 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekanslarında kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçümleri alınmıştır. Göreli geçirgenlik olarak da bilinen dielektrik sabiti ölçülen kapasitanstan türetilabilmektedir. Elde edilen veriler ile dielektrik sabiti hesaplanmıştır.

Ferroelektrik faz geçişleri her zaman bir dielektrik anomali ile ilişkilidir, bu nedenle ölçülen sıcaklık-dielektrik sabiti ilişkisinden, Curie sıcaklığı (T_C) dielektrik sabitinin maksimum olduğu sıcaklık olarak belirlenebilmektedir [24]. Deneysel çalışmada dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı grafiğinde paraelektrik-ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı (T_C) ayrıca ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı (T_{O-T}) belirlenmiştir.

3.5.2. Polarizasyon-Elektrik Alan ve Gerinim-Elektrik Alan Ölçümleri

Piezoelektrik gerinim- elektrik alan (S-E) ve polarizasyon- elektrik alan (P-E) döngüleri Precision LC (Radiant-ABD) ferroelektrik özellik ölçüm istasyonunda pelet şeklindeki seramikler kullanılarak ölçülmüştür. Yüzeyi gümüş elektrot kaplı peletler test düzeneğinin bakır elektrotları arasında silikon yağ içerisine yerleştirilmiştir. Ölçümler maksimum 45 kV/cm uygulama elektrik alanı ve 3,33 Hz (330 ms) periyotta alınmıştır.

3.5.3. Piezoelektrik Ölçümler

Kutuplama öncesinde ferroelektrik malzemeler, seramikteki ferroelektrik domainlerin rastgele yönlendirilmesinden dolayı piezoelektrik özellikler göstermezler. Kutuplama işlemi sırasında, domainleri uygulanan elektrik alanı yönünde hizalamak için ferroelektrik seramiğe bir DC elektrik alanı uygulanmaktadır. Oluşabilecek elektrik arkını önlemek için, kutuplama işlemi silikon yağı banyosunda gerçekleştirilmektedir. Etkili kutuplama için sıcaklık, zaman ve elektrik alanı optimize edilmesi gerekmektedir. Teorik olarak, elektrik alanı bir ferroelektrik seramiğin zorlayıcı alanından (E_C) daha büyük olduğunda, domainlerin çoğu uygulanan elektrik alan yönü boyunca hizalanacaktır. Bununla birlikte, deneysel sonuçlar, optimum piezoelektrik tepki elde etmek için kutuplamada uygulanan elektriksel alanının zorlayıcı elektriksel alandakinden 2,5 katı daha yüksek olması gerektiğini göstermektedir [86]. Deneysel çalışma kapsamında seramiklerin kutuplama işlemi için Trek Marka (Model 610 D COR-A-TROL) yüksek voltaj kaynağı Amplifier/Kontroller cihazı kullanılarak Julabo Innovative Technology (Julabo GmbH Almanya) marka 80°C sıcaklığında yağ banyosu içerisinde 10 dakika süresince 40kV/cm voltaj uygulayarak domainlerin yönlenmesi sağlanmıştır.

Piezoelektrik malzemelerin en önemli fiziksel özelliklerden biri, mekanik ve elektriksel sinyalleri ilişkilendiren piezoelektrik yük katsayısıdır. Elektriksel yer değiştirme elektrotlarda yük birikimi gerekmektedir, bu nedenle, bu orantılılığa piezoelektrik yük katsayısı veya sadece piezoelektrik katsayı adı verilmektedir. Bu piezoelektrik yükün veya gerinim katsayısının, içsel piezoelektrik etkinin ve dışsal ters çevrilebilir domain duvarı hareketinin bir sonucu olduğu bilinmektedir ($d_{ij} = [pC/N] = [pm/V]$) [88]. Bunları belirlemek için genellikle iki yaklaşım vardır: yük ölçümüne dayalı doğrudan etki ve gerinim ölçümüne dayalı ters piezoelektrik etki. Kuru pres seramik malzemeler için, en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında doğrudan piezoelektrik etkiye dayalı Berlincourt ölçer ve ters piezoelektrik etkiye dayalı örnek rezonans yöntemi sayılabilir [89]. Bu deneysel çalışmada piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) Berlincourt yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Bu tip ölçümlerde, seramiğe iki titreşimli metal parça arasında sandviç yapılarak döngüsel gerilim uygulanmaktadır. Bir piezoelektrik malzeme, ona bağlı bir kapasitörü şarj eden uygulanan basınç nedeniyle elektrik akımı üretmektedir. Kondansatör üzerindeki voltajın ölçülmesi, test edilen seramiğin d_{33} 'ünü hesaplamak için kullanılmaktadır [89]. Seramiklerin

piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) DC kutuplama işleminin ardından 24 saat geçtikten sonra d_{33} metre (Sinocera, Ltd., YE2730A) ile ölçülmüştür. Kutuplanamayan seramiklerin piezoelektrik yük katsayıları polarizasyon ölçümü sonrasında ölçülmüştür.

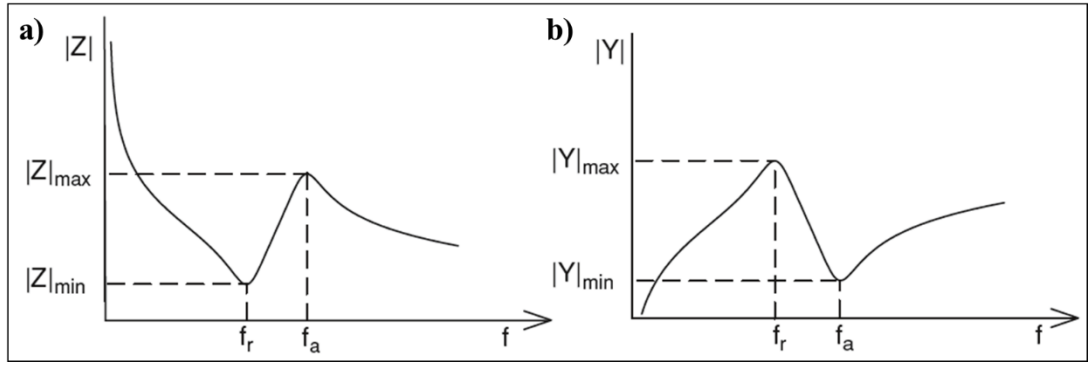
3.5.4. Elektriksel ve Elektromekanik Malzeme Özelliklerinin, Katsayılarının Belirlenmesi

Piezoelektrik yük katsayısı ölçülen seramiklerin LCR metre yardımı ile frekansa bağlı admitans ve faz açısı ölçümleri alınmıştır. Ölçülen admitans grafiğindeki verilerden yararlanılarak elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) hesaplanmıştır.

Mekanik kalite faktörü, Q_m , elektromekanik rezonans spektrumunun keskinliğini karakterize eden bir parametredir. Ayrıca mekanik kalite faktörünün tersi ($1/Q_m$) mekanik kayba ($\tan \delta_m$) eşittir. Mekanik kayıp ($\tan \delta_m$) rezonans modunda kullanıldığında öncelikle piezoelektrik seramikte ısı üretilmesine neden olmaktadır [11]. Kalınlık doğrultusunda kutuplanan pelet şeklindeki seramiğin Şekil 3.5’de gösterilen admitans grafiğinden elde edilen veriler kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır [2],[90]:

$$Q_m = \frac{1}{2\pi Z_m f_r C} \left(\frac{f_a^2}{f_a^2 - f_r^2} \right) \quad (3.11)$$

Formülde f_r ve f_a admitans grafiğinde sırasıyla rezonans ve anti rezonans değerleridir. Z_m yerine rezonans frekansındaki admitans değeri kullanılmıştır ($Z=1/Y$). C ise 1 kHz frekans değerinde ölçülmüş olan kapasitans değeridir.



Şekil 3.5: Elektrik alan dönüştürücü için şematik a) empedans (Z) ve b) admitans (Y) grafikleri.

Piezoelektrik bağlaşma faktörü (k) piezoelektrik büyüklüğünün bir ölçüsüdür ve piezoelektrik bir malzemenin elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürme veya bunun tersi olarak mekanik enerjiyi elektrikselsel enerjiye dönüştürme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Elektromekanik bağlaşma faktörü, depolanan mekanik enerjinin soğurulan toplam enerjiye oranının kare kökü ile belirlenmektedir [91]:

$$k^2 = \frac{\text{Mekanik enerjiye dönüştürülen elektrik enerjisi}}{\text{Elektrik enerji girdisi}} \quad (3.12)$$

$$k^2 = \frac{\text{Elektrik enerjisine dönüştürülen mekanik enerji}}{\text{Mekanik enerji girdisi}} \quad (3.13)$$

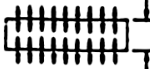
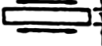
Bağlaşma faktörleri tensörel bir niceliktir. Her piezoelektrik katsayısı (d_{ij}) ile spesifik bir bağlaşma faktörü (k_{ij}) ilişkilidir. Pratikte, bir enerji formunun diğerine dönüşümü asla tam değildir, bu nedenle k^2 her zaman 1'den ($k < 1$) daha küçüktür. k 'nın gerçek ifadesi piezoelektrik elemanın şekli tarafından belirlenmektedir [34]. Şekil 3.6'da malzemenin şekline göre titreşim modları ve bağlaşma faktörü türleri verilmiştir [77]. Rezonansta k , piezoelektrik malzemenin karşılık gelen salınım şeklinin bir fonksiyonudur [91].

Örneğin;

- **k₃₃**: boyuna salınım için bağlaşma faktörü.
- **k₃₁**: enine salınım için bağlaşma faktörü.
- **k_p**: yuvarlak bir diskin düzlemsel radyal salınımı için bağlaşma faktörü.
- **k_t**: bir plakanın kalınlık salınımı için bağlaşma faktörü.
- **k₁₅**: bir plakanın kalın kesme osilasyonu için bağlaşma faktörü.

Bu deneysel çalışma kapsamında kalınlık modunda kutuplanmış disk şeklindeki seramikler kullanılarak admitans ölçüm grafiğinden ana radyal titreşim modunda rezonans frekansı (f_r) ve antirezons frekansı (f_a) değerlerinin tespiti ile k_p değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [90].

$$k_p = \sqrt{2,51 \frac{f_a - f_r}{f_r} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_r} \right)^2} \quad (3.14)$$

Şekil ve Elektrot Pozisyonu	Titreşim Modu	Bağdaşma Türü	Polarizasyon Yönü
 Uzun, ince bar veya şerit	 Uzunluk modu Uzunluk ile değişir	k_{31}	↓
 Plaka veya  İnce disk	 Kalınlık modu Kalınlık ile değişir	k_{33}	↓
 İnce disk	 Radyal mod Yarıçap ile değişir	k_p	↓
 İnce çeperli tüp	 Radyal mod Ortalama çap ile değişir	k_{31}	↗ ↘ ↖ ↙
 Kayma tabakası	 Kalınlık kayma modu dikdörtgen bir kesit bir eşkenar dörtgen şekline dönüşür	k_{15}	←
 İnce duvarlı küre	 Radyal mod Ortalama çap ile değişir	k_p	↗ ↘ ↖ ↙
 Yarımküre	 Radyal mod Ortalama yarıçap ile değişir	k_p	↗ ↘ ↖ ↙
 Bükücü dönüştürücü	 Eğilme modu Serbest uç, kiriş eksenine dik açıda hareket eder	k_{31}	

Şekil 3.6: Genel dönüştürücü yapılandırmaları için titreşim modları.

3.6. Esnek Gerilmeli Dönüştürücü Cihazın Gerçeklenmesi ve Karakterizasyonu

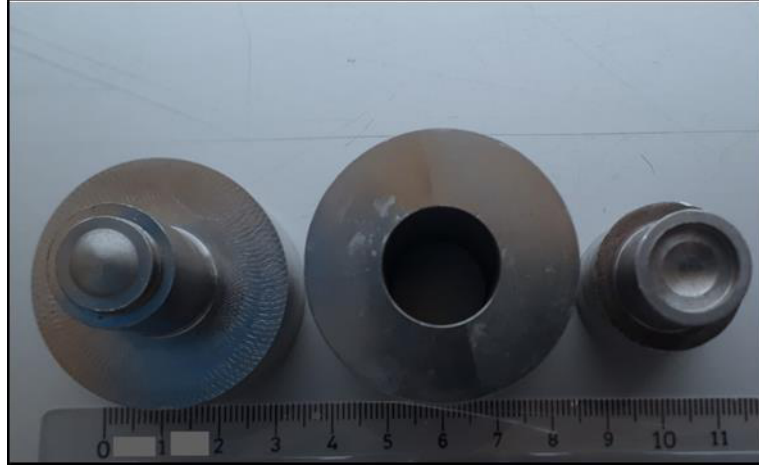
Esnek gerilmeli dönüştürücü birinci ana bileşen piezoelektrik seramik kabuk ve ikinci bileşen ise metal kabuk olmak üzere 2 parçadan oluşmaktadır. Dönüştürücü tasarımında kullanılan dışbükey eğriliğe sahip seramik kabukların üretimi için oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen %1,00 mol CuO oksit ilaveli tozlar kullanılmıştır. Seramik kabuklar derinlik, iç-dış çap, eğrilik çapı gibi parametrelere bağlı olarak yaptırılmış olan Şekil 3.7’de gösterilen kalıp yardımıyla deniz kabuğu formunda 100 MPa yük altında 2 dakika süre ile şekillendirilmiştir.



Şekil 3.7: Seramik kapak üretiminde kullanılan pres kalıbı.

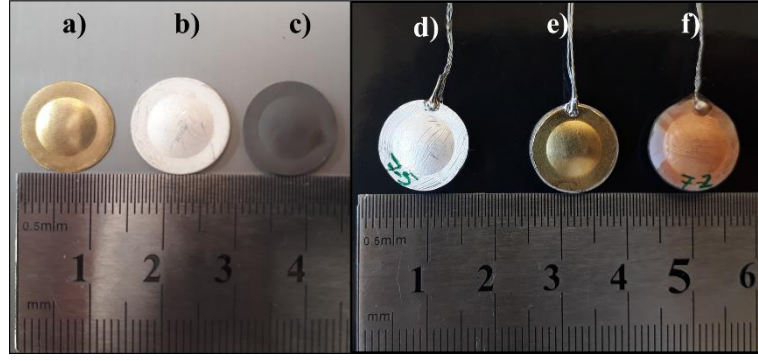
Şekillendirilen kabuklar 1100°C’de 4 saat alümina pota içerisinde sinterlenmiştir. Kabukların iki yüzeyi fırça yardımı ile gümüş pasta kullanılarak elektrotlanmıştır. 600°C’de 30 dakika elektrot pişirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından seramik kabuklar Trek Marka (Model 610 D COR-A-TROL) yüksek voltaj kaynağı Amplifier/Kontroller cihazı kullanılarak 80°C silikon yağı içerisinde 40 kV elektrik alan altında 10 dk süre ile kutuplanmıştır. 24 saat sonra LCR metre yardımı ile 1-300 kHz frekans aralığında admitans ve faz açısı ölçümleri alınmıştır. İkincil bileşen olan metal kabuk üretimi için 0,3 mm kalınlığında pirinç plaka kullanılmıştır. Plakadan 13 mm çapa sahip punç yardımı ile dairesel metal parçaları kesilmiştir. Kesilen dairesel parçalar çapak temizleme işleminin ardından Şekil 3.8’de gösterilen

genel çapı 13 mm, kubbe çapı 9 mm olan metal kalıp kullanılarak tek eksenli pres yardımı ile 20 Mpa yük altında 30 sn preslenmiştir.



Şekil 3.8: Metal kapak üretiminde kullanılan pres kalıbı.

Seramik kabuk ve metal kabuk montajı için çift bileşenli yapıştırıcı (Penacol-Penloc GTI) kullanılmıştır. Metal kabuk ve seramik kabukların kenar kontağını sağlamak için ikincil bir iletken Panacol-Elecolit 325 gümüş epoksi uygulaması yapılmıştır ve yapıştırıcının kürlleme işlemi için 50°C sıcaklıktaki etüvde 1 saat bekletilmiştir. Kürlleme işleminden sonra hem metal kabuğun hem de seramik kabuğun dış yüzeyine iletken tel lehimlenerek esnek gerilmeli dönüştürücü montajı tamamlanmıştır (Şekil 3.9). Lehimleme işleminin 300°C’de yapılmasından dolayı polarizasyonda düşüş olma ihtimaline karşı montajlanan tüm seramikler 25°C’de 40 kV elektrik alan altında 10 dakika kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden 24 saat sonra LCR metre yardımıyla 1-300 kHz frekans aralığında frekansa bağlı admitans ve faz açısı ölçümleri alınmıştır. Su altı ölçümleri için cihaz poliüretan (Biresin U1305, Sika Almanyaya GmbH) ile kaplanmıştır. Su altında admitans ve faz açısı ölçümleri LCR metre yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlere ait bulgular sonuçlar bölümünde tartışılacaktır.



Şekil 3.9: a) Metal kapak b) yüzeyi elektrotlanmış seramik kapak, c) sinterlenmiş seramik kapak ve esnek gerilmeli dönüştürücü prototipin d) üstten görünümü, e) alttan görünümü, f) poliüretan kaplaması sonrası görünümü.

3.6.1. Esnek Gerilmeli Cihazın Performansı İçin Önemli Parametreler

Dönüştürücü performansının ölçüsü olarak birçok farklı dönüştürücü yanıtı kullanılmaktadır; her biri bir çıkışın frekansın bir fonksiyonu olarak bir girdiye oranıdır. Sık kullanılan FFVS ve TVR'dır.

İletim voltajı yanıtı (Transmission Voltage Response-TVR), dönüştürücünün elektrik terminallerine uygulanan ve 1 m mesafeye atıfta bulunulan 1 V sinyali için üretilen serbest alan basıncıdır. Kısaca uzak alan basıncının giriş voltajına oranıdır. Tipik olarak 1 metre mesafeden 1 μPa 'a göre dB cinsinden ifade edilmektedir. Ölçüm, akustik uzak alana yerleştirilen standart bir hidroliğin çıkış voltajını izleyerek yapılır [2],[77].

Açık devre alıcı voltaj hassasiyeti veya açık devre alıcı yanıtı, açık devre voltajının serbest alan düzlemi dalga basıncına oranıdır. Serbest alan voltaj hassasiyeti için bazen FFVS olarak adlandırılmaktadır. Tipik olarak 1 μPa 'lık bir basınç için bir voltun altındaki dB cinsinden ifade edilmektedir [2].

Deneyisel çalışma kapsamında esnek gerilmeli dönüştürücü cihazının serbest alan voltaj hassasiyeti (FFVS) ve iletim voltajı yanıtı (TVR) su altında ölçümü alınan admitans ve faz açısı verileri kullanılarak hesaplanmıştır. TVR ve FFVS sonuçları sırasıyla Eşitlik (3.15) ve Eşitlik (3.16) yardımı ile hesaplanabilmektedir [9].

$$TVR = 170,8 + 10 \log(Re\{Y\}) + DI + \eta \quad (3.15)$$

$\text{Re}\{Y\}$, ölçülen admitans değerinin gerçek kısmının, DI dB cinsinden dönüştürücünün yönlülük indeksi, η aygıtın verimi yani akustik enerjinin elektriksel güce dönüşümünü ifade etmektedir ve birimi ise dB'dir.

$$FFVS = TVR - 20 \log(|Y|) - 20 \log\left(\frac{f}{1000}\right) - 354 \quad (3.16)$$

$|Y|$ dönüştürücünün ölçülen admitans değeri, f , Hz cinsinden frekansı ifade etmektedir. FFVS'nin birimi ise dB re V/ μ Pa'dır.

4. SONUÇLAR

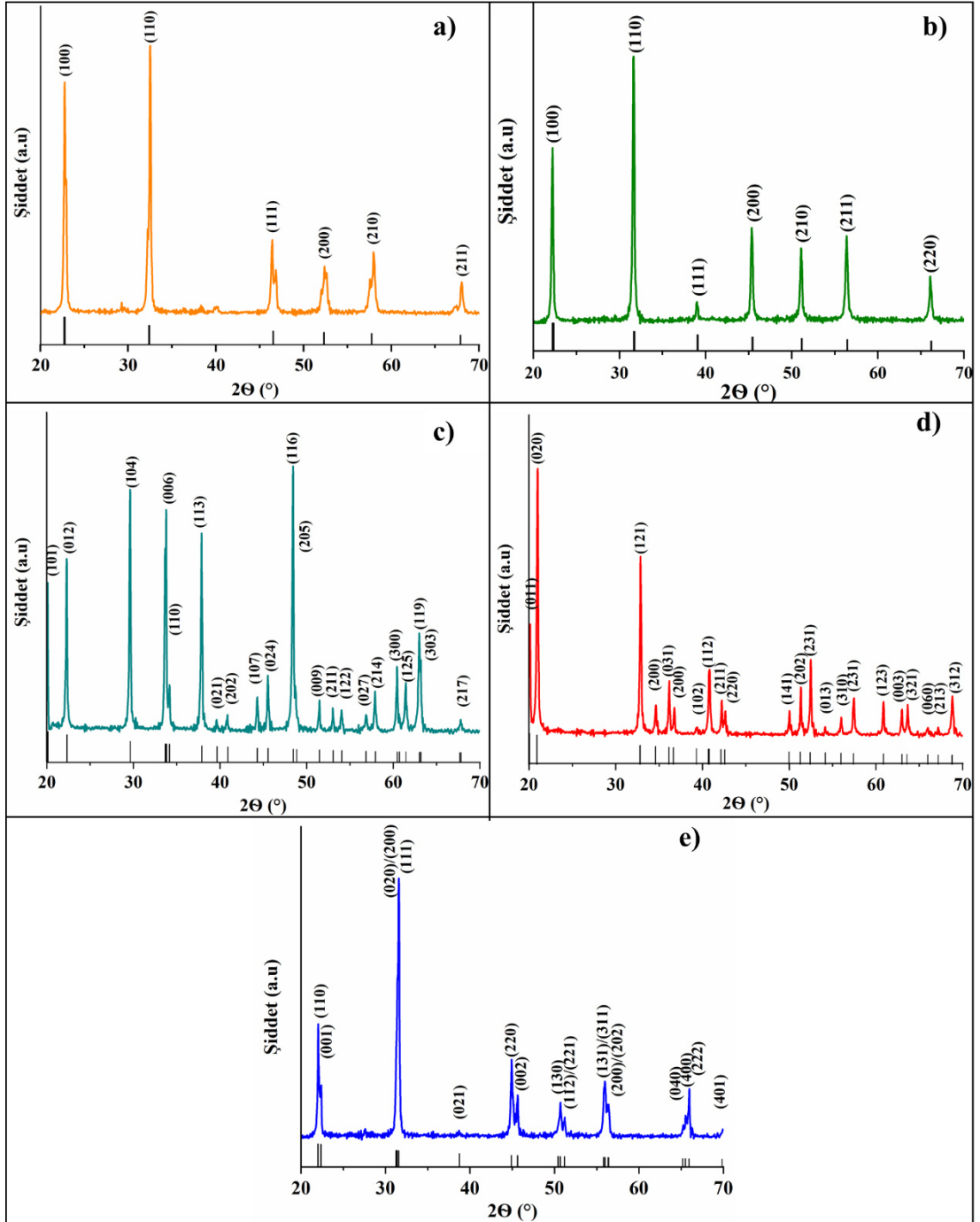
4.1. Columbite ve Oksitlerin Karışımı Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Analizi

Bu bölümde toz üretim yönteminin çok kristalli ($K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04}$) ($Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}$) O_3 seramiklerine etkisi araştırılmıştır ve bu araştırmaya dair faz, mikroyapı ve elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir. Tez çalışması kapsamında columbite yöntemi ile üretilen seramikler kısaca KC, oksitlerin karışımı (mixed oxide) yönetimi ile üretilen seramikler kısaca KM olarak adlandırılmıştır.

4.1.1. Faz ve Parçacık Boyutu Analizi

Ferro / piezoelektrik malzeme kendine özgü kristal yapısı ve faza sahiptir. Saf potasyum-sodyum niyobat [$(K_{0,5}Na_{0,5}) NbO_3$ -KNN] seramiklerinde oda sıcaklığında ortorombik ($Amm2$) bir yapı gözlenmektedir.

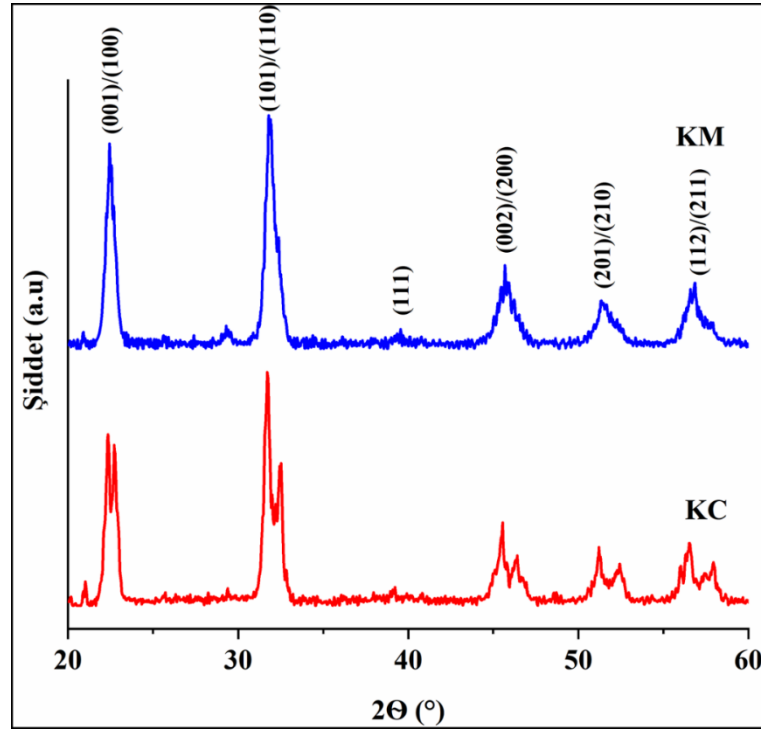
Kristal yapıyı ve faz oluşumunu doğrulamak amacıyla, kalsine edilen tüm tozlar ve sinterlenmiş seramikler XRD kullanılarak analiz edilmiştir. Columbite yönteminde üretilen $NaNbO_3$, $LiSbO_3$, $NaSbO_3$, $KNbO_3$ ve $KTaO_3$ birincil tozlarının kalsinasyon sonrası XRD desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Kalsinasyon işlemi $LiSbO_3$, $NaSbO_3$, $KNbO_3$ ve $KTaO_3$ için $850^\circ C$ ’de 4 saat süre ile yapılmıştır. Fakat $NaNbO_3$ ’ün faz oluşumu $900^\circ C$ ’de 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası gerçekleşmiştir. Şekil 4.1’de XRD desenlerinde gösterildiği gibi tüm birincil tozların ikincil faz içermedikleri ve her pikin $NaNbO_3$, $LiSbO_3$, $NaSbO_3$, $KNbO_3$ ve $KTaO_3$ tozları için sırasıyla (PDF#00-019-1221), (PDF#00-043-0128), (PDF#00-042-0223), (PDF#00-032-0822) ve (PDF#00-038-1470) numaralı ICDS pdf kartları ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.1: a) 900°C’de 4 saat süre kalsinasyon sonrası NaNbO₃ ve 850°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası b) KTaO₃, c) NaSbO₃, d) LiSbO₃ ve e) KNbO₃ birincil columbite tozlarının XRD desenleri.

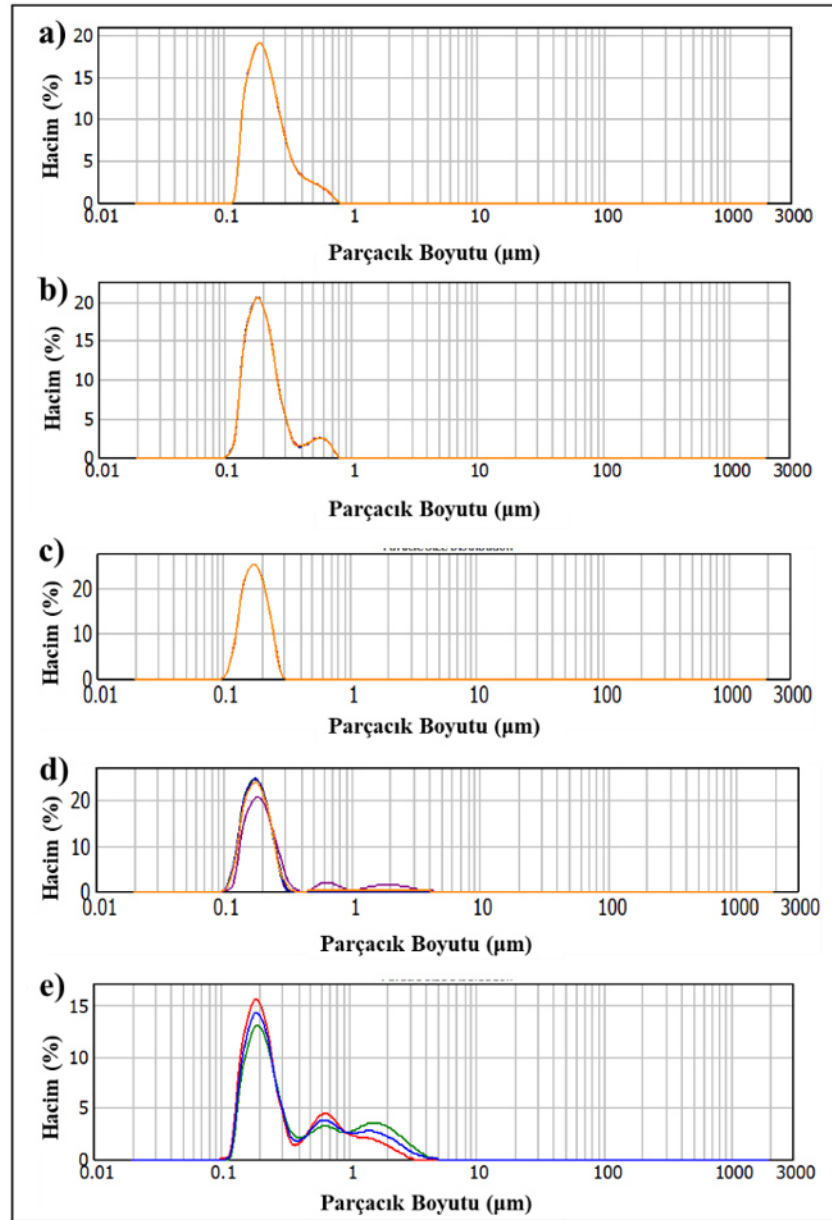
Şekil 4.2’de columbite yöntemi (KC) ile ve oksitlerin karışımı yöntemi (KM) ile üretilen tozların 850°C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD desenleri verilmiştir. Her iki toz da 850°C’de perovskit yapıda elde edilmiştir. Columbite yöntemi ile üretilen tozun XRD desenine bakıldığında (002)/(200) pik ayrışması gözlenirken oksitlerin karışımı yönteminde bu ayrışma gözlenmemektedir. KC

tozundaki pik ayrışması perovskit kristalleri üzerinde tetragonal ve ortorombik fazların bir arada var olduğunu göstermektedir. 45° civarındaki pik ayrışmaları incelendiğinde (002) pikinin daha şiddetli olması nedeni ile yapının oda sıcaklığında ortorombik olduğu görülmektedir.



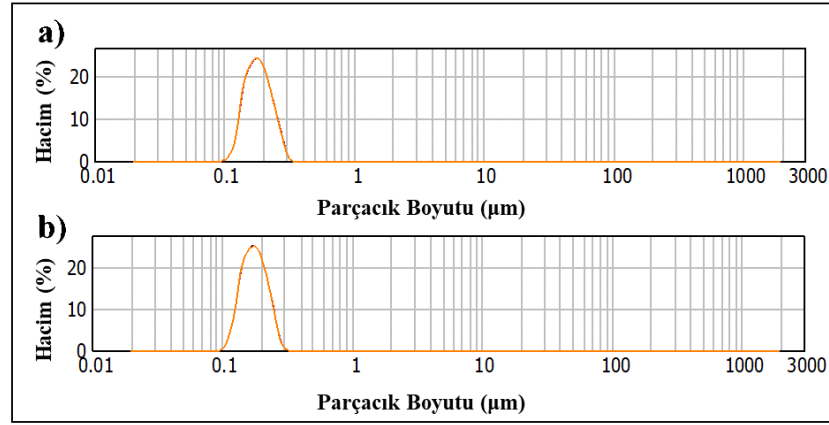
Şekil 4.2: Columbite yöntemi (KC) ile ve oksitlerin karışımı yöntemi (KM) ile üretilen tozların 850°C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD desenleri.

Parçacık boyutu dağılımı ve bileşim homojenliği, piezoelektrik özelliklerin tekrarlanabilirliğini gerçekleştirmek için üretilen tozda kontrol edilecek anahtar faktörlerdir. Şekil 4.3'te kırma işlemi sonrasında alınan LiSbO_3 , KTaO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 ve NaSbO_3 birincil tozlarının parçacık boyutu dağılımı verilmiştir. Ortalama parçacık boyutları ($d_{0,5}$) sırası ile 0,206, 0,194, 0,173, 0,174 ve 0,226 μm olarak ölçülmüştür. Parçacık boyutları incelendiğinde seramik üretimine uygun oldukları görülmüştür. Parçacığın ortalama boyutunun üretim için 1 μm 'den küçük olması gerekmektedir. LiSbO_3 , KTaO_3 , KNbO_3 birincil tozlarında homojen parçacık boyutu dağılımı gözlenirken, ölçüm esnasında ultrasonik banyonun çalıştırılmaması nedeniyle NaNbO_3 ve NaSbO_3 tozlarında topaklanma meydana geldiği görülmektedir. Ölçüm sırasında ultrasonik banyo açılmaması nedeni ile su içerisindeki tozların titreşim yardımı ile karışması sağlanamamış ve bu durum aglomerasyona neden olmuştur.



Şekil 4.3: a) LiSbO_3 , b) KTaO_3 , c) KNbO_3 , d) NaNbO_3 ve e) NaSbO_3 birincil tozlarının parçacık boyutu dağılımı.

Şekil 4.4'te oksitlerin karışımı yöntemi ve columbite yöntemi ile üretilen KNLNTS tozunun parçacık boyutu analizleri verilmiştir. Ortalama parçacık boyutları ($d_{0,5}$) sırası ile 0,179 ve 0,174 μm olarak ölçülmüştür. Bu boyut uygun olup homojen dağılım Şekil 4.4'te her iki yöntemde de görülmektedir.

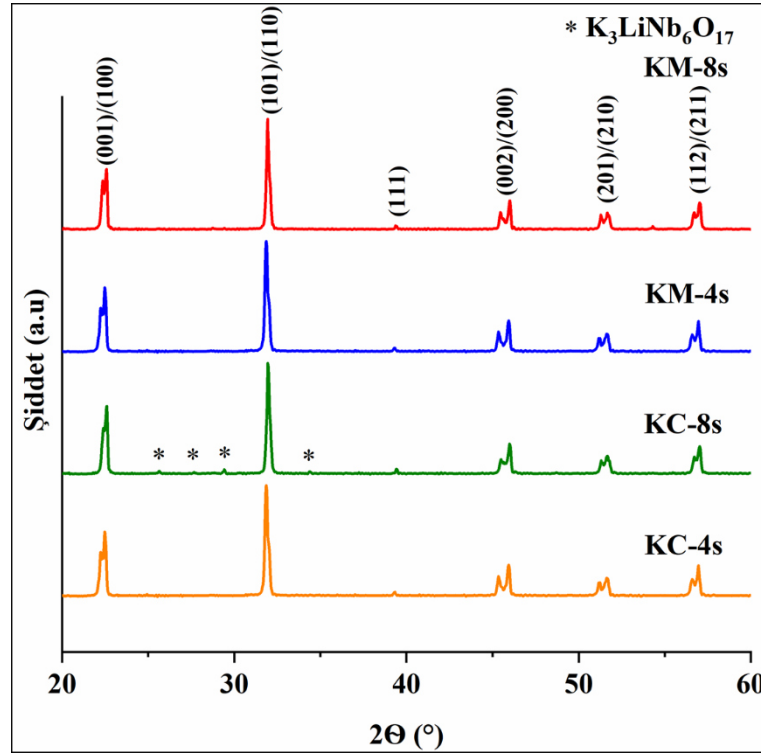


Şekil 4.4: a) Oksitlerin karışımı yöntemi ve b) columbite yöntemi ile üretilen KNLNTS tozunun parçacık boyutu analizi.

Şekil 4.5'te 1100°C'de columbite yöntemi ve oksitlerin karışımı yöntemi kullanılarak ile 4 saat ve 8 saat sinterleme sonucu üretilen seramiklerin 2θ değeri 20-60° arasında XRD desenleri verilmiştir. Columbite yönteminde 8 saat sinterlenen seramikte tetragonal tungsten-bronz (TTB) yapısına sahip $K_3LiNb_6O_{17}$ (PDF#00-036-0533) ikincil fazı olduğu görülmüştür. KNN ve $LiSbO_3$ ikisi de oktahedral yapı birimine sahip olmalarına rağmen yapıları birbirinden farklıdır. KNN Amm2 uzay grubunda perovskit yapıya sahiptir. $LiSbO_3$ R3c uzay grubuna sahip korundum yapısından türetilmiş düzenli faz veya çarpıtılmış perovskit olarak tanımlanan lityum niyobat yapısına sahiptir. Li^+ (0,92 Å), perovskit yapıda Na^+ (1,39 Å) ve K^+ (1,64 Å) iyonlarının yerine (A konumu) yerleşirken Sb^{5+} (0,60 Å), Nb^{5+} (0,69 Å) iyonunun yerine (B konumu) yerleşmektedir. $K_3LiNb_6O_{17}$ ikincil fazının oluşumu Li ve Ta ile modifiye edilmiş (K, Na) NbO_3 piezoseramiklerinde sinterleme boyunca alkali elementlerin (K ve Na) uçuculuğu ve ayrışması ile stokiyostride meydana gelen değişim nedeniyle olduğu belirtilmektedir [6],[92]. Bu nedenle columbite yönteminde TTB faz oluşumunun sinterleme süresinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir.

Oksitlerin karışımı yönteminde 4 saat ve 8 saat sinterleme süresi ile ve columbite yönteminde 4 saat sinterleme süresi ile üretilen seramiklerin saf ikincil faz içermeyen perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir. Bölüm 2.2.2'de belirtildiği gibi katkısız (K,Na) NbO_3 seramikleri oda sıcaklığında ortorombik yapıdadır. XRD grafiğinde 45° civarında (200)/(002) pik ayrışması gözlenmektedir. Yapının tetragonal veya ortorombik olması KNN bazlı piezoelektrik seramiklerde hassas bir şekilde, (002) ve (200) piklerinin yoğunluk oranı değerlendirilerek ölçülebilir. Ortorombik faz için, oran

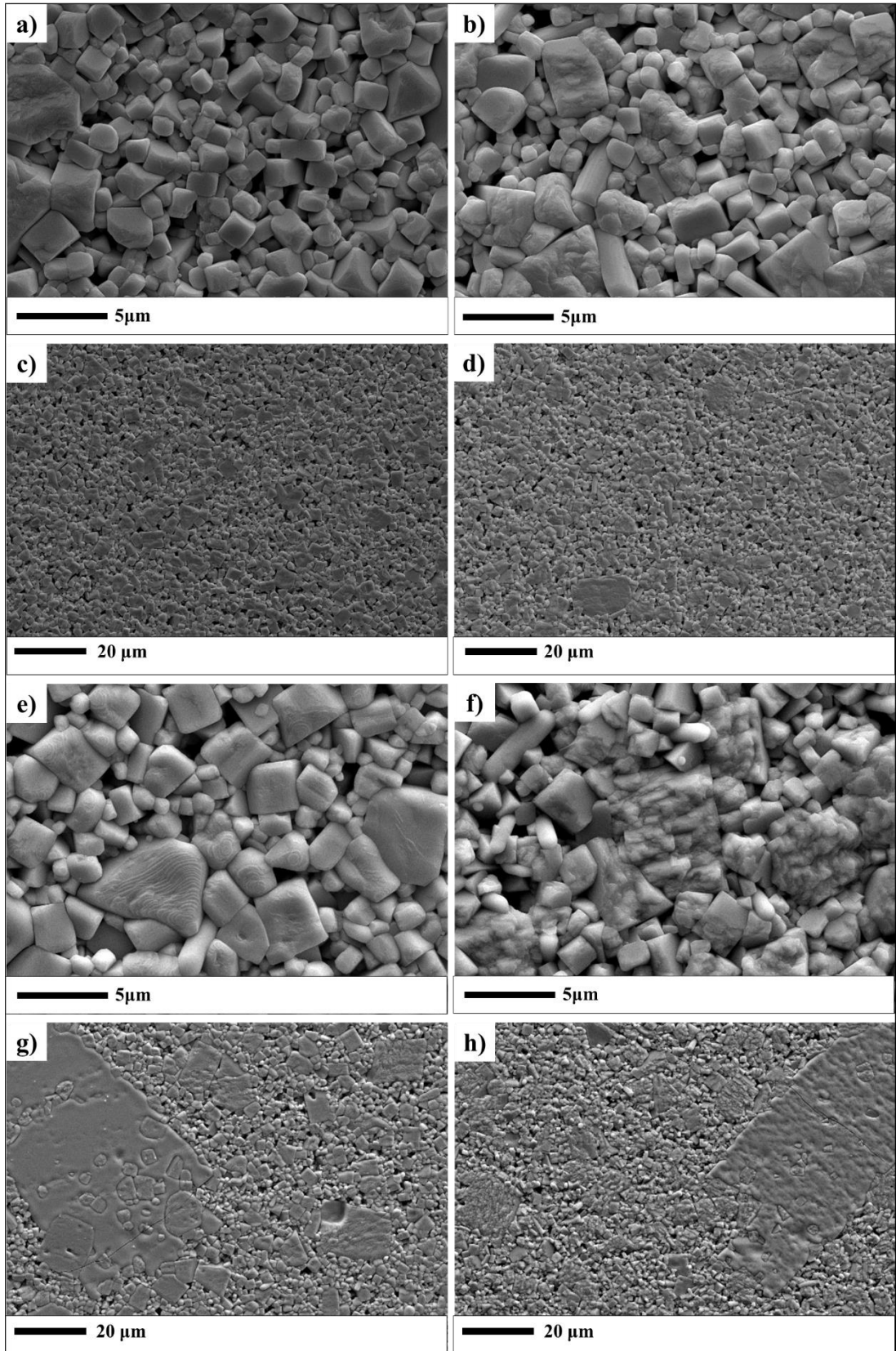
(I_{002}/I_{200}) yaklaşık 2:1 iken, tetragonal faz için 1:2'ye yükselmektedir [93]. Pik ayrışmaları incelendiğinde tüm seramiklerin oda sıcaklığında tetragonalce zengin yapıda olduğu görülmektedir. Sinterleme süresi arttıkça her iki üretim yöntemi için de tetragonal yapı daha baskın hale gelmektedir.



Şekil 4.5: Columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi ile 1100°C sıcaklıkta 4 saat ve 8 saat sinterleme sonucu üretilen KNLNTS seramiklerin XRD desenleri.

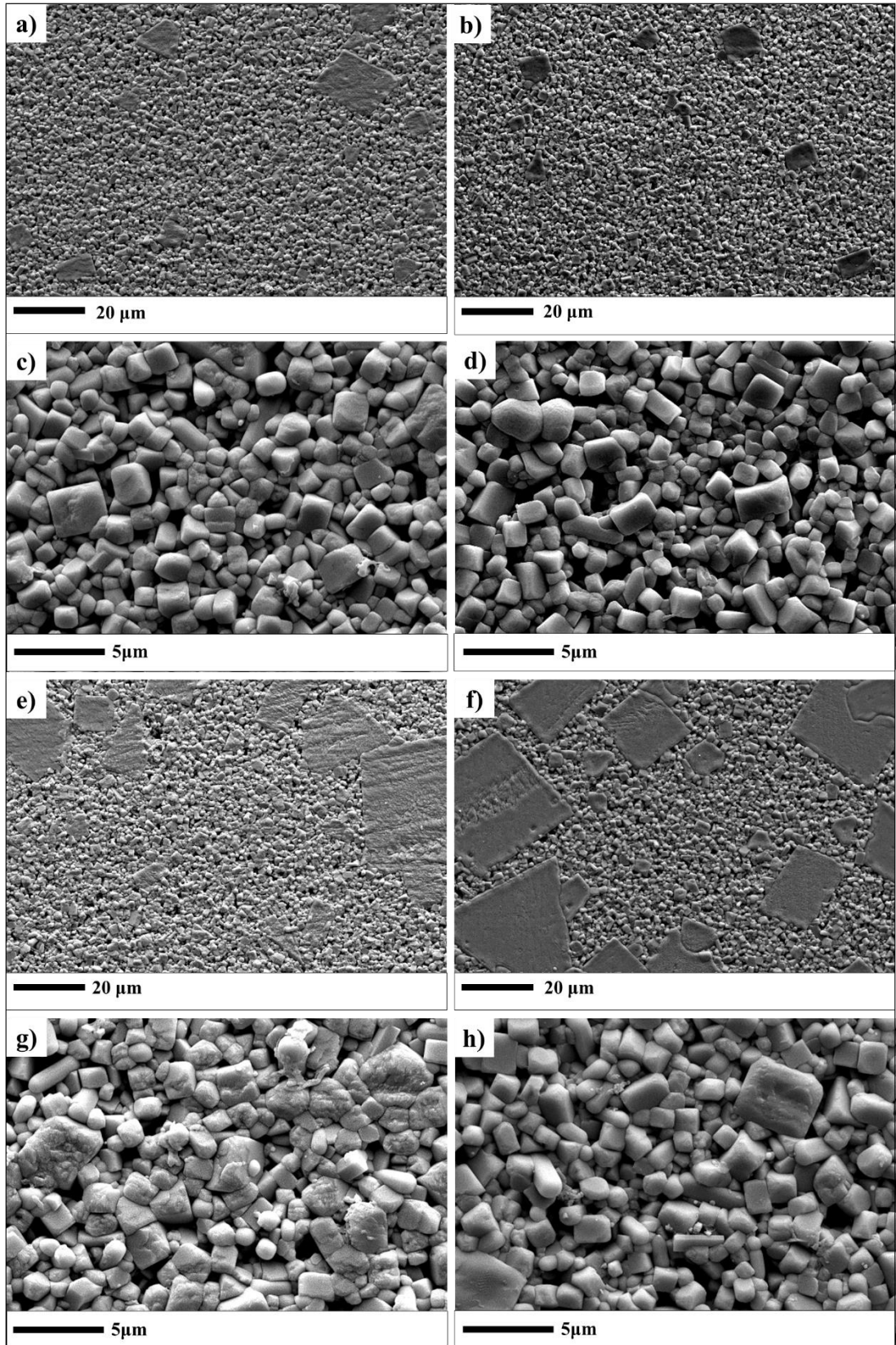
4.1.2. Mikroyapı Analizi

Üretilen seramiklerin mikro yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.6'da oksitlerin karışımı yöntemi ile 1100°C'de 4 saat 8 saat sinterlenen seramiklerin kesitlerine ve yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilerek sinterleme süresinin mikro yapı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki sinterleme süresinde de seramikler benzer boşluk dağılımına sahiptir. 4 saat sinterleme süresinde taneler daha belirgin şekle sahiptir. Yumuşak köşeli, karesel ve çubuksu (rod like) yapıdadırlar. Fakat Şekil 4.6'da verilen 8 saat sinterlenmiş seramiğin SEM görüntüleri incelendiğinde tane sınırlarının belirsizleştiğini, tanelerin aşırı büyüme göstererek yüzeylerinin tabakasal bir görünüme sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.6: 1100°C’de atmosferik koşullarda sinterlenen oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen KNLNTS seramiklerinin a) kesit (4 saat), b) yüzey (4 saat), c) kesit (4 saat), d) yüzey (4 saat), e) kesit (8 saat), f) yüzey (8 saat), g) kesit (8 saat) ve h) yüzey (8 saat) SEM görüntüleri.

Şekil 4.7’de 1100°C’de atmosferik koşullarda 4 saat ve 8 saat sinterlenen columbite yöntemi ile üretilen seramiklerin karşılaştırmalı kesit ve yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 4 saat sinterleme süresinde homojen karesel tane boyutu dağılımı ve az sayıda büyük taneler gözlenmektedir. Ancak sinterleme süresi arttıkça 20 µm’den büyük anormal tane büyümleri gözlenmiştir. Sinterleme süresindeki artış alkali elementlerinin buharlaşmasındaki artışa ve böylece sıvı faz meydana getirerek anormal tane büyümlerinin meydana gelmesine neden olmuştur. Sinterleme süresi attıkça daha belirgin gözeneklerin olduğu kesit görüntüleri incelendiğinde görülmektedir. Gözenek miktarındaki artışın nedeni yine artan süre ile alkali elementlerin buharlaşmasıdır.

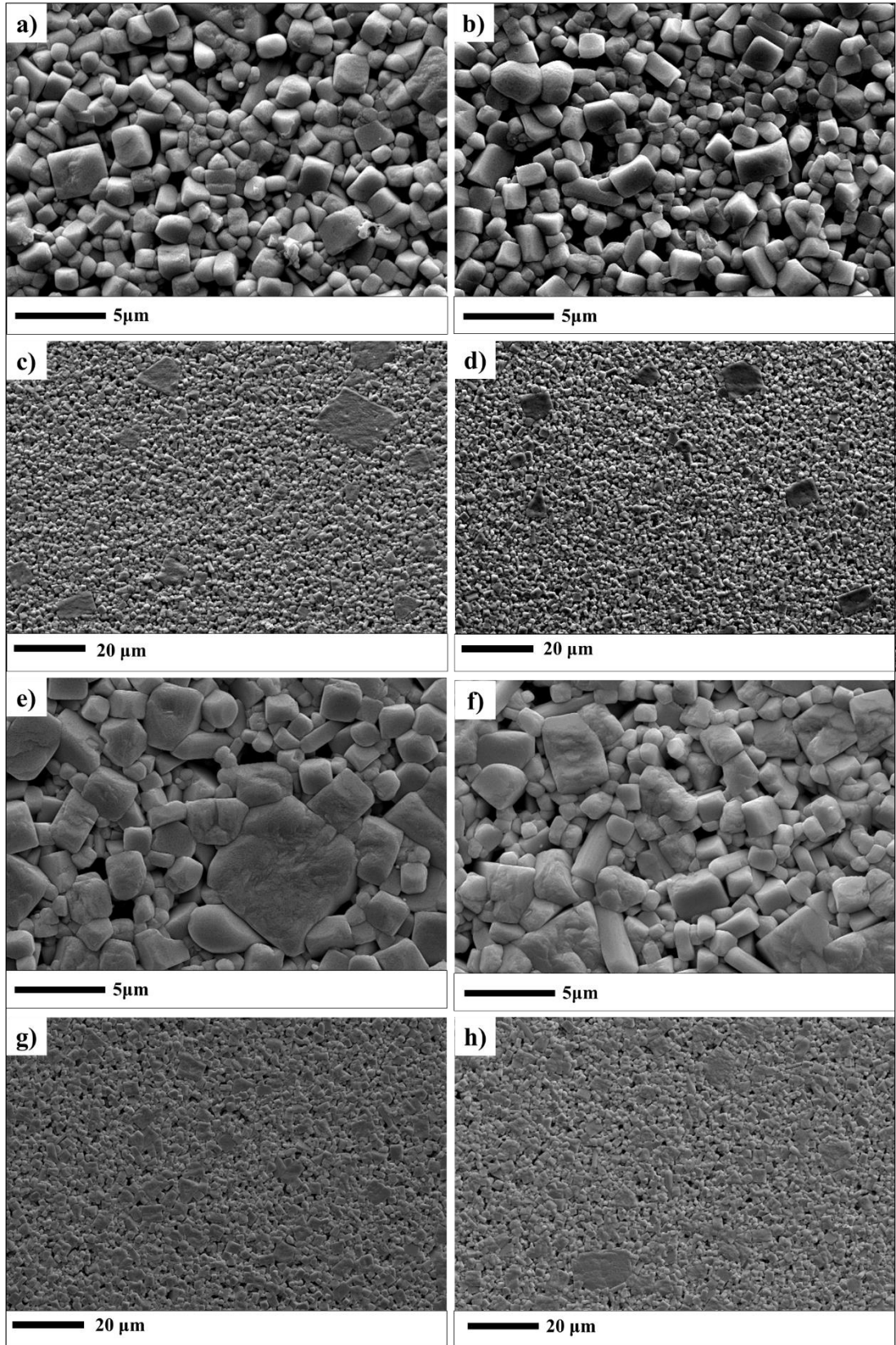


Şekil 4.7: 1100°C’de atmosferik koşullarda sinterlenen columbite yöntemi ile üretilen KNLNTS seramiklerinin a) kesit (4 saat), b) yüzey (4 saat), c) kesit (4 saat), d) yüzey (4 saat), e) kesit (8 saat), f) yüzey (8 saat), g) kesit (8 saat) ve h) yüzey (8 saat) SEM görüntüleri.

Şekil 4.8’de 1100°C’de atmosferik koşullarda 4 saat sinterleme ile columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi kullanılarak üretilen KNLNTS seramiklerinin karşılaştırmalı kesit ve yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Columbite yönteminde genellikle kare şeklinde taneler gözlenirken oksitlerin karışımı yönteminde karesel taneler ile birlikte çubuksu tanelerin de olduğu gözlenmiştir. Columbite yöntemi ile üretilen seramikler daha homojen bir tane boyutu dağılımına ve daha küçük boyutta tanelere sahiptir. Bununla birlikte oksitlerin karışımı yönteminde daha iri boyutta taneler gözlenmiştir. Columbite yöntemi çok fazla bileşen içeren katı eriyiklerde (iki veya daha fazla) stokiometriyi korumak ve homojenliği sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Oksitlerin karışımı yöntemi ile Tablo 3.1’de verilen hammaddeler direkt karıştırılarak sadece bir defa kırma işlemine tabi tutulmuştur. Fakat columbite yönteminde birincil tozlara ayrı ayrı kırma işlemi uygulanıp birincil tozlar karıştırıldıktan sonra yine ikinci bir kırma yapılmıştır. Bu nedenle columbite yönteminde daha homojen bir tane büyümesi gözlenmektedir.

4 saat 1100°C’de sinterlenen seramiklerin göreceli yoğunlukları KM ve KC seramikleri için sırası ile %97 ve %99 olarak ölçülmüştür. Fakat SEM görüntüleri incelendiğinde boşluk boyutu ve dağılımı her iki yöntem için benzerlik göstermektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere Archimedes metodu yoğunluk hakkında kesin bilgiler vermemektedir ve yalnızca seramikteki açık gözenekler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

Verilen mikroyapı görüntülerinden yola çıkılarak üretim yönteminin tane morfolojisini etkilediği görülmektedir. Mikroyapıdaki bu değişimin malzemenin elektriksel özelliklerini önemli derecede etkilediği bir sonraki bölümde verilen elektriksel ölçüm sonuçlarında yorumlanmıştır.



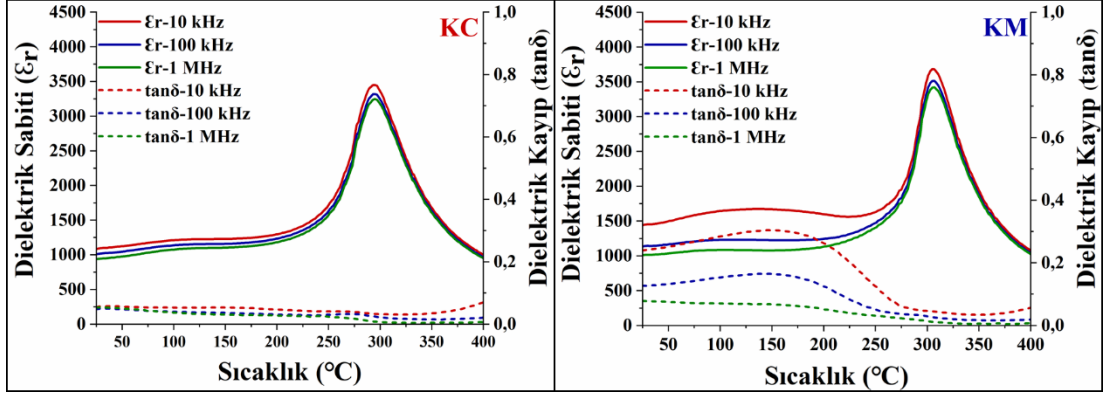
Şekil 4.8: 1100°C’de atmosferik koşullarda 4 saat sinterlenen columbite yöntemi ile hazırlanan KNLNTS seramiklerinin a) kesit, b) yüzey, c) kesit, d) yüzey ve oksitlerin karışımı yöntemi ile hazırlanan KNLNTS seramiklerinin e) kesit, f) yüzey, g) kesit, h) yüzey SEM görüntüleri.

4.1.3. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde üretilen ($K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04}$) ($Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}$) O_3 (KNLNTS) seramiklerinin elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir. Sırasıyla sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçümü, polarizasyon elektrik alan (P-E) ve elektrik alana bağlı gerinim ölçümü (S-E) sonuçları farklı üretim yöntemleri için incelenmiştir.

Şekil 4.9’da KC ve KM seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçümleri görülmektedir. KC ve KM seramikleri için sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıpları 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekanslarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığı-400°C aralığında kutuplanmamış örnekler ile ölçülmüştür. Dielektrik sabiti eğrilerinde, ferroelektrik-paraelektrik faz geçişini ifade eden net bir pik olduğu görülmektedir. (K, Na) NbO_3 seramiklerinde genellikle yaklaşık 200°C’de ortorombik-tetragonal faz geçişini (T_{O-T}) ve yaklaşık 420°C’de ferroelektrik-paraelektrik faz geçişini (Curie sıcaklığı- T_C , tetragonal yapıdan kübik yapıya geçiş karşılık gelen sıcaklık) ifade eden iki faz geçiş sıcaklığı görülmektedir. Bu çalışmada her iki üretim yöntemine ait grafikte de dielektrik sabiti eğrilerinin yalnızca ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçişini ifade eden (Curie sıcaklığı- T_C) keskin bir pike sahip oldukları gözlenmiştir. KC ve KM seramikleri için T_C sıcaklığı sırasıyla 295°C ve 307°C olarak ölçülmüştür. Üretim yönteminin Curie sıcaklığı üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı görülmektedir. Ancak KM seramiğinin dielektrik sabiti, Curie sıcaklığı bölgesinde daha keskin bir artış göstermektedir ve ayrıca KM seramiği KC seramiğine göre T_C ’de daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Her iki üretim yöntemine ait seramiklerde birinci dereceden faz geçişini gözlenmektedir.

KNN seramiklerinde B konumu katkısı olan Sb^{5+} ve Ta^{5+} iyonları T_{O-T} sıcaklığının oda sıcaklığının altına kaymasını sağlamaktadır [94]. Dielektrik sabiti grafiğinde T_C sıcaklığını ifade eden pik dışında T_{O-T} geçişini ifade eden başka bir pik bulunmamaktadır. Buradan da anlaşıldığı üzere T_{O-T} sıcaklığı columbite ve oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen seramiklerin her ikisinde de oda sıcaklığının altına kaymıştır. Ayrıca bu sonuçları Şekil 4.5’te verilen XRD faz analizi sonuçları da desteklemektedir.



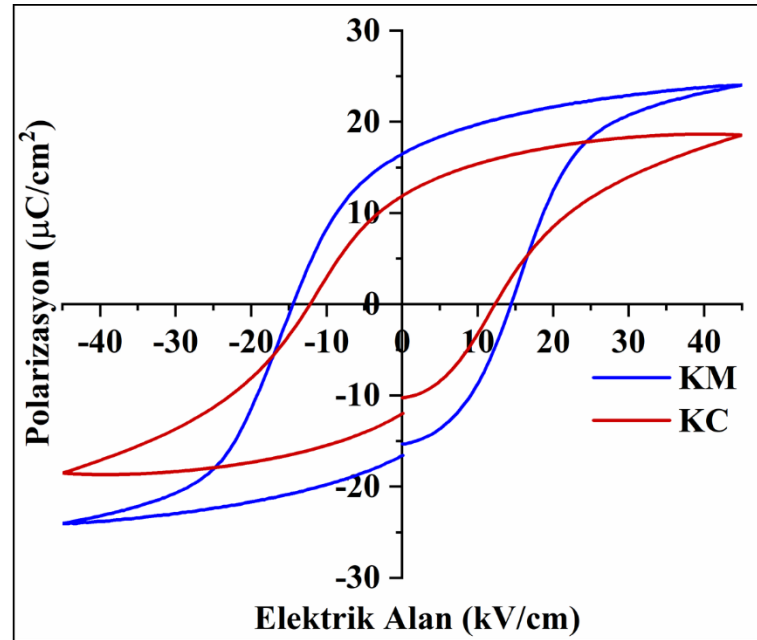
Şekil 4.9: 1100°C’de 4 saat sinterlenen KC ve KM seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının karşılaştırmalı grafikleri.

Oda sıcaklığında, 100 kHz frekansta KC ve KM seramikleri için dielektrik sabiti değerleri sırasıyla $\epsilon_{rKC}=1010$ ve $\epsilon_{rKM}=1135$, dielektrik kayıp değerleri ise sırasıyla $\tan \delta_{KC}=0,04$ ve $\tan \delta_{KM}=0,12$ olarak ölçülmüştür. Oksitlerin karışımı yönteminde daha yüksek dielektrik sabiti edilmesine rağmen dielektrik kayıp değeri columbite yöntemi ile üretilen seramikten 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Oksitlerin karışımı yöntemi için sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ölçümünün sağlıklı bir numuneden yeniden ölçülmesi gerekmektedir.

Şekil 4.10’da columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C’de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen KNLNTS seramiklerinin histerezis eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Genellikle kalıntı polarizasyon (P_r), zorlayıcı elektrik alan (E_c) içeren bir histerezis eğrisinin varlığı malzemenin ferroelektrik özelliğe sahip olduğunun bir kanıtıdır. Her iki üretim yöntemi ile üretilen seramikler doygunluğa ulaşmış ferroelektrik karakterde histerezis eğrisi sergilemektedirler. Kalıntı polarizasyon (P_r), maksimum polarizasyon (P_{mak}) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c), KC seramiği için sırası ile $11,8 \mu C/cm^2$, $18,5 \mu C/cm^2$, $12 kV/cm$ ve KM seramiği için sırası ile $16,6 \mu C/cm^2$, $24 \mu C/cm^2$, $14 kV/cm$ olarak ölçülmüştür. KM örneği daha yüksek kalıntı polarizasyon değerine sahiptir. Yüksek kalıntı polarizasyon değeri aşağıda Eşitlik (4.1)’de verilen piezoelektrik yük sabiti ve göreceli geçirgenlik ile ilişkilendirilmektedir [95]:

$$P_i \sim \frac{d_{ij}}{(K \times \epsilon_0 \times 2Q_{ij})} \quad (4.1)$$

Eşitlikte P_i kalıntı polarizasyonu, d_{ij} piezoelektrik yük sabitini, K dielektrik sabitini, ϵ_0 göreceli geçirgenliği ve Q_{ij} elektriksel boyut değişimi katsayısını (electrostriction coefficient) ifade etmektedir. KM ve KC seramiklerinin elektriksel boyut değişimi katsayısındaki (Q_{ij}) ihmal edilebilir değişiklikler göz önüne alındığında, kalıntı polarizasyon esas olarak dielektrik sabitine ve piezoelektrik yük katsayısına bağlı olacaktır. KM seramiği daha yüksek dielektrik sabitine $\epsilon_r=1135$ sahiptir. Seramiklerin piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) kutuplama sırasında kolay bozunma meydana geldiği için polarizasyon-elektrik alan ölçümü sonrasında ölçülmüştür. Kutuplamada oluşan problemin mikroyapıda gözeneklilikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda oluşan bu gözenekler mekanik özellikleri düşürmesinin yanında dielektrik bozulma (breakdown) voltajının da düşmesine neden olmaktadır. Berlincourt metodu ile ölçülen d_{33} değerleri 4 saat süre ile sinterlenen KC ve KM seramikleri için sırasıyla 128 pC/N ve 230 pC/N'dur. KM seramiğinde daha yüksek d_{33} değeri gözlenmiştir. KM seramiğinin dielektrik sabitinin KC seramiğinden yüksek olmasına rağmen d_{33} değerleri arasında daha yüksek bir fark olması KM seramiğinde neden daha yüksek kalıntı polarizasyon meydana geldiğini açıklamaktadır.



Şekil 4.10: Columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C'de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen seramiklerinin P-E eğrileri.

Oksitlerin karışımı ile üretilen seramik daha yüksek zorlayıcı elektrik alana sahiptir. Literatürde zorlayıcı elektrik alanın değişimi domain boyutu ile ilişkilendirilmektedir. Domain boyutu arttıkça zorlayıcı elektrik alan artmaktadır [96]. Aynı zamanda domain boyutundaki artış tane boyutundaki artış ile orantılıdır [97].

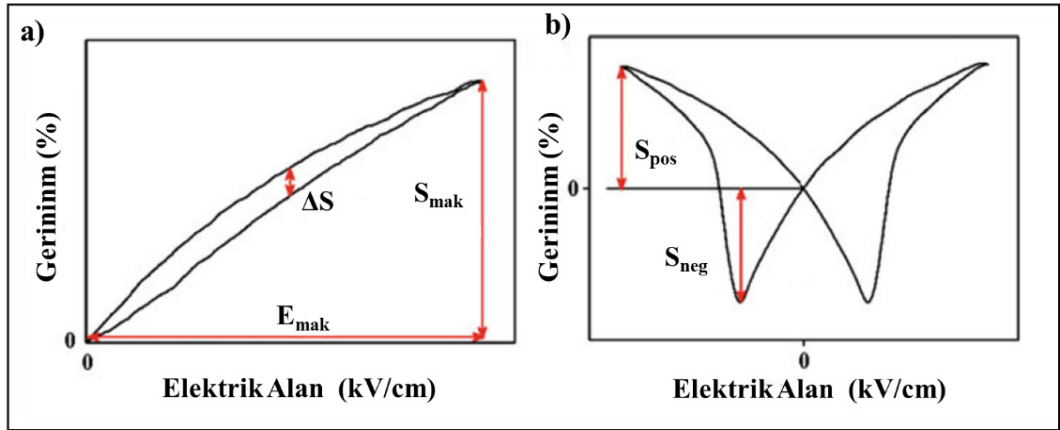
Şekil 4.8'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi KM seramikleri KC seramiklerinden daha büyük tane boyutuna sahiptir. Bu durum KM seramiklerinin neden daha yüksek zorlayıcı elektrik alana sahip olduğunu açıklamaktadır.

Gerinim özelliği, aynı zamanda ters piezoelektrik etki olarak da adlandırılan uygulanan elektrik alan altında ferro/piezoelektrik malzemelerde yer değiştirmeyi (displacement) ifade etmektedir. Bu nedenle, ferro/piezoelektrik malzemenin dış elektrik alan etkisi altında yer değiştirmesini ölçerek S-E eğrileri olarak adlandırılan gerinme özellikleri elde edilebilir.

Şekil 4.11.a)'da unipolar S-E eğrisini gösterilmiştir ve d_{33}^* değeri bu grafikten elde edilen verilerle aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

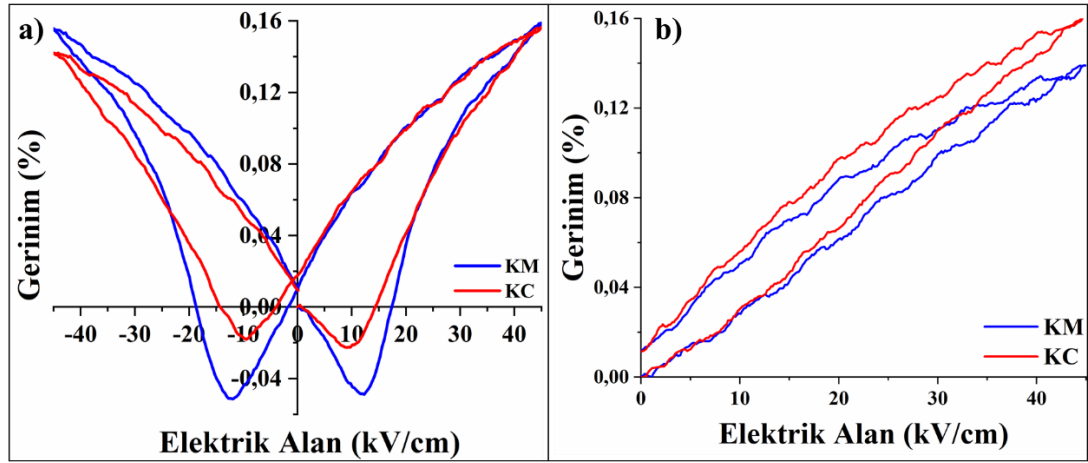
$$d_{33}^* = S_{\text{mak}} / E_{\text{mak}} \quad (4.2)$$

d_{33}^* , S_{mak} ve E_{mak} sırasıyla ters piezoelektrik katsayısı (converse piezoelectric coefficient), maksimum gerinim değeri ve maksimum elektrik alanıdır. Tüm seramiklerin yüksek elektrik alan d_{33}^* değeri, 45 kV/cm ve düşük elektrik alan d_{33}^* değeri, 15 kV/cm elektrik alan altındaki gerinim eğrilerindeki veriler kullanılarak Eşitlik (4.2) yardımı ile hesaplanmıştır. Normal ferroelektriklerin tipik bipolar S-E eğrisi Şekil 4.11.b)'de gösterilmiştir ve eğri bir “kelebek” benzeri bir görünüme sahiptir. S_{pos} pozitif gerinmeyi, S_{neg} negatif gerinmeyi ifade etmektedir. Pratik uygulamalar için temel olarak yüksek S_{mak} değeri istenmektedir [30].



Şekil 4.11: Ferroelektrik malzemelerin a) unipolar ve b) bipolar S-E eğrilerinin şematik gösterimi.

Columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C’de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen KNLNTS seramiklerinin bipolar ve unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri Şekil 4.12’de karşılaştırılmıştır. Bipolar gerinim değerleri KC ve KM seramiklerinin her ikisi için de %0,15 olarak ölçülmüştür. KM seramiği daha yüksek ΔS ’e sahiptir. Bipolar gerinim grafiğinde ΔS ’in artması ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerin iyileştiğini göstermektedir. KC seramiğinde negatif gerininin düştüğü görülmektedir. S_{neg} ’in büyüklüğü 180° olmayan ferroelektrik domainlerin anahtarlanmasına bağlı olduğu raporlanmıştır. Yani 180° olmayan domainlerin anahtarlanmasının ne kadar fazla ise S_{neg} değerinde o kadar artış olacağı kabul edilmektedir [98]. Şekil 4.12.b)’de unipolar gerinim eğrileri incelendiğinde gerinim değerleri KC ve KM numuneleri için sırasıyla %0,16 ve %0,14 olarak ölçülmüştür. Unipolar gerinim eğrilerinden elde edilen datalar ile Eşitlik (4.2) kullanılarak KM ve KC seramiklerinin yüksek alan d_{33}^* değerleri hesaplanmıştır. Düşük alan d_{33}^* değerleri 15kV elektrik alan altında ölçülen gerinim-elektrik alan grafiğinden hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Columbite yöntemi (KC) ve oksitlerin karışımı (KM) yöntemi ile 1100°C’de 4 saat sinterleme koşulunda üretilen KNLNTS seramiklerinin karşılaştırmalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.

Tablo 4.1’de 1100°C’de 4 saat ve 8 saat sinterlenen columbite ve oksitlerin karışımı yöntemleri ile üretilen seramiklerinin tüm elektriksel özellikleri bir arada verilmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde columbite yönteminde de sinterleme süresi arttıkça P_{mak} ve E_C artmış fakat P_r düşmüştür. Oksitlerin karışımı yönteminde ise sinterleme süresi arttıkça P_{mak} , E_C ve P_r değerlerinin hepsi düşmüştür. Gerinme değerleri genel olarak tüm seramiklerde birbirlerine yakın değerde ölçülmüştür.

Piezoelektrik yük katsayısı columbite yönteminde sinterleme süresi ile artış gösterirken, oksitlerin karışımı yönteminde düşüş göstermiştir. Dielektrik sabiti değeri en yüksek $\epsilon_r=1135$ olarak oksitlerin karışımı yönteminde 4 saat sinterleme ile elde edilmiştir. Fakat daha yüksek dielektrik kayba sahiptir.

Verilen sonuçlara göre oksitlerin karışımı yönteminin columbite yöntemine göre daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Çünkü columbite yönteminde ilave üretim aşamaları içermesi nedeni ile nihai ürünün üretilmesi oksitlerin karışımı yöntemine göre daha uzun sürmektedir ve daha karmaşık bir yöntemdir. Ayrıca columbite yöntemi ile üretilen seramikler daha düşük elektriksel özellikler sergilemektedirler. İrdelenen tüm sonuçlara göre en iyi özelliklere sahip seramiğin oksitlerin karışımı yöntemiyle 4 saat sinterleme süresine sahip seramik olduğuna karar verilmiştir ve cihaz üretimi için bu yöntem ile üretilen KNLNTS tozuna CuO katkısı yapılarak 1100°C’de 4 saat sinterleme işlemi ile seramik üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: 1100°C’de 4 saat ve 8 saat sinterlenen columbite ve oksitlerin karışımı yöntemleri ile üretilen KNLNTS seramiklerinin elektriksel özellikleri.

Üretim Yöntemi	Columbite	Columbite	Oksitlerin Karışımı	Oksitlerin Karışımı
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1100	1100	1100	1100
Sinterleme Süresi (sa)	4	8	4	8
P_{mak} (mC/cm ²)	18,5	19,6	24	20,8
P_r (mC/cm ²)	11,8	12	16,6	14
E_c (kV/cm)	12	13	14	13
Bipolar Gerinim (%)	0,15	0,11	0,15	0,15
Unipolar Gerinim (%)	0,16	0,15	0,14	0,15
d_{33} (pC/N)	128	135	230	175
d_{33}^* (pm/V- Yüksek Elektrik Alan)	359	336	327	347
d_{33}^* (pm/V- Düşük Elektrik Alan)	208	214	268	434
T_c (°C) @100 kHz	295	297	307	305
ϵ_r @100 kHz- 25°C	1010	1130	1135	1134
$\tan \delta$ @100 kHz- 25°C	0,04	0,04	0,12	0,05

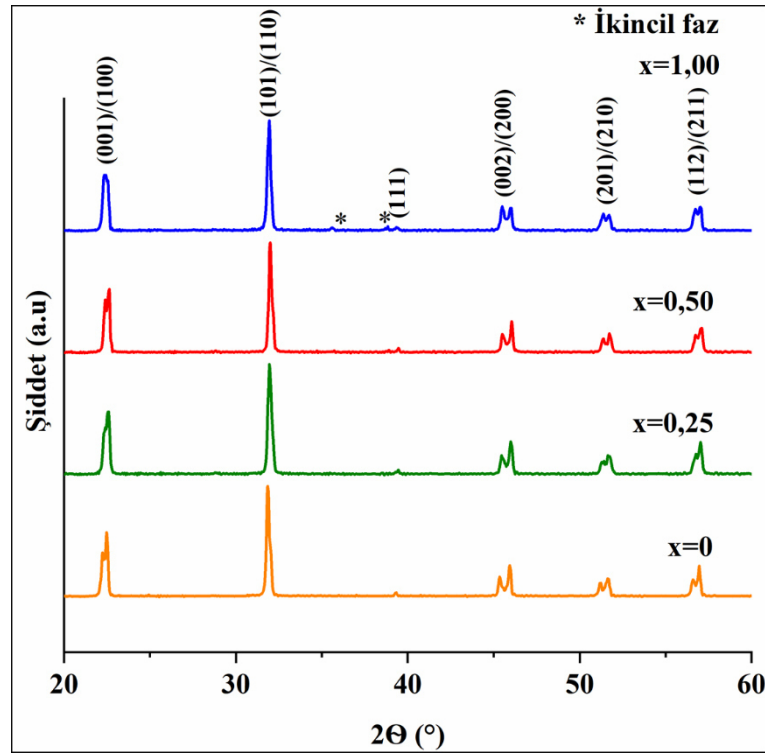
4.2. Bakır Oksit (CuO) Katkılı Seramiklerin Analizi

Tez çalışmasının bu bölümünde KNLNTS + CuO seramikleri, $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3 + \%x$ mol CuO formülüne göre yoğunluğu arttırmak için sinterleme yardımcısı olarak $x=0,25$, $x=0,50$, $x=1,00$ oranlarında CuO katkılanarak oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilmiştir. CuO tane sınırlarında sıvı faz oluşturarak seramiğin yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda saf KNN'e yapılan CuO katkısının optimum oranının %1 mol olduğuna karar verilmiştir [7],[47],[68]. Yapılan çalışmalar referans alınarak CuO oranı %1 mol ve altındaki oranlarda seçilmiştir. Seramikler 1100°C sıcaklıkta 4 saat sinterlenmiştir. Katkılı ve katkısız seramikler kıyaslanarak, CuO katkısının faz yapısına, mikroyapıya ve elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir.

4.2.1. Faz Analizi

Oksitlerin karışımı yöntemi ile 1100°C sıcaklıkta 4 saat sinterleme sonucu üretilen katkısız ve CuO katkı seramiklerin XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir. $x=0$, $x=0,25$ ve $x=0,50$ bileşimlerinde herhangi ikincil faz oluşmadan %100 perovskit yapıda üretilmiştir. Buradan anlaşılabileceği üzere CuO, KNLNTS örgüsüne tamamen difüzyonu sonucu homojen bir katı çözeltisi oluşturmuştur. Ancak CuO katkı maddesi içeriği %1,00 mol olduğunda XRD grafiğinde CuO'nun ikincil faza sebep olduğu görülmektedir. Buna benzer bir durum Park ve ark.'nın CuO katkı KNN-KCT seramikleri ile ilgili yaptıkları çalışmada gözlenmiştir [50]. 45° civarındaki pik ayrışmaları incelendiğinde katkısız KNLNTS seramikleri oda sıcaklığında tetragonal yapıya sahipken artan CuO içeriği ile (002) pikinin daha fazla şiddetlendiği, $x=1,00$ mol CuO oranı için faz yapısının oda sıcaklığında ortorombik simetriye daha yakın olduğu görülmüştür. Aynı durum Shen ve ark.'nın yaptığı çalışmada görülmüştür. CuO oranının artışının yapıda böyle bir değişim meydana getirebileceğini raporlamışlardır [99]. İyonik yarıçap koordinasyon numarasına göre değişiklik göstermektedir. İdeal perovskit yapıda A-konumundaki iyonların koordinasyon sayısı 12, B-konumundaki iyonların koordinasyon sayısı ise 6'dır. Koordinasyon sayısı 6 olduğunda Cu^{2+} iyonunun iyonik yarı çapı 0,73 Å, koordinasyon sayısı 12 olduğunda Cu^{2+} iyonunun iyonik yarı çapı 0,87 Å'dur [100], [101]. Böylece Cu^{2+} iyonunun iyonik

yarıçapı A-konumu iyonlarından (K: 1,52 Å, Na: 1,16 Å, Li: 0,90 Å) daha küçüktür ve B-konumu iyonlarından (Nb: 0,64 Å, Ta: 0,64 Å, Sb: 0,60 Å) ise daha büyüktür. CuO katkısı perovskit yapıda yerleştiği konuma göre latiste distorsiyon meydana getirmektedir. Cu^{2+} iyonu A-konumuna yerleştiğinde latiste büzüşme, B-konumuna yerleştiğinde ise latiste genişleme meydana gelmektedir [102],[103]. Sheng ve ark. KNN-LTS-xCu sistemi için, kafes hacim değişiminin Cu^{2+} ikamesinin neden olduğu faz dönüşümleri ile ilişkili olabileceğini raporlamışlardır [102]. Buradan yola çıkarak artan CuO'in latiste distorsiyon oluşturarak faz değişimine yol açtığı düşünülmektedir.



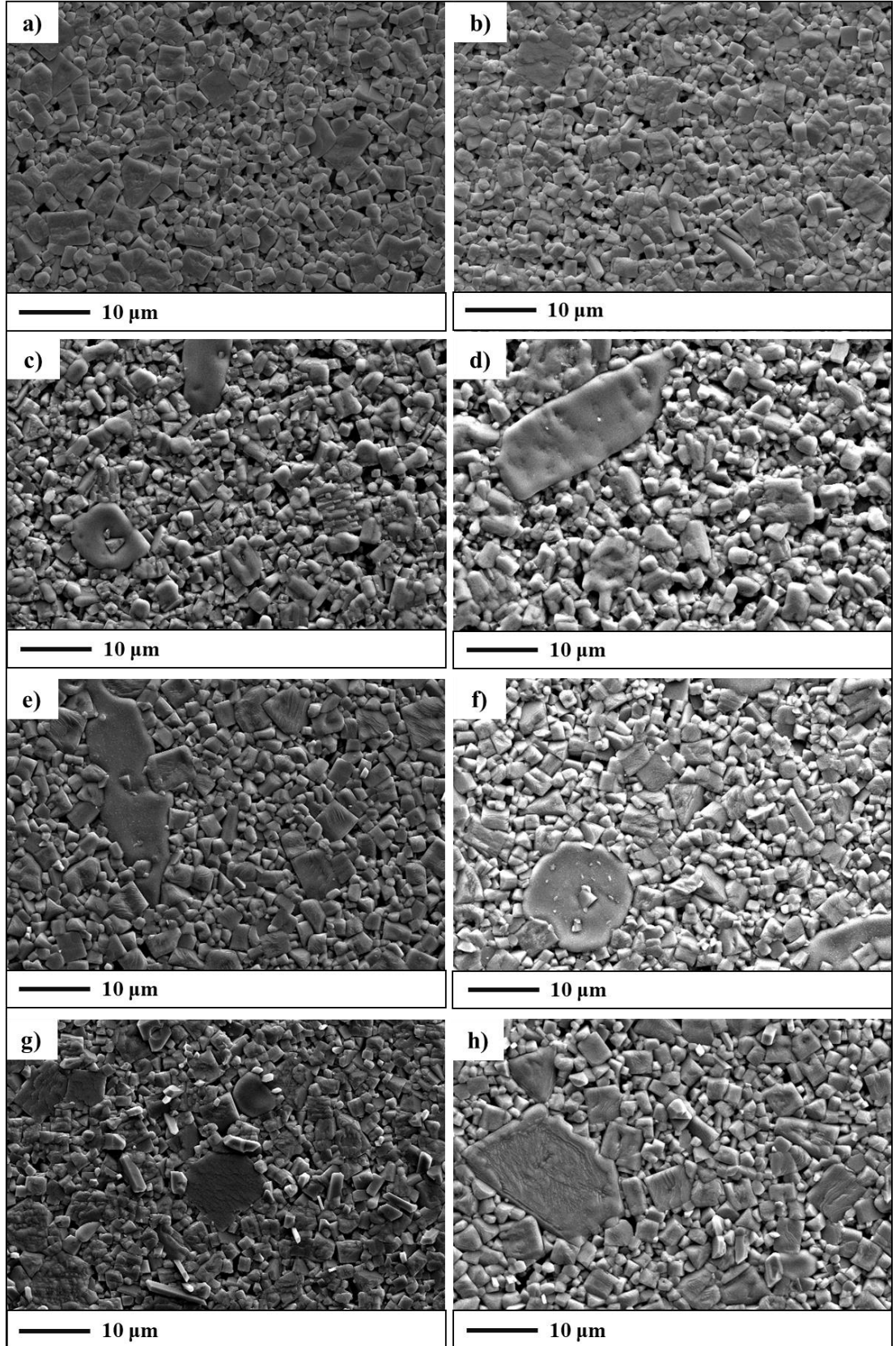
Şekil 4.13: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin XRD desenleri.

4.2.2. Mikroyapı Analizi

Katkısız ve CuO katkılı KNLNTS seramiklerinin mikroyapı analizleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Her iki seramiğin kesitten ve yüzeyden alınmış SEM görüntüleri incelendiğinde sıvı faz net bir şekilde görülmemektedir. Sıvı faz genellikle tane sınırlarında oluşmaktadır ve seramiğin yoğunlaşmasını geliştiren ve tane büyümesini arttıran mobilitayı ve atom difüzyonunu desteklemektedir. Ayrıca tane sınırlarında sıvı fazın varlığı, sadece kütlenin taşınması için bir ortam sağlamakla kalmaz, aynı

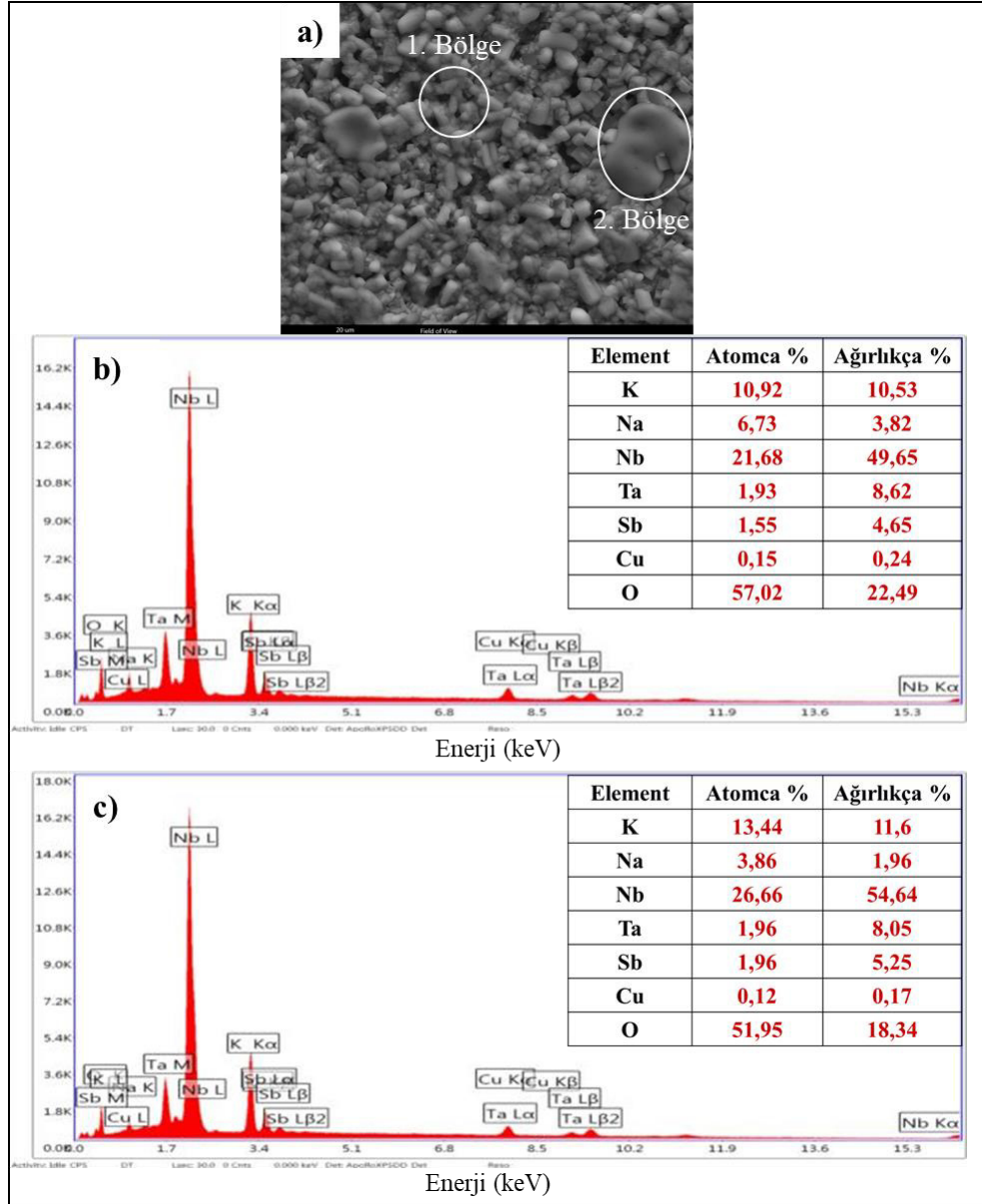
zamanda daha etkili bir paketlenmeye yol açmaktadır ve aynı zamanda plakaların ıslatılması da gözenekliliğin azalmasına neden olmaktadır [71],[93].

Şekil 4.14'te verilen yüzeyden ve kesitten alınmış SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız seramiğin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. CuO oranı %0,25 mol olan seramikte gözenek miktarında bir değişiklik olmamıştır. Ancak CuO ilavesi arttıkça gözenek miktarının giderek önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte tane boyutu ve tane morfolojisinin de değiştiği gözlenmektedir. Katkısız KNLNTS seramikleri yumuşak köşeli kübik ve ince tanelere sahipken CuO ile ince tanelerin neredeyse tamamen yok olduğunu ve tanelerin daha keskin köşeli karesel ve yoğun bir halde olduğu görülmektedir. Ayrıca tane boyutu incelendiğinde katkısız seramik daha homojen bir tane boyutu dağılımı gösterirken katkılı seramiklerde küçük tanelerin içerdiği matris içerisinde anormal tane büyümeleri meydana gelmiştir. Cu^{2+} iyonunun yüzey enerjisini azaltarak tane büyüme davranışını değiştirdiği düşünülmektedir [72]. Aynı zamanda anormal tane büyümesi, CuO'nun düşük ergime noktasına sahip olmasına ve Cu^{2+} 'nın B-konumuna katkılanması ile indüklenen oksijen boşluklarının oluşumuna bağlanabilir. Oksijen boşluklarının oluşumu, toplu taşıma kabiliyetini arttırmaktadır ve böylece anormal tane büyümesine neden olan sinterlenebilirliği büyük ölçüde artmasını sağlamaktadır [104]. Şekil 4.14.h) incelendiğinde oluşan sıvı fazın etkisi ile çekirdek-kabuk (core-shell) yapısında anormal tane büyümelerinin gerçekleştiği görülmektedir. SEM görüntülerinde tane sınırlarında sıvı faza raslanmasa da elde edilen sonuçlar neticesinde CuO katkısı ile sıvı fazın oluştuğu düşünülmektedir [7],[47]. Eklenen CuO sinterleme katkısı olarak davranmıştır.



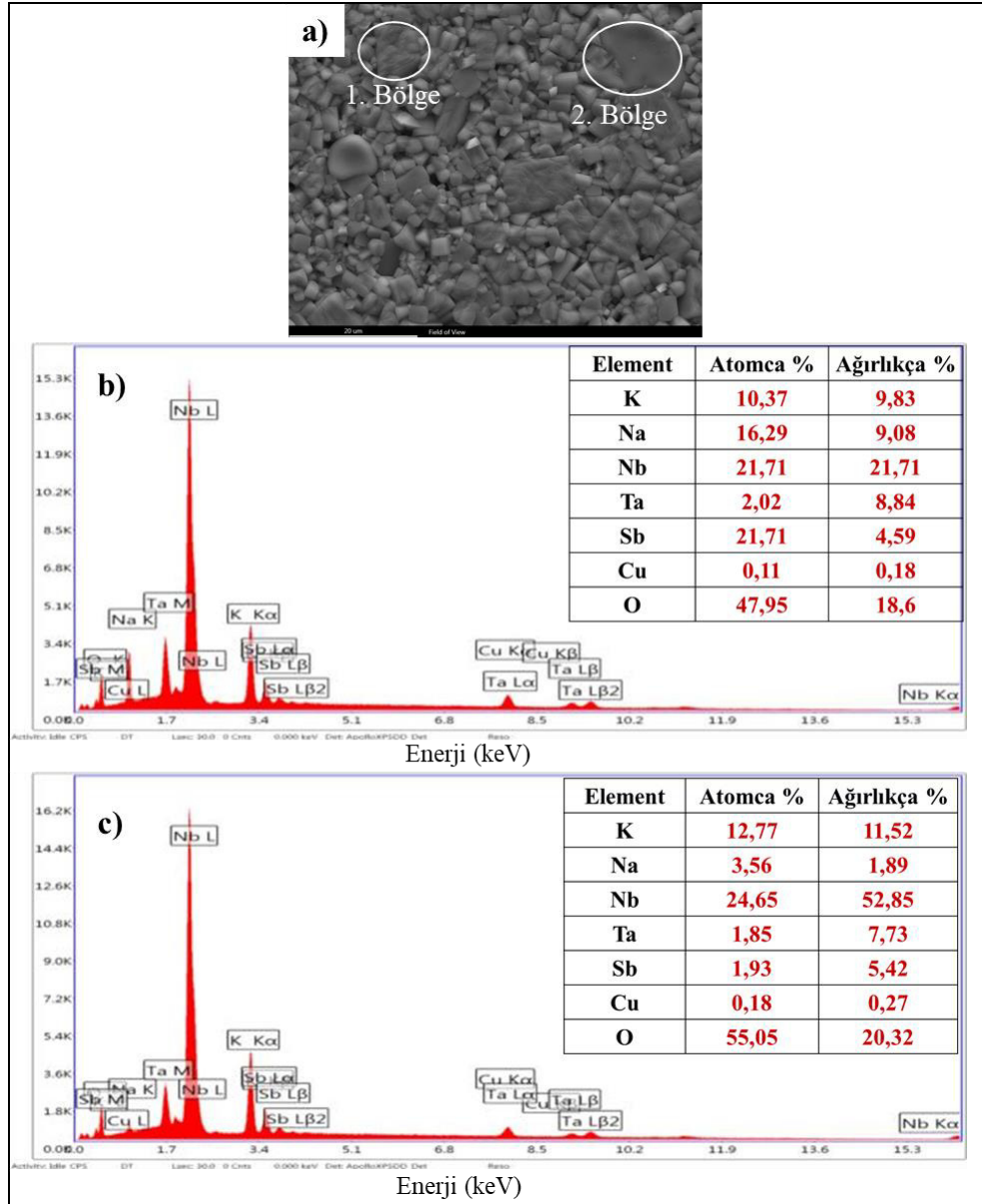
Şekil 4.14: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin a) x=0 (kesit) b) x=0 (yüzey) c) x=0,25 (kesit) d) x=0,25 (yüzey), e) x=0,50 (kesit) f) x=0,50 (yüzey), g) x=1,00 (kesit) ve h) x=1,00 (yüzey) kompozisyonlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.15’de KNLNTS+%0,25 mol CuO seramiğinin iki farklı bölgesinden alınan SEM-EDX mapping (analitik haritalama) yöntemi ile belirlenmiş olan elementel analizleri gösterilmiştir. Li iyonunun konsantrasyonu ve dağılımı EDX tekniği ile belirlenememektedir. Sonuçlar incelendiğinde küçük tanenin ve anormal büyüklükteki tanenin her ikisinin de yakın oranlarda CuO içerdiği görülmektedir. Böylece CuO’in yapı içerisinde homojen dağılmış olduğu düşünülmektedir.



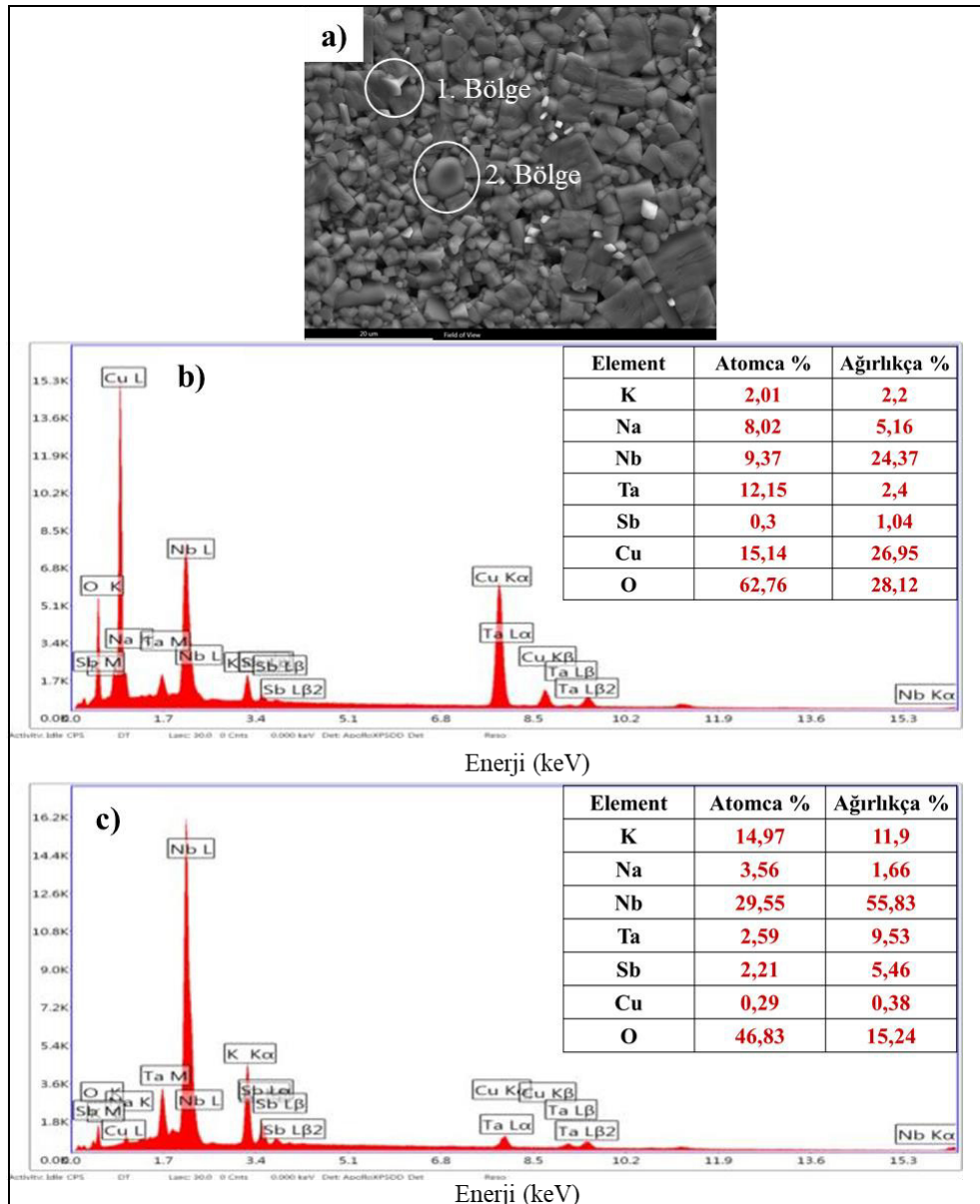
Şekil 4.15: a) KNLNTS+%0,25 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.

Şekil 4.16’da KNLNTS+%0,50 mol CuO seramiğinin iki farklı bölgesinden alınan SEM-EDX ile belirlenmiş olan elementel analizleri gösterilmiştir. CuO oranlarının seçilen her iki bölgede de benzer oranlarda olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar neticesinde CuO’nin yapı içerisinde homojen dağıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16: a) KNLNTS+%0,50 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.

Şekil 4.17’de KNLNTS+%1,00 mol CuO seramiğinin iki farklı bölgesinden alınan SEM-EDX ile belirlenmiş olan elementel analizleri gösterilmiştir. 1. bölgede beyaz renkli tanede 2. bölgeye oranla çok daha yüksek miktarda CuO içeriği tespit edilmiştir. Ayrıca tanenin kendi içerisinde kompozisyonel olarak Nb ve O iyonlarının miktarının fazla olması gerekirken Cu ve O miktarının baskın olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılaçağı üzere Şekil 4.13’deki XRD grafiğinde de gösterildiğı gibi CuO yapıda homojen karışmayıp ikincil faz meydana getirmiştir.



Şekil 4.17: a) KNLNTS+%1,00 mol CuO seramiğinin EDX analizi için seçilen bölgelerini gösteren SEM analizi b) 1. bölgenin ve c) 2. bölgenin EDX analizi.

4.2.3. Elektriksel ve Elektromekaniksel Özelliklerin Karakterizasyon Sonuçları

Perovskit yapı ABO_3 genel formülü ile ifade edilir. KNLNTS seramiklerine katkılanan Cu^{2+} iyonunun yarı çapı A-konumu iyonlarından daha küçüktür ve B-konumu iyonlarından ise daha büyüktür. İyonik yarıçapın büyüklüğüne, Pauling kurallarına ve perovskit yapıların, arayer doluluk olasılığı daha az olan nispeten sıkı bir yapıya sahip olması durumu göz önüne alındığında Cu^{2+} A ve B konumunun her ikisine de yerleşebilmektedir. Bu iki olasılığı göz önünde bulundurarak, perovskit yapıda A ve B konumlarında her Cu^{2+} iyonunun yerine geçmesi durumu için Kroeger–Vink’in notasyonu aşağıdaki gibi iki şekilde yazabilir:

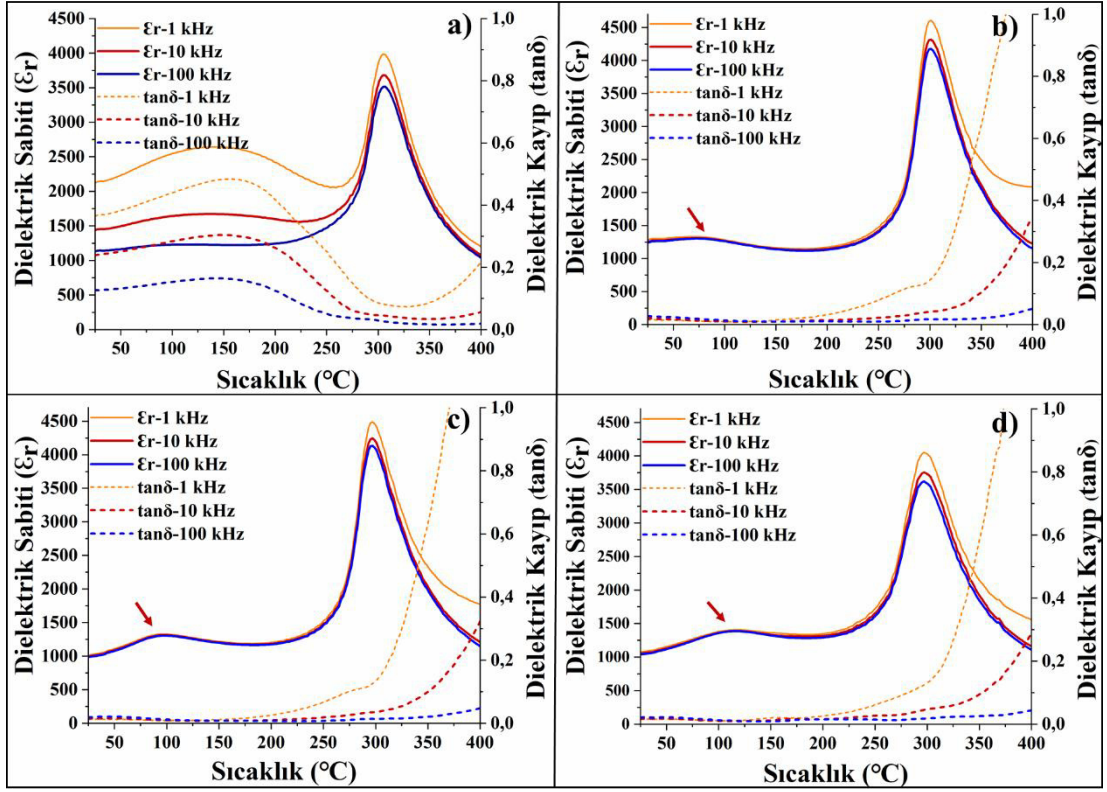


Cu^{2+} iyonunun A konumuna yerleştiğinde (Eşitlik (4.3)) , perovskit yapıda A konumu boşluğunu indükleyen K^+ , Na^+ veya Li^+ katyonlarının yerini almaktadır. Bu reaksiyon işlemi, K^+ , Na^+ ve Li^+ ’nin özellikle $1000^{\circ}C$ ve üzerindeki sıcaklıklarda yüksek uçuculuğu nedeniyle olumlu etki yaratabilmektedir. Cu^{2+} ’ın oktahedral bölgelerde Nb^{5+} , Ta^{5+} veya Sb^{5+} katyonlarının yerini aldığı B-konumuna yerleşmesi (Eşitlik (4.4)), anyon dizisindeki önemli sayıda boş konuma ve iki Cu^{2+} katyon yerleşmesi için 3 oksijen boşluğuna yol açmaktadır. Cu^{2+} ’in B-konumuna yerleşerek çok sayıda oksijen boşluğu oluşturması Cu^{2+} katkılı KNLNTS seramiğinin sert piezoelektrik karaktere sahip olmasını, A konumuna yerleşmesi ise seramiğin yumuşak karakterli olmasını sağlamaktadır [104],[105].

Başlık 2.3.4’te de bahsedildiği gibi CuO katkılanması ile $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})'$ ve $(V_O^{\circ\circ} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})^{\bullet}$ hata çiftleri oluşmaktadır. Oluşan hata çiftlerinden $(V_O^{\circ\circ} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})^{\bullet}$, biri düz, diğeri bükülmüş bir konfigürasyonda olmak üzere iki farklı geometrik düzenlenmeye sahiptir. Bükülmüş $(V_O^{\circ\circ} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})^{\bullet}$ hata çiftinin oluşması düz olan hata çiftinin oluşmasından daha düşük enerji gerektirmektedir. Düz $(V_O^{\circ\circ} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})^{\bullet}$ ve $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})'$ hata çiftleri hem elektriksel hem de mekaniksel momente sahipken bükülmüş $(V_O^{\circ\circ} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\circ\circ})^{\bullet}$ hata çifti neredeyse simetrik olduğu için sadece mekaniksel momente sahiptir [102].

Farklı miktarlarda CuO katkılanan ($x=0, 0,25, 0,50, 1,00$) KNLNTS seramiklerinin 25°C - 400°C aralığında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarında ölçülen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. KNLNTS seramiklerin sahip oldukları ortorombik tetragonal faz geçişini temsil eden (T_{O-T}) sıcaklığı ve tetragonal-kübik faz geçişini temsil eden Curie sıcaklığı (T_C) civarlarında dielektrik sabiti değerlerinde keskin dielektrik anomaliler meydana gelmektedir. Birinci derece faz geçişi net şekilde görülmektedir. Katkısız ve %0,25, %0,50, %1,00 mol CuO katkılı seramiklerinin Curie sıcaklıkları sırasıyla 307°C , 301°C , 297°C ve 297°C olarak ölçülmüştür. Artan CuO oranı ile T_C ’nin daha düşük sıcaklığa doğru kaydığı görülmüştür. Katkısız seramiğe göre CuO mol oranı %0,25 olan seramiğin T_C değerinde $\sim 4^{\circ}\text{C}$, %0,50 ve %1,00 mol olan seramikte ise $\sim 11^{\circ}\text{C}$ değişim gözlenmiştir. Bu sonucun birim hücre hacmindeki değişiklikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Cu^{2+} ’ın A-konumuna yerleşmesi T_C ’yi arttırırken, Cu^{2+} ’ın B-konumuna yerleşmesinin T_C ’yi düşürdüğünü göstermektedir [101]. Curie sıcaklığı CuO ilavesi ile daha düşük sıcaklıklara doğru kayarken ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığının (T_{O-T}) daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. T_{O-T} sıcaklıklarını temsil eden dielektrik sabitindeki anomaliler oklar ile gösterilmiştir.

Sonuçlar kısmında bölüm dördte bahsedildiği gibi katkısız seramiğe ait grafikte T_C sıcaklığını temsil eden pik dışında herhangi bir pik gözlenmemektedir ve buradan da anlaşılacağı üzere ortorombik tetragonal faz geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altına düşürülmüştür. CuO katkılı seramiklerde T_{O-T} sıcaklıkları sırası $x=0,25$, $x=0,50$ ve $x=1,00$ olan seramikler için sırasıyla 75°C , 97°C ve 117°C olarak ölçülmüştür. Şekil 4.18’de dielektrik sabiti sonuçları incelendiğinde %0,25, %0,50 ve %1,00 mol CuO katkılı seramiklerin oda sıcaklığında tetragonal faza sahip olması gerektiğini belirtirken XRD profilleri aslında baskın fazlarının Şekil 4.13’te gösterildiği gibi %1,00 mol CuO katkılı seramik haricinde tetragonal yapı olduğunu göstermiştir. Literatürde Li katkılı seramiklerde benzer durum gözlenmiştir. Tutarsızlığın, T_{O-T} ’ye karşılık gelen genişletilmiş tepe ile gösterildiği gibi iki fazın bir arada bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Cu içeriği arttığında, T_{O-T} sıcaklığı daha yüksek sıcaklığa kaymaktadır. Bu da kristal yapıda oda sıcaklığında bir arada var olan ortorombik ve tetragonal fazların ortorombik tarafa döndüğünü göstermektedir. Ancak daha fazla açıklığa kavuşturulması gerekmektedir.



Şekil 4.18: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin a) x=0, b) x=0,25, c) x= 0,50 ve d) x= 1,00 değerleri için sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.

Oda sıcaklığında 100 kHz frekansta KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin dielektrik sabiti (ϵ_r), dielektrik kayıp ($\tan \delta$), Curie sıcaklığı (T_C) ve ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı (T_{O-T}) değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri CuO oranı x=0, x=0,25, x= 0,50 ve x= 1,00 olan KNLNTS+%x mol CuO seramikleri için sırasıyla 0,12, 0,02, 0,01 ve 0,02 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak katkısız KNLNTS seramikleri çok yüksek bir dielektrik kayıp değerine sahipken CuO ilavesinin KNLNTS seramiklerinin dielektrik kaybını düşürmede oldukça etkili olduğu görülmektedir. Şekil 4.18’de katkısız KNLNTS seramiklerinin $\tan \delta$ değerleri oda sıcaklığı ve T_C arasında bir miktar artmış T_C ’de belirgin bir düşüş göstermektedir. CuO katkılılı numunlerde ise $\tan \delta$ değerleri oda sıcaklığından T_C ’ye kadar stabil haldeyken T_C ’den sonra keskin bir artış göstermektedir.

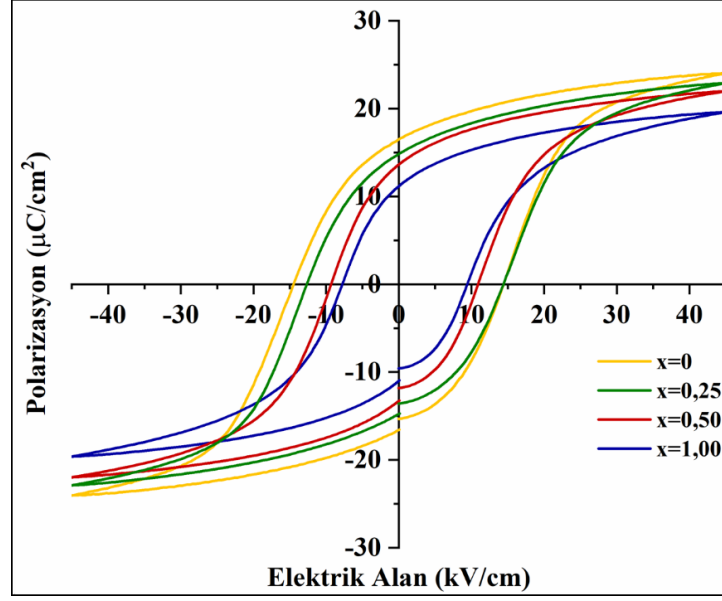
Tablo 4.2’deki oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde x=0,25 CuO oranına sahip seramikte artış göstermiştir fakat artan CuO miktarı ile birlikte daha da düştüğü görülmektedir. Şekil 4.18’e bakıldığında T_C ’deki dielektrik sabiti tepe noktaları keskindir ve en düşük değer katkısız seramikte gözlenmiştir. Cu^{2+} eklenmesi, hem Curie sıcaklığını değiştirmiş hem de ϵ_{max} ’ta CuO oranı x=0,25 ve

$x=0,50$ olan seramik için keskin bir artışa neden oluşturmaz ancak $x=1,00$ olan seramikte belirgin bir etki yaratmamıştır.

Tablo 4.2: KNLNTS+% x mol CuO seramiklerinin 100 kHz frekansında ölçülmüş değerleri.

Kompozisyon (KNLNTS+% x mol CuO)	ϵ_r (@25°C)	ϵ_r (@ T_c)	$\tan \delta$ (@25°C)	T_c (°C)	T_{0-T} (°C)
$x=0$	1135	3514	0,12	307	-
$x=0,25$	1243	4175	0,02	301	75
$x=0,50$	986	4135	0,01	297	97
$x=1,00$	1040	3618	0,02	297	117

Ferroelektrik özelliği karakterize etmek amacı ile katkısız ve CuO katkılı KNLNTS seramiklerinin 45 kV/cm elektrik alan altında ve 3,33 Hz periyotta histerezis eğrileri Şekil 4.19’da verilmiştir. Tüm seramikler doyuma ulaşmış ferroelektrik karaktere sahip ve aynı zamanda histerezis döngü alanları giderek azalan P-E histerezis döngüleri sergilemektedirler. Histerezis alanı ısı biçiminde harcanan enerji miktarını göstermektedir. Histerezis döngüsü alanı büyüdükçe, dipolleri tersine çevirmek için gereken enerji de artmaktadır. CuO içeriği arttıkça P_{mak} , P_r ve E_c değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. E_c ’nin az miktarda CuO ile azalması, domain duvarı hareketini sabitleyen oksijen boşluklarının azalmasından kaynaklanmaktadır. KNLNTS seramikleri donör iyonları olarak (A-konumuna yerleşen) Cu^{2+} iyonları ile modifiye edildiğinde, yük dengesini korumak amacı ile oksijen boşlukları azaltılmaktadır. Saf KNLNTS’deki oksijen boşlukları, domain duvar hareketini sabitleyerek yüksek bir E_c ’ye yol açmaktadır. Cu^{+2} iyonları KNLNTS örgüsünde B konumuna yerleşmesi durumunda alıcı iyon olarak davranmaktadır ve elektriksel nötrlüğü sağlamak adına oksijen boşlukları meydana gelmektedir. Oluşan oksijen boşlukları domain duvar hareketini engelleyerek sert piezoelektrik karakter kazanmasına neden olmaktadır ve böylece E_c ’yi arttırma eğilimi göstermektedir [101]. Fakat bu çalışmada E_c ’nin giderek azaldığı gözlenmiştir. Alkali elementlerin buharlaşması nedeni ile A-konumuna yerleşen Cu^{2+} iyonları domain duvar hareketini engelleyen oksijen boşluklarının azalmasına neden olmaktadır. Anahtarlanması zor olan 90° domain duvarlarını engelleyen oksijen boşluklarının azalması ile domainleri yönlendirmek için gerekli olan zorlayıcı elektrik alan da azalmıştır.



Şekil 4.19: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin histerezis eğrileri.

Genellikle ideal bir polarizasyon-elektrik alan döngüsü simetriktir. Şekil 4.19'daki histerezis eğrisine ve Tablo 4.3'te verilen negatif zorlayıcı elektrik alan (E_C^-) ve pozitif zorlayıcı elektrik alan (E_C^+) değerlerine bakıldığında katkısız KNLNTS seramikleri neredeyse simetrik bir histerezis eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Pozitif ve negatif elektrik alanda, negatif zorlayıcı elektrik alan (E_C^-) ve pozitif zorlayıcı elektrik alan (E_C^+) birbirine eşittir. CuO ilavesi ile histerezis eğrilerinde asimetri meydana geldiği gözlenmektedir. Bu durumun piezoelektrik seramiklerde CuO ilavesi ile oluşan $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ ve $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ hata çiftlerinin meydana getirdiği bir içsel dipolar elektrik alanının (internal bias- E_{int}) varlığına bağlı olduğu düşünülmektedir [47],[102]. Seramiklerin $\overline{E_C}$ ve E_{int} değerleri aşağıda verilen Eşitlik (4.5) ve Eşitlik (4.6)'daki formüller kullanılarak hesaplanmıştır [106]:

$$\overline{E_C} = \frac{E_C^+ - E_C^-}{2} \quad (4.5)$$

$$E_{int} = \frac{E_C^+ + E_C^-}{2} \quad (4.6)$$

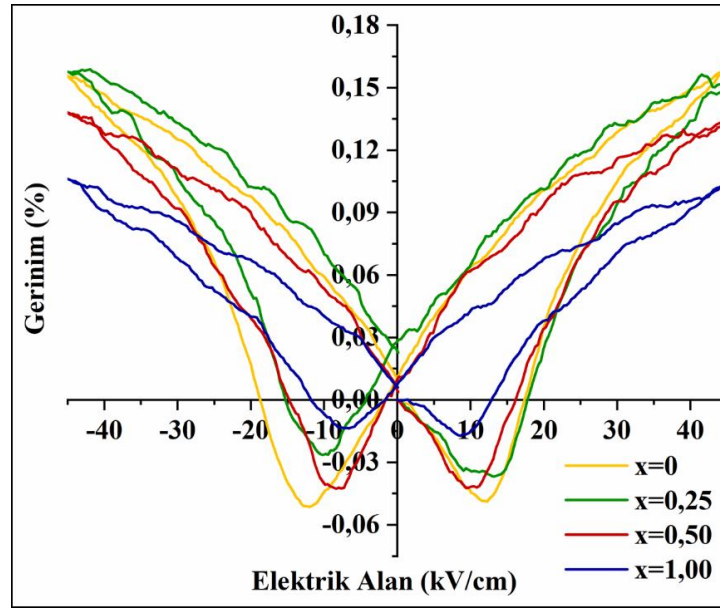
Katkısız ve CuO katkılı KNLNTS seramiklerinin kalıntı polarizasyon (P_r), maksimum polarizasyon (P_{mak}) pozitif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan (E_C^+), negatif eksenindeki zorlayıcı elektrik alan (E_C^-), ortalama zorlayıcı elektrik alan $\overline{E_C}$ ve içsel

dipolar elektrik alan (E_{int}) değerleri Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Yüksek dipolar elektrik alan (E_{int}) ferroelektrik malzemelerde elektriksel olarak sert karaktere sahip olduğunu göstergelerinden biridir [107],[108]. Tablo 4.3'teki tüm seramiklerin E_{int} sonuçları incelediğinde oldukça düşük oranlarda olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle tüm seramiklerin elektriksel olarak yumuşak özellikler sergilediği görülmektedir. $\bar{E}_C$ 'deki düşüş domainleri elektrik alan doğrultusunda yönlendirmek ya da mevcut kutuplanmayı sıfırlayabilmek için gerekli kritik elektrik alanın daha düşük olduğu anlamına gelmektedir. Düşük $\bar{E}_C$ genellikle yumuşak piezoelektrik karaktere sahip malzemelerin özelliği olarak belirtilmektedir (bkz. Başlık 2.3.4.).

Tablo 4.3: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin 45 kV/cm elektrik alan altındaki, kalıntı polarizasyon, maksimum polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.

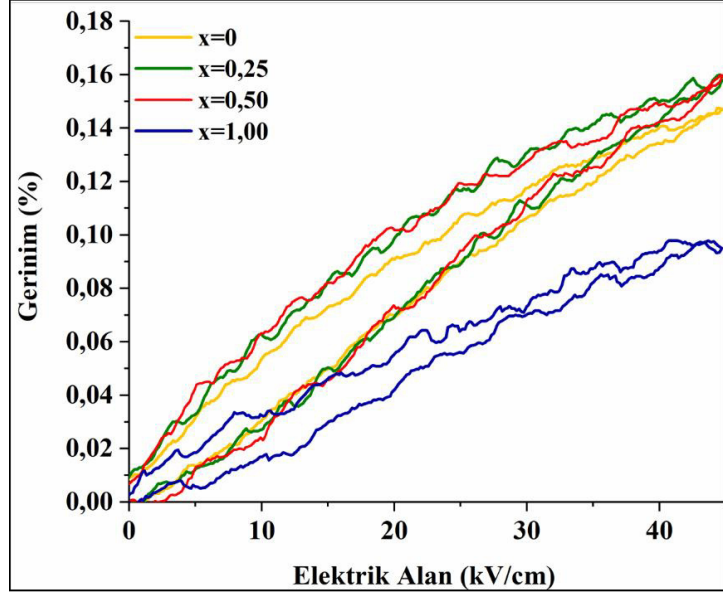
Kompozisyon (KNLNTS+%x mol CuO)	P_r ($\mu C/cm^2$)	P_{mak} ($\mu C/cm^2$)	E_C^+ (kV/cm)	E_C^- (kV/cm)	$\bar{E}_C$ (kV/cm)	E_{int} (kV/cm)
x=0	16,6	24	14,47	-14,53	14,50	-0,03
x=0,25	14,7	22,9	14,42	-12,72	13,54	0,89
x=0,50	13	21,9	10,85	-9,40	10,13	0,73
x=1,00	11	19,6	9,42	-7,69	8,56	0,87

Tüm seramiklerinin gerinim-elektrik alan ölçümleri oda sıcaklığında 45 kV/cm elektrik alanı uygulanarak alınmıştır. KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin bipolar gerinim-elektrik alan davranışları Şekil 4.20'de verilmektedir. Tüm seramikler normal ferroelektrik karaktere sahip bir piezoelektrik malzemeden beklendiği gibi kelebek şeklinde bir S-E histerezi sergilemektedirler. CuO oranı x=0, x=0,25, x= 0,50 ve x= 1,00 değerleri için maksimum gerinim değerleri sırası ile %0,16, %0,15, %0,13 ve %0,10 olarak ölçülmüştür. CuO oranı arttıkça maksimum gerinim ve negatif gerinim değerlerinin giderek azaldığı görülmektedir. CuO ilavesi ile oluşan oksijen boşlukları domain duvar hareketini engelleyerek pozitif ve negatif gerininin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.20: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin bipolar gerinim eğrileri.

Şekil 4.21’de KNLNTS+%x mol CuO seramiklerine ait unipolar gerinim eğrilerine yer verilmiştir. CuO oranı $x=0$, $x=0,25$, $x=0,50$ ve $x=1,00$ olan seramikler için maksimum unipolar gerinim değerleri sırası ile %0,15, %0,16, %0,16 ve %0,09 olarak ölçülmüştür. Gerinim histerezis eğrisi piezoelektrik kayıp ile ilişkilidir. Unipolar gerinim eğrileri karşılaştırıldığında gerinim değerinin CuO miktarı %1,00 mol olduğunda azaldığı ve ΔS ’in (bkz. Şekil 4.11.a)) düştüğü görülmektedir. Katkılamamanın domain duvarı hareketini sabitlemesi ile histerezis seviyeleri düşmüş malzeme daha sert karakter kazanmıştır [107].

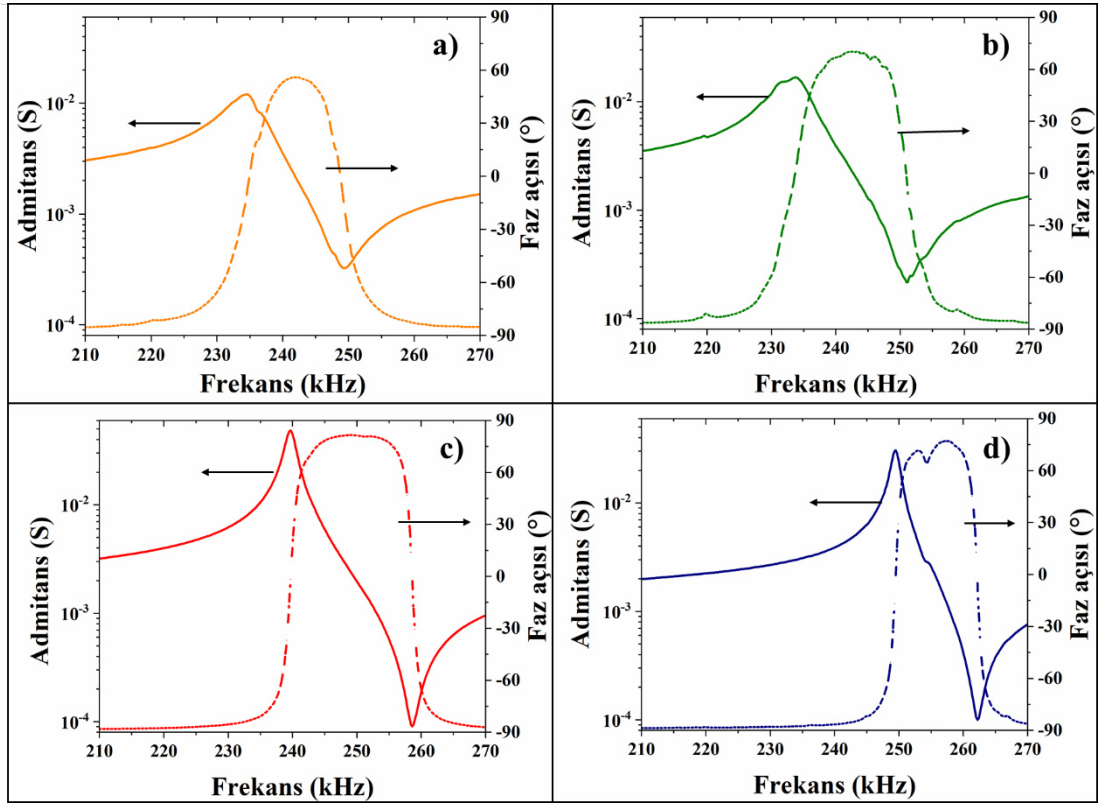


Şekil 4.21: KNLNTS + %x mol CuO seramiklerinin unipolar gerinim eğrileri.

Seramiklerinin radyal titreşim modlarını karakterize etmek amacı ile kutuplanmış ince disk şeklindeki standart seramiklerden elde edilmiş CuO oranı $x=0$, $x=0,25$, $x=0,50$ ve $x=1,00$ olan KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin ana admitans pikleri ve faz açıları Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Radyal titreşim modu rezonans (f_r) ve anti-rezonans (f_a) frekans piklerinin katkısız KNLNTS seramiğinde daha geniş iken CuO katkılanması ile daha keskin bir hale geldikleri görülmektedir. Rezonans frekansı bakır oksit miktarı arttıkça yoğunlaşmanın artması ile daha yüksek frekansa doğru kaymıştır. Ayrıca yoğunlaşmanın etkisi ile %0,50 ve %1,00 mol CuO katkılı seramiklerde daha keskin bir f_a ve f_r görülmektedir. Bant aralığının katkısız KNLNTS seramiğine göre %0,25 ve %0,50 mol CuO katkılı seramiklerde arttığını ancak %1,00 mol CuO katkılı seramikte azaldığı görülmüştür. Admitans grafiğinden elde edilen bu değerler ile ilgili formüller kullanılarak seramiklerin sahip oldukları k_p ve Q_m gibi değerleri hesaplanabilmektedir.

Piezoelektrik seramiğin ideal kutuplama durumunda faz açısının anti-rezonans ve rezonans frekansları arasındaki frekans aralığında 90° değerine sahip olacağı bilinmektedir [72]. Katkısız KNLNST seramikleri için bu değer düşüktür ve yaklaşık 56° olarak gözlenmiştir. CuO ilavesinden sonra, KNLNST+%x mol CuO seramikleri için gözlemlenen faz açısı değerlerinin $x=0,25$, $x=0,50$ ve $x=1,00$ kompozisyonları için sırasıyla 70° , 82° ve 77° ’lere çıktığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar CuO katkısının, seramiklerin kutuplanma durumunu iyileştirebildiğinin göstergesidir. Bu

durum Şekil 4.14’te verilen SEM görüntülerinde de gösterildiği gibi CuO’in seramiğin yoğunluğunu arttırmış olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.22: İnce disk şeklindeki standart KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinden elde edilmiş radyal titreşim moduna ait olan ana admittans pikleri ve faz açıları a) x=0, b) x=0,25, c) x= 0,50 ve d) x= 1,00.

KNLNTS+%x mol CuO seramikleri için d_{33} , k_p , Q_m değerlerinin x oranı ile değişimi Tablo 4.4’te gösterilmiştir. Q_m değerinin, saf KNLNTS seramikleri için sadece 41 iken CuO içeriği arttıkça giderek arttığı ve %1,00 mol CuO için en yüksek 136 değerine ulaştığı görülmüştür. Cu^{2+} iyonlarının ABO_3 perovskit yapısına girerek B konumuna yerleştiğinde oksijen boşlukları oluşturmaktadır ve bu oksijen boşlukları domain duvarı hareketini sabitleme etkisi sağlayabilen ve KNLNTS’i sert bir piezoelektrik seramiğe dönüştüren kusur dipollerini oluşturmaktadır [7],[67]. Q_m değerinin iyileştirilmesinin Cu^{2+} ’ın “sert” etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Q_m artışına, Tablo 4.2’de gösterildiği gibi dielektrik kaybı ($\tan \delta$) değerinin düşüşü eşlik etmektedir. Bunun nedeni de Cu^{2+} ’ın eklenmesi, domain duvar hareketlerini kısıtlayarak KNLNTS sisteminin enerji kaybını azaltmış olabilir. Q_m değerinde saf KNN’e CuO katkılандığında görülen artış kadar yüksek bir artış meydana gelmemiştir.

CuO ilavesinden sonra, d_{33} değerleri, $x=0$ 'dan $x=1,00$ 'a yükseldiğinde yavaş yavaş 230 pC/N'dan 148 pC/N'a düşmüştür. Piezoelektrik katsayısındaki azalma, CuO'in 'sert' karakter kazandırması sebebinden kaynaklanabilir. Ayrıca d_{33} değerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve kalıntı polarizasyonla (P_r) ile yakından ilişkili olduğu iyi bilinmektedir [106]. Açıkçası, Tablo 4.2, Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'teki ϵ_r , P_r ve d_{33} değerleri karşılaştırıldığında oldukça tutarlı bir eğilim gösterdikleri görülmektedir yani x arttıkça hem d_{33} hem de ϵ_r ve P_r düşmektedir. Düzlemsel elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p), CuO içeriği arttıkça 0,39'dan 0,44'e hafifçe artış göstermiş ancak CuO oranı %1,00 mol olduğunda 0,35'e ani bir düşüş göstermiştir.

Tablo 4.4: KNLNTS+%x mol CuO seramiklerinin genel elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

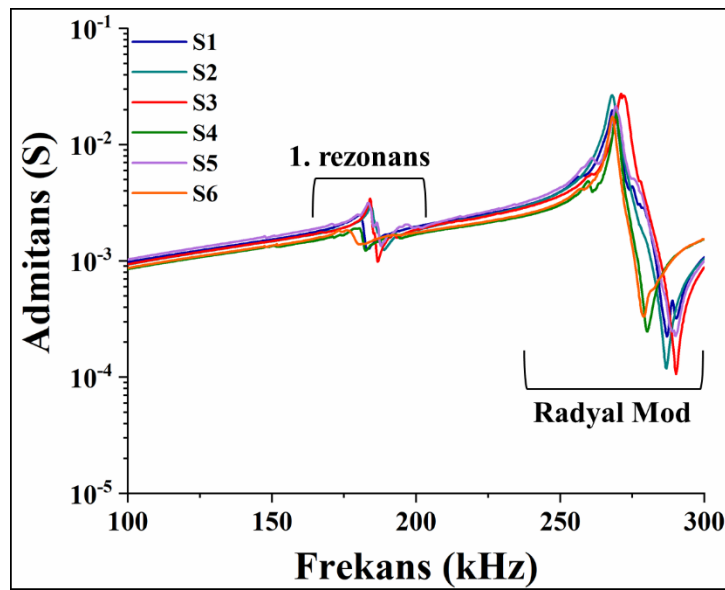
Kompozisyon (KNLNTS+%x mol CuO)	Mekanik Kalite Faktörü- Q_m	Elektromekanik Bağlaşma Katsayısı- k_p	Piezoelektrik Yük Sabiti- d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V- Yüksek Elektrik Alan)	d_{33}^* (pm/V- Düşük Elektrik Alan)
$x=0$	39	0,39	230	327	268
$x=0,25$	47	0,42	204	354	107
$x=0,50$	132	0,44	219	354	220
$x=1,00$	136	0,35	148	213	180

Bu çalışmanın sonuçları KNLNTS seramiklerine CuO ilavesinin sadece Q_m artışı, d_{33} ve ϵ_r azaltılması gibi bazı 'sert' etkileri indüklemekle kalmayıp, aynı zamanda k_p artışı ve E_c azalması gibi bazı 'yumuşak' etkilere neden olduğunu göstermektedir.

4.3. Esnek Gerilmeli Dönüştürücü Cihazının Gerçekleşmesi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3 + \%1,00$ mol CuO formülüne göre üretilen seramik kabuklar kullanılarak Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücü grubuna ait yeni nesil, özgün tasarıma sahip esnek gerilmeli dönüştürücü üretilerek hava ortamında ve su ortamında karakterizasyonları yapılmıştır.

KNLNTS + %1,00 mol CuO tozunu kullanarak ϕ 13 mm kubbe ϕ 9 mm olan metal kalıp yardımı ile 4'lü ve 2'li array yapılmak üzere 6 seramik kabuk üretilmiştir. Tüm seramik kabuklar 1100°C'de 4 saat sinterleme ile aynı koşullarda üretilmişlerdir. Tüm seramikler sırasıyla S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 olarak isimlendirilmişlerdir. Şekil 4.23'de seramik kabukların admitans-frekans grafiği verilmiştir. Seramik kabuğun meydana getirdiği şekil değişimleri nedeni ile tüm seramiklerde radyal ve 1. rezonans gözlenmektedir. Seramik kabukların temel radyal moduna ait rezonans piki 268 kHz-271 kHz arasında 1. rezonans piklerinin ise 175-184,5 kHz arasında olduğu görülmektedir.

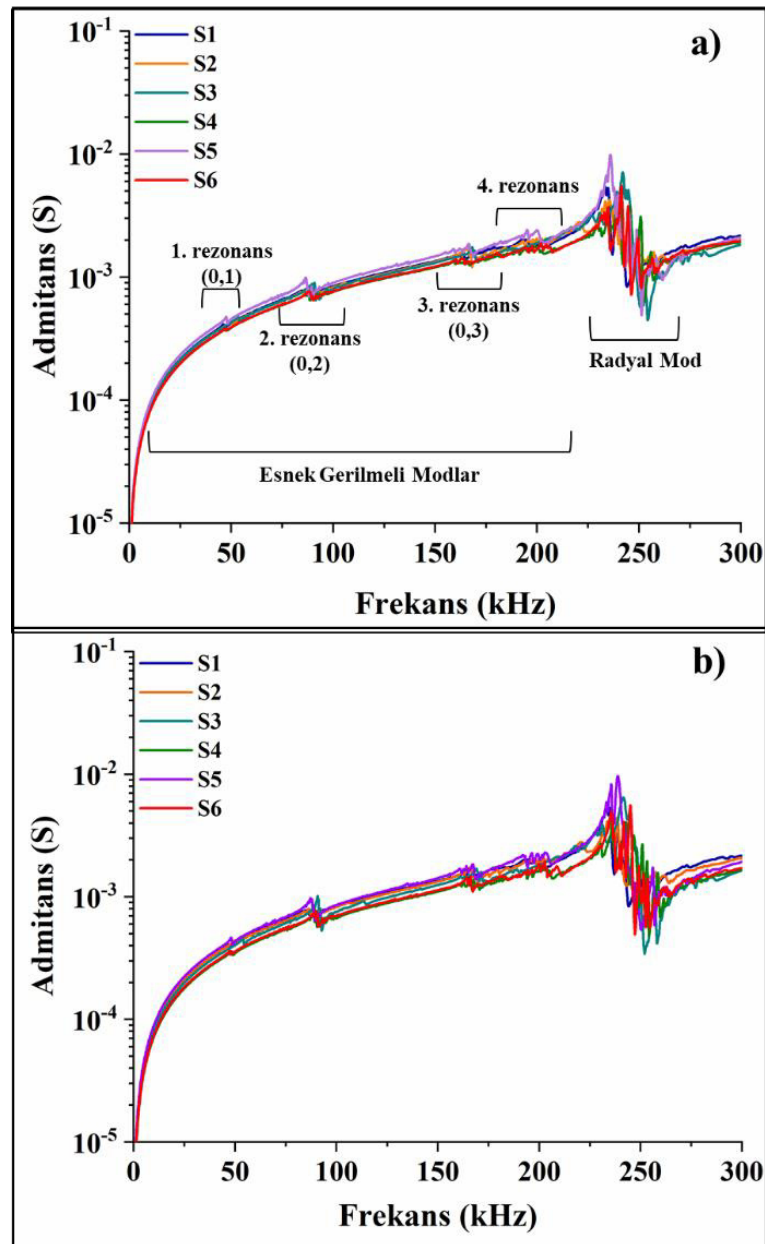


Şekil 4.23: Seramik kabukların admitans-frekans grafiği.

4.3.1. Hava Ortamı Ölçüm Sonuçları

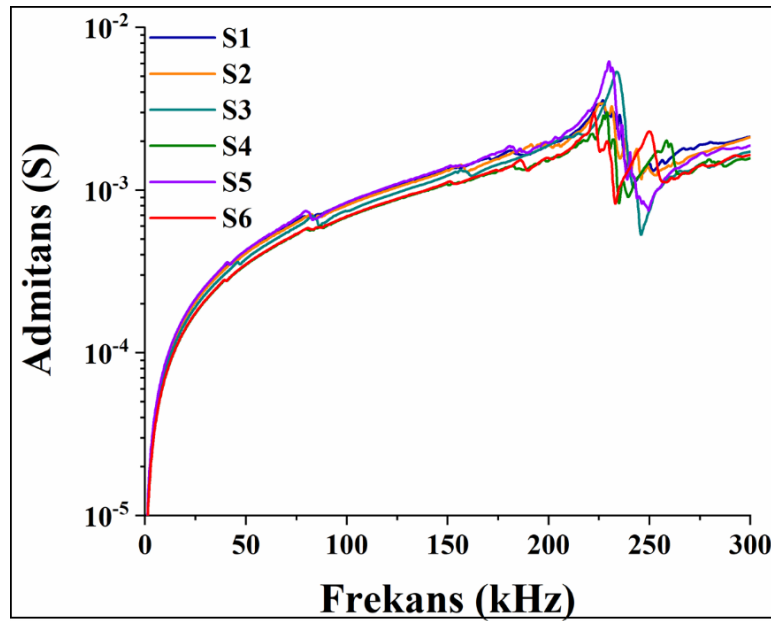
Şekil 4.24'de tüm seramiklerin montaj sonrasında kutuplama yapılmadan ve kutuplama yapıldıktan sonra 1-300 kHz frekans aralığında alınan admitans-frekans spektrumları verilmiştir. Montaj sırasında yapılan lehim sıcaklığı 300°C olması malzemede depolarizasyon meydana getirmektedir. Bunun etkisini gözlemlemek için seramikler montaj sonrasında oda sıcaklığında 40 kV/cm elektrik alan uygulayarak 10 dk kutuplanmıştır. Admitans grafiğinde 1. rezonans-(0,1) mod, 2. rezonans-(0,2) mod, 3. rezonans, 4. rezonans-(0,3) mod ve radyal rezonans frekansı meydana gelmiştir. Kutuplama yapıldıktan sonra sadece 6 numaralı seramiğin admitans değerlerinin düştüğü görülmektedir. Diğer tüm seramiklerde admitans değerlerinde bir oynama

olmamış yalnızca esnek gerilmeli modlarda rezonansın biraz daha şiddetlendiği görülmüştür. Kutulama sonrasında 6 seramiğin sırası ile (0,1) moduna ait frekans değerleri sırasıyla 46,2, 49,8, 53,4, 48, 41,4 ve 47,4 kHz ve (0,2) moduna ait frekans değerleri sırasıyla 84,7, 84,3, 91, 87,9, 88,9 ve 89,3 kHz olarak ölçülmüştür. Frekans değerlerinde meydana gelen bu farklılıkların montajdan ve yapıştırıcıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. İki bileşenli yapıştırıcı ile bir araya getirilen cihazda yapıştırıcının kalınlığı ve yüzeylere tutuculuğu cihazın performansını önemli ölçüde etkilemektedir.



Şekil 4.24: a) Montaj işlemi sonrasında kutuplama yapılmadan alınan ve b) montaj işlemi sonrası kutuplama yapıldıktan sonra alınan admitans-frekans spektrumları.

Su altı ölçümü yapmak için esnek gerilmeli cihazın etrafı iki bileşenli poliüretan ile kaplanmıştır. Ayrıca poliüretan kaplama seramik ve su arasındaki akustik empedans uyumsuzluğunu elimine etmek amacı ile yapılmaktadır [9]. Kaplamanın tüm yüzeyde homojen dağılması ve aşırı kalın olmaması için daldırma yöntemi kullanılmıştır. Poliüretan kaplandıktan sonra hava ortamında 1-300 kHz frekansları aralığında alınan admitans-frekans grafiği Şekil 4.25’de verilmiştir. Poliüretan kaplanan seramiklerde rezonans piklerinin şiddetleri biraz sönümlenmiştir. Esnek gerilmeli modlar ve radyal mod frekans değerlerinin daha düşük değerlere kaydığı görülmektedir. Polimer ile kaplanmadan önce (0,1) ve (0,2) modlarının frekans değerleri tüm seramikler için sırasıyla 46-54 kHz ve 84-91 kHz aralıklarında iken polimer ile kaplandıktan sonra sırasıyla 39-46 kHz ve 79-83 kHz aralığında ölçülmüştür.



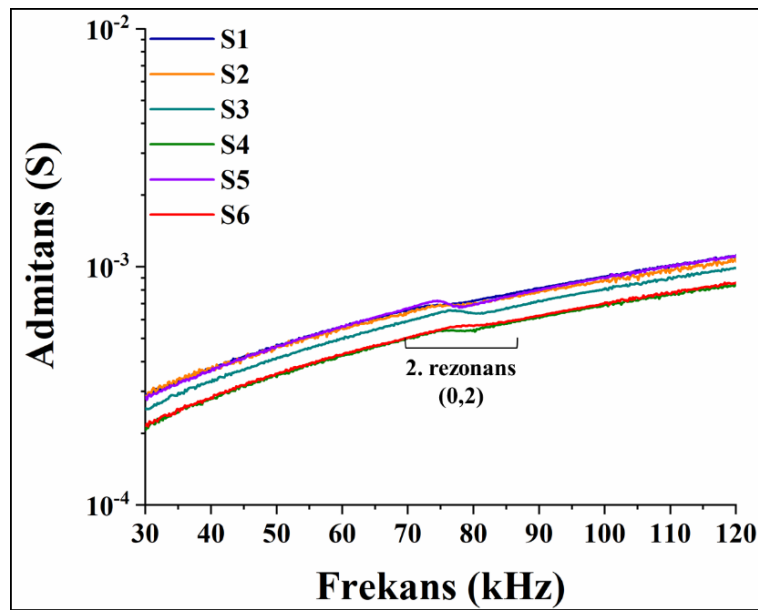
Şekil 4.25: Polimer ile kaplandıktan sonra alınan admitans-frekans spektrumları.

4.3.2. Su Ortamı Ölçüm Sonuçları

Su altı ölçümlerine ait 30-120 kHz frekans aralığındaki admitans-frekans eğrileri Şekil 4.26’da verilmiştir. Alınan ölçümlerde 1. rezonans modunda anomali meydana geldiği görülmüştür. Bu durumun ölçüm yapılan su tankının küçük olması nedeni ile tankın duvarlarından meydana gelen yansımalar ile ölçümün düşük frekanslarda yapay olarak sapmasından kaynaklanmaktadır. Su tankının boyutları ölçüm yapılan

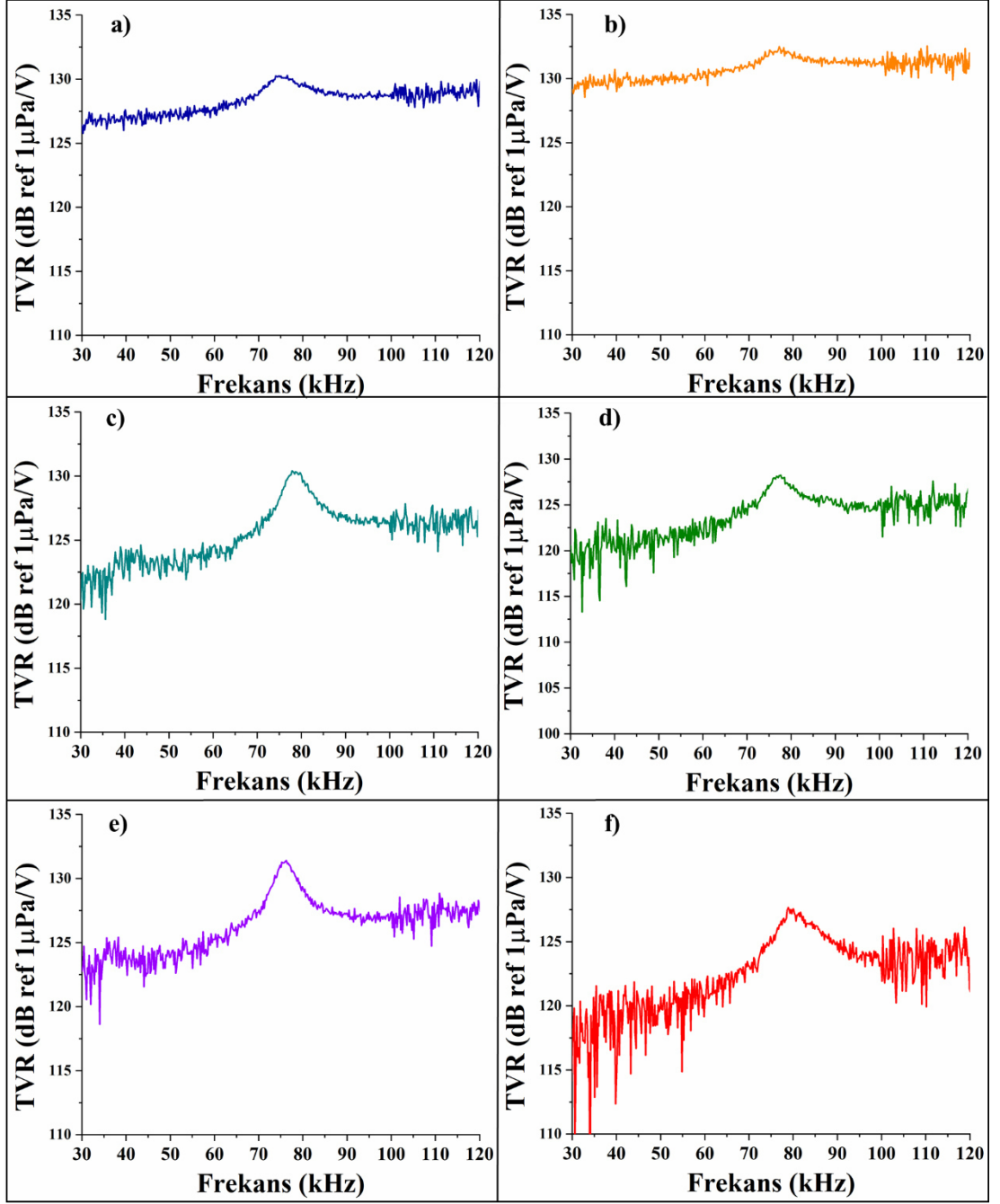
frekanstaki dalga boyunun birkaç katı olması gerekmektedir. 30 kHz frekansının altında bu koşullar sağlanamamıştır. Bu nedenle su altında alınan ölçümlere ait tüm grafikler 30 kHz frekansından başlayarak çizilmiştir.

Şekil 4.26'da 2. rezonans modu (0,2) incelendiğinde piklerin daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir. 2. rezonans modu (0,2) 73-79 kHz aralığında ölçülmüştür. Su basıncı nedeniyle piklerin daha da sönümlendiği görülmektedir. Su altında ölçülen frekansa bağlı admitans faz açısı verileri kullanılarak Bölüm 3'te verilen Eşitlik (3.15) ve Eşitlik (3.16) yardımı ile iletim voltajı cevabı (TVR) ve serbest alan voltaj hassasiyeti (FFVS) hesaplanmıştır.



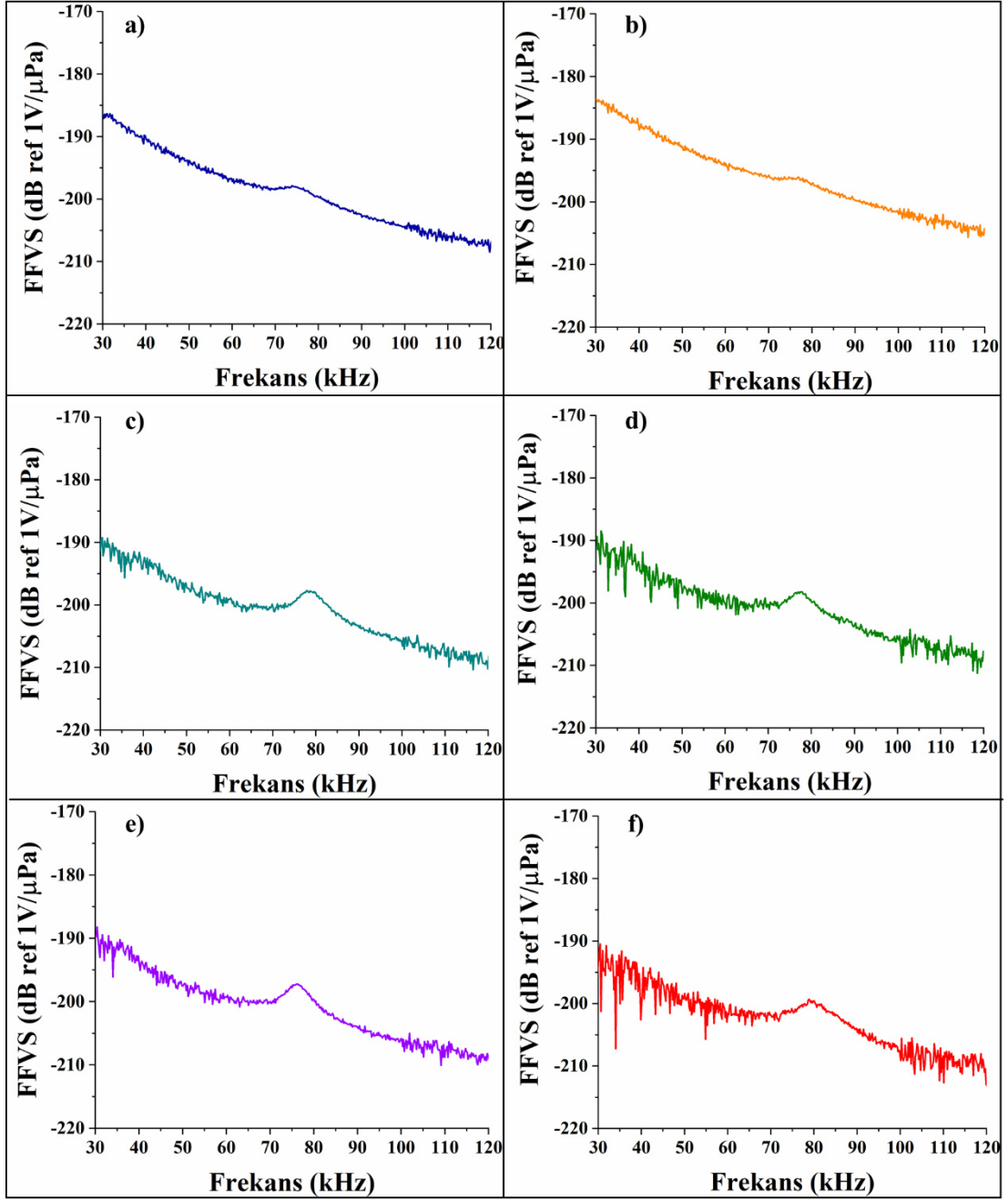
Şekil 4.26: Su altında alınan admitans-frekans spektrumları.

Şekil 4.27'de tüm seramiklere ait TVR-frekans grafikleri verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde 2. rezonans modunda (0,2) 6 seramik için TVR değerleri sırası ile 130, 132,5, 130,4, 128, 131,4 ve 127,7 dB civarındadır.



Şekil 4.27: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 ve f) S6 seramiklerine ait TVR-frekans grafikleri.

Şekil 4.28’de tüm seramiklerin FFVS-frekans grafikleri verilmiştir. TVR sonuçlarında yansımalar nedeni ile ortaya çıkan gürültülü eğriler FFVS grafiklerinde de görülmektedir. Tüm seramikler için 2. rezonans modu (0,2) frekansında FFVS değerleri sırasıyla -197,9, -196,-197,7, -198, -197 ve -199 dB olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.28: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 ve f) S6 seramiklerine ait FFVS-frekans grafikleri.

TVR ve FFVS sonuçları incelendiğinde her bir cihaz için TVR ve FFVS değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Logaritmik skalada 1 dB değerindeki farklar büyük miktarda güç kaybına neden olmaktadır. Cihaz montajının el ile yapılması, yapıştırıcı kalınlığı, yapıştırıcının homojen dağılımı ve bağlantı sağlanması için uç kısımda kullanılan elektrotun süreksizliğe neden olması gibi çeşitli etmenler nedeniyle array yapmak için birbiri ile özdeş cihaz üretimi gerçekleştirilememiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Li, Sb ve Ta ile modifiye edilmiş KNN seramikleri columbite ve oksitlerin karışımı olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilerek, Li, Sb ve Ta'un ve aynı zamanda üretim yöntemlerinin $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$ (KNLNTS) seramiklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Ayrıca 1100°C'de 4 saat ve 8 sinterleme koşullarında her iki üretim yönteminde de seramikler üretilerek sinterlenme süresinin KNLNTS seramikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Columbite yönteminde sinterleme süresindeki artış ile alkali elementlerin buharlaşmasında artış olduğu ve böylece stokiometri bozularak XRD sonuçlarında yapıda tetragonal tungsten bronz yapısına sahip ikincil faz oluştuğu görülmüştür. Mikroyapı sonuçları incelendiğinde tane büyüklüğü ve şeklinin üretim yöntemiyle birlikte değiştiği gözlenmiştir. Tane büyüklüğü ve morfolojisi malzemenin elektriksel özelliklerini de etkilemektedir. KM'nin daha büyük tane boyutu, zorlayıcı elektrik alanda (E_C) bir artışa neden olmuştur. Zorlayıcı alan (E_C) değeri KM için ~14 kV/cm ve KC için ~12,3 kV/cm olarak ölçülmüştür. Li, Ta ve Sb ilavesi ile seramiğin T_{O-T} faz geçişin oda sıcaklığının altına kaydığı gözlenmiştir. Böylece saf KNN ile kıyaslandığında her iki üretim yöntemi ile üretilen KNLNTS seramikleri için piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Fakat tüm sonuçlar incelendiğinde oksitlerin karışımı yöntemi ile 4 saat sinterlenen seramiğin en iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Böylece uygun üretim yönteminin oksitlerin karışımı yöntemi olduğuna karar verilmiştir ve en iyi sonuçlar 4 saat 1100°C sinterleme koşullarında elde edilmiştir. Columbite yöntemi hem uzun ve karmaşık bir akışa sahiptir ve seramikler oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen seramiklere göre daha düşük elektriksel özellikler sergilemektedirler.

Oksitlerin karışımı yöntemi ile üretilen; Li, Ta ve Sb ile modifiye edilen KNLNTS seramikleri iyi elektriksel özellikler göstermelerine rağmen kutuplama sırasında dielektrik bozulmaya uğramaktadırlar. Bu sorunun giderilmesi ve elektromekanik özelliklerini arttırmak amacı ile %0,25, %0,50 ve %1,00 oranlarında sinterleme katkısı olarak CuO ilave edilmiştir. Sıvı faz oluşumu ile daha yoğun bir yapı elde edilmiştir ve kutuplama probleminin üstesinden gelinmiştir. CuO katkılı KNLNTS seramiklerinin faz açılarında önemli derecede artış gözlenmiştir. CuO saf KNN'e katkıldığında seramiğe sert piezoelektrik özellikler kazandırmaktadır (bkz.

Başlık 2.3.4.). Ancak KNLNTS seramiklerine CuO ilave edildiğinde seramikte Q_m artışı, d_{33} ve ϵ_r azaltılması ile ‘sert’ piezoelektrik karakteri indüklemiş, aynı zamanda k_p artışı ve E_C azalması ile ‘yumuşak’ piezoelektrik karakter kazandırdığı görülmüştür. Bunun nedeni CuO’ın hem A-bölgesine hem de B-bölgesine yerleşerek alıcı (acceptor) ve verici (donor) katkıların etkilerini bir arada göstermesidir.

Deniz kabuğu formunda (Sea-Shell) esnek gerilmeli dönüştürücü, oksitlerin karışımı yöntemi ile sentezlenen CuO katkılı KNLNTS seramikleri kullanılarak üretilmiştir. Yeni ve eşsiz tasarımı olan Sınıf V esnek gerilmeli dönüştürücü kurşunsuz sistemlerde ilk kez kullanılmıştır. Esnek gerilmeli dönüştürücü cihazın hava ve su ortamında analizleri yapılmıştır. Admitans grafiğinde 1. rezonans-(0,1) mod, 2. rezonans-(0,2) mod, 3. rezonans, 4. rezonans-(0,3) mod ve kalınlık moduna ait radyal rezonans frekansı meydana gelmiştir. Cihazın düşük frekanslarda çalışması nedeniyle 100 kHz frekansın altındaki (0,1) ve (0,2) moduna ait sonuçlar dikkate alınmıştır.

Bu çalışmanın devamında esnek gerilmeli dönüştürücülerin %0,50 mol CuO katkılı KNLNTS seramiklerinden üretilerek bu esnek gerilmeli cihaz performansının hava ve su ortamında test edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Smith B. V., (1994), "The modelling of underwater, electroacoustic, sonar transducers", *Applied Acoustics*, 41 (4), 337–363.
- [2] Sherman C. H., Butler J. L., (2007), "Transducers and Arrays for Underwater Sound", 1st Edition, Springer New York.
- [3] Zhang S., Li F., Jiang X., Kim J., Luo J., Geng X., (2015), "Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review", *Progress in Materials Science*, 68, 1–66.
- [4] Tressler J. F., Alkoy S., Newnham R. E., (1998), "Piezoelectric sensors and sensor materials", *Journal of Electroceramics*, 2 (4), 257–272.
- [5] Akça E., Yılmaz H., (2019), "Lead-free potassium sodium niobate piezoceramics for high-power ultrasonic cutting application: Modelling and prototyping", *Processing and Application of Ceramics*, 13 (1), 65–78.
- [6] Zhang L., Shen J., Yu J., Zhao H., Xiu Z., Yan C., Li C., Dong J., Ma Y., (2011), "Normal sintering and electric properties of (K,Na,Li)(Nb,Sb)O₃ lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of Electroceramics*, 26 (1–4), 105–111.
- [7] Mensur Alkoy E., and Berksoy Yavuz A., (2012), "Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper-oxide-added potassium sodium niobate ceramics", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 59 (10), 2121–2128.
- [8] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., (2004), "Lead-free piezoceramics", *Nature*, 432 (7013), 84-87.
- [9] Kaya M.Y., (2018), "Esnek gerilmeli dönüştürücü tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [10] Kao C. K., (2004), "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes", 1st Edition, Elsevier Academic Press.
- [11] Uchino K., (2017), "Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology", 2nd Edition, Elsevier Ltd.
- [12] Kasap S. O., (2018), "Principles of Electronic Materials & Devices", 4th Edition, McGraw-Hill Education.
- [13] Newham R. E., (2005), "Properties of Materials Anisotropy, Symmetry, Structure", 1st Edition, Oxford University Press.
- [14] Haertling G. H., (1999), "Ferroelectric ceramics: History and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797–818.

- [15] Moulson A. J., Herbert J. M., (2003), “Electroceramics Materials Properties and Applications”, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd.
- [16] Tilley R. J. D., Understanding Solids The Science of Materials”, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd.
- [17] Damjanovic D., (1998), "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", Reports on Progress in Physics, 61 (9), 1267–1324.
- [18] Moure C., Peña O., (2015), "Recent advances in perovskites: Processing and properties", Progress in Solid State Chemistry, 43 (4), 123–148.
- [19] Glazer A. M., (1975), "Simple ways of determining perovskite structures", Acta Crystallographica Section A, 31 (6), 756–762.
- [20] Zhang Y., Li J. F., (2019), "Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics", Journal of Materials Chemistry C, 7 (15), 4284–4303.
- [21] Guyonnet J., (2014), “Ferroelectric Domain Walls: Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force Microscopy”, Doktora Tezi, University of Geneva, Switzerland.
- [22] Potnis P. R., Tsou N. T., Huber J.E., (2010), "A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals", Materials, 4 (2), 417–447.
- [23] Jin L., Li F., Zhang S., (2014), "Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures", Journal of the American Ceramic Society, 97 (1), 1–27.
- [24] Liu G., Zhang S., Jiang W., Cao W., (2015), "Losses in ferroelectric materials", Materials Science and Engineering R: Reports, 89, 1–48.
- [25] Bar-Cohen, Y. (Ed.). (2014), “High Temperature Materials and Mechanisms”, 1st Edition, CRC Press.
- [26] Kwok K. W., Lee T., Choy S. H., Chan H. L. W., (2010), “Lead-Free Piezoelectric Transducers for Microelectronic Wirebonding Applications,” Piezoelectric Ceramics, 3, 145-64.
- [27] Rödel J., Jo W., Seifert K. T. P., Anton E.M., Granzow T., Damjanovic D., (2009), "Perspective on the development of lead-free piezoceramics", Journal of the American Ceramic Society, 92 (6), 1153–1177.
- [28] Wu J., Xiao D., Zhu J., (2015), "Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries", Chemical Reviews, 115 (7), 2559–2595.

- [29] Wang K., Li J.F., (2012), "(K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement", *Journal of Advanced Ceramics*, 1 (1), 24–37.
- [30] Wu J., (2018), "Advances in lead-free piezoelectric materials", 1st Edition, Springer.
- [31] Baettig P., Schelle C. F., LeSar R., Waghmare U. V., Spaldin N.A., (2005), "Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics", *Chemistry of Materials*, 17 (6), 1376–1380.
- [32] Takenaka T., Nagata H., (2005), "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), 2693–2700.
- [33] Panda P. K., Sahoo B., (2015), "PZT to lead free piezo ceramics: A review", *Ferroelectrics*, 474 (1), 128–143.
- [34] Jaffe B., Cook Jr W. R., Jaffe H., (1971), "Piezoelectric Ceramics", 2nd. Edition, Academic Press.
- [35] Wood E. A., (1951), "Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO₃ compounds ", *Acta Crystallographica*, 4 (4), 353–362.
- [36] Hao J., Li W., Zhai J., Chen H., (2019), "Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics", *Materials Science and Engineering R: Reports*, 135 (July 2018), 1–57.
- [37] Safari A., Akdoğan E. K., (2008), "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", 1st Edition, Springer Science & Business Media.
- [38] Villafuerte-Castrejón M. E., Morán E., Reyes-Montero A., Vivar-Ocampo R., Peña-Jiménez J. A., Rea-López S. O., Pardo L., (2016), "Towards lead-free piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge", *Materials*, 9 (1), 1–27.
- [39] Wang K., Li J. F., (2007), "Analysis of crystallographic evolution in (Na,K) Nb O₃ -based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction", *Applied Physics Letters*, 91 (26), 10–13.
- [40] Maeder M. D., Damjanovic D., Setter N., (2004), "Lead free piezoelectric materials", *Journal of Electroceramics*, 13 (1–3), 385–392.
- [41] Leontsev S. O., Eitel R. E., (2010), "Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(4), 044302.
- [42] Jaegar R. E., Egerton L., (1962), "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates", *Journal of the American Ceramic Society*, 45 (5), 209–213.

- [43] Jarupoom P., Pengpat K., Eitssayeam S., Intatha U., Rujijanagul G., Tunkasiri T., (2008), "Structures and properties of lead-free NKN piezoelectric ceramics", *Ferroelectrics, Letters Section*, 35 (5–6), 119–127.
- [44] Zhang J. L., Zong X. J., Wu L., Gao Y., Zheng P., Shao S. F., (2009), "Polymorphic phase transition and excellent piezoelectric performance of $(\text{K}_{0.55}\text{Na}_{0.45})_{0.965}\text{Li}_{0.035}\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_3$ lead-free ceramics", *Applied Physics Letters*, 95 (2), 1–4.
- [45] Chang Y., Yang Z., Xiong L., Liu Z., Wang Z., (2008), "Phase structure, microstructure, and electrical properties of Sb-modified (K, Na, Li) (Nb, Ta) O_3 piezoelectric ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (7), 2211–2216.
- [46] Ming B. Q., Wang J. F., Qi P., Zang G. Z., (2007), "Piezoelectric properties of (Li, Sb, Ta) modified (Na,K) NbO_3 lead-free ceramics", *Journal of Applied Physics*, 101(5), 054103.
- [47] Mensur Alkoy E., Papila M., (2010), "Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics", *Ceramics International*, 36 (6), 1921–1927.
- [48] Mgbemere H. E., Herber R. P., Schneider G. A., (2009), "Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (9), 1729–1733.
- [49] Rubio-Marcos F., Romero J. J., Navarro-Rojero M. G., Fernandez J. F., (2009), "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (14), 3045–3052.
- [50] Park B. C., Hong I. K., Jang H. D., Tran V. D. N., Tai W. P., Lee J. S., (2010), "Highly enhanced mechanical quality factor in lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics by co-doping with $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ and CuO ", *Materials Letters*, 64 (14), 1577–1579.
- [51] Wang K., Li J. F., (2010), "Domain engineering of lead-free Li-modified (K,Na) NbO_3 polycrystals with highly enhanced piezoelectricity", *Advanced Functional Materials*, 20 (12), 1924–1929.
- [52] Mensur-Alkoy E., Berksoy-Yavuz A., Alkoy S., (2013), "Electrical properties and impedance spectroscopy of lithium modified potassium sodium niobate ceramics", *Ferroelectrics*, 447 (1), 95–107.
- [53] Mensur-Alkoy E., Berksoy-Yavuz A., (2016), "Effect of powder processing conditions on the electromechanical properties of lithium doped potassium sodium niobate", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55 (6), 246–252.

- [54] Guo Y., Kakimoto K. I., Ohsato H., (2004), "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics", *Applied Physics Letters*, 85 (18), 4121–4123.
- [55] Yang D., Wei L. L., Chao X. L., Yang Z. P., Zhou X. Y., (2016), "First-principles calculation of the effects of Li-doping on the structure and piezoelectricity of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (11), 7702–7706.
- [56] Wongsanmai S., Ananta S., Yimmirun R., (2012), "Effect of Li addition on phase formation behavior and electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead free ceramics", *Ceramics International*, 38 (1), 147–152.
- [57] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., (2004), "High performance lead-free piezoelectric material", *Nature*, 41 (2), 22–28.
- [58] Wu J., Tao H., Yuan Y., Lv X., Wang X., Lou X., (2015), "Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium-sodium niobate lead-free ceramics", *RSC Advances*, 5 (19), 14575–14583.
- [59] Huang R., Yan D., Zhao Y., Zhou H., (2017), "The effect of B-site substitution on the structural evolution and electrical properties of lead-free $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ceramics", *Ceramics International*, 43 (3), 2927–2932.
- [60] Zuo R., Fu J., Lv D., Liu Y., (2010), "Antimony tuned rhombohedral-orthorhombic phase transition and enhanced piezoelectric properties in sodium potassium niobate", *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (9), 2783–2787.
- [61] Sundar S., Chakravarty J., (2010), "Antimony toxicity", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7 (12), 4267–4277.
- [62] Sung Y. S., Lee J. H., Kim S. W., Lee T. H., Kim J. M., Cho J. H., Song T. K., Kim M. H., Park T. G., (2012), "Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics by Ta substitution", *Ceramics International*, 38 (SUPPL. 1), S301–S304.
- [63] Schiemer J., Liu Y., Carpenter M., Withers R., (2012), "The effect of Ta doping on the phase transitions and the piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_3$ ", *Ferroelectrics*, 429 (1), 95–102.
- [64] Lv Y. G., Wang C. L., Zhang J. L., Wu L., Zhao M. L., Xu J. P., (2009), "Tantalum influence on physical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics", *Materials Research Bulletin*, 44 (2), 284–287.
- [65] Jean F., Schoenstein F., Zaghrioui M., Bah M., Marchet P., Bustillo J., Giovannelli F., Monot-Laffez I., (2018), "Composite microstructures and piezoelectric properties in tantalum substituted lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ceramics", *Ceramics International*, 44 (8), 9463–9471.

- [66] Wang T., Wang D., Liao Y., Zheng Q., Sun H., Kwok K.W., Jiang N., Jie W., Xu C., Lin D., (2018), "Defect structure, ferroelectricity and piezoelectricity in Fe/Mn/Cu-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (15), 4915–4921.
- [67] Mensur-Alkoy E., Berksoy A., (2010), "Effect of Cu and Li addition on the electrical properties of KNN ceramics", *2010 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF)*, 1–4.
- [68] Mensur-Alkoy E., Berksoy A., Tekdas A.S., (2011), "Electric Field-Induced Strain Behavior in Lithium- and Copper-Added Potassium Sodium Niobate Piezoceramics and 1–3 Piezocomposites", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 58 (9), 1804–1810.
- [69] Chen K., Zhang F., Li D., Tang J., Jiao Y., An L., (2016), "Acceptor doping effects in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Ceramics International*, 42 (2), 2899–2903.
- [70] Zhao Z. H., Dai Y., Huang F., (2019), "The formation and effect of defect dipoles in lead-free piezoelectric ceramics: A review", *Sustainable Materials and Technologies*, 20, e00092.
- [71] Wang T., Liao Y., Wang D., Zheng Q., Liao J., Xie F., Jie W., Lin D., (2019), "Cycling- and heating-induced evolution of piezoelectric and ferroelectric properties of CuO-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramic", *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (1), 351–361.
- [72] Shao B., Qiu J. H., Zhu K. J., Cao Y., Ji H. L., (2012), "Effect of CuO on dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.87}Ta_{0.06}Sb_{0.07})O_3$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 515, 128–133.
- [73] Thong H. C., Zhao C., Zhou Z., Wu C. F., Liu Y. X., Du Z. Z., Li J. F., Gong W., Wang K., (2019), "Technology transfer of lead-free (K, Na) NbO_3 -based piezoelectric ceramics", *Materials Today*, 29 (October), 37–48.
- [74] Oh Y., Noh J., Yoo J., Kang J., Hwang L., Hong J., (2011), "Dielectric and Piezoelectric Properties Device Applications", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 58 (9), 1860–1866.
- [75] Jeong C. K., Park K. I, Ryu J., Hwang G. T., Lee K. J., (2014), "Large-area and flexible lead-free nanocomposite generator using alkaline niobate particles and metal nanorod filler", *Advanced Functional Materials*, 24 (18), 2620–2629.
- [76] Ou-Yang J., Zhu B., Zhang Y., Chen S., Yang X., Wei W., (2015), "New KNN-based lead-free piezoelectric ceramic for high-frequency ultrasound transducer applications", *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 118 (4), 1177–1181.

- [77] Hughes, W. J., (2003), "Underwater Acoustic Transducers", Encyclopedia of Applied Physics, (1928).
- [78] Zhou T., Lan Y., Zhang Q., Yuan J., Li S., Wei L., (2018), "A conformal driving class IV flextensional transducer", Sensors (Switzerland), 18 (7).
- [79] Rolt K. D., (1990), "History of the flextensional electroacoustic transducer", The Journal of the Acoustical Society of America, 87 (3), 1340-1349.
- [80] Royster L. H., (1970), "The flextensional concept: A new approach to the design of underwater acoustic transducers", Applied Acoustics, 3 (2), 117–126.
- [81] Zhang J., Hughes W. J., Bouchilloux P., Meyer R. J., Uchino K., Newnham R. E., (1999), "Class V flextensional transducer: The cymbal", Ultrasonics, 37 (6), 387–393.
- [82] Lindberg J. F., (2002), "Material challenges for transducer designers in the 21 st century", International Society for Optics and Photonics , 4699, 485–498.
- [83] Onitsuka K., Dogan A., Tressler J. F., Xu Q., Yoshikawa S., Newnham R. E., (1995), "Metal-ceramic composite transducer, the "moonie"", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 6 (4), 447–455.
- [84] Meyer R. J., Dogan A., Yoon C., Pilgrim S. M., Newnham R. E., (2001), "Displacement amplification of electroactive materials using the cymbal flextensional transducer", Sensors and Actuators, A: Physical, 87 (3), 157–162.
- [85] Bejarano F., Feeney A., Lucas M., (2016), "Optimisation of a cymbal transducer for its use in a high-power ultrasonic cutting device for bone surgery", Physics Procedia, 87, 35–41.
- [86] Xu Y., (1991), "Ferroelectric Materials and Their Applications", 1st Edition, Elsevier Science Publishers B. V.
- [87] Li H., Daniel-Deng Z., Carlson T. J., (2012), "Piezoelectric materials used in underwater acoustic transducers", Sensor Letters, 10 (3–4), 679–697.
- [88] Rödel J., Webber K. G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., and Damjanovic D., (2015), "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", Journal of the European Ceramic Society, 35 (6), 1659–1681.
- [89] Valasek J., Cain M. G., Tesaş J., van Veghel M., (2014), "Springer Series in Measurement Science and Technology Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films".
- [90] Kaya M. Y., Mensur-Alkoy E., Gurbuz A., Oner M., Alkoy S., (2018), "Influence of compositional variation on the electrical properties of $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $[\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$ ceramics and their transducer application", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 65 (7), 1268–1277.

- [91] Ceramic, P. I., "Piezoelectric ceramic products: fundamentals, characteristics and applications", 2016.
- [92] Wang Y., Damjanovic D., Klein N., Setter N., (2008), "High-temperature instability of Li- and Ta-modified (K,Na)NbO₃ piezoceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (6), 1962–1970,
- [93] Priya S., Nahm S., (2013), "Lead-free piezoelectrics", Springer New York
- [94] Wang J., Zheng L., Yang B., Wang R., Huo X., Sang S., Wu J., Chang Y., Ning H., Lv T., Cao W., (2015), "Growth and characterization of lead-free ferroelectric (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ single crystal", *Journal of Crystal Growth*, 409, 39–43.
- [95] Hagh N. M., Jadidian B., Safari A., (2007), "Property-processing relationship in lead-free (K,Na,Li)NbO₃ solid solution system", *Journal of Electroceramics*, 18 (3–4), 339–346.
- [96] Le D. T., Kwon S. J., Yeom N. R., Lee Y. J., Jeong Y. H., Chun M. P., Nam J. H., Paik J. H., Kim B. I., Cho J. H., (2013), "Effects of the Domain Size on Local d₃₃ in Tetragonal (Na_{0.53} K_{0.45} Li_{0.02}) (Nb_{0.8} Ta_{0.2}) O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(1), 174–178.
- [97] Cao W., Randall C. A., (1996), "Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (10), 1499–1505.
- [98] Zhu R., Zhang Q., Fang B., Zhang S., Zhao X., Ding J., (2018), "Nanoscale insight of high piezoelectricity in high-T_C PMN-PH-PT ceramics", *Applied Physics Letters*, 112 (12).
- [99] Shen Z. Y., Xu Y., Li J. F., (2012), "Enhancement of Q_m in CuO-doped compositionally optimized Li/Ta-modified (Na,K)NbO₃ lead-free piezoceramics", *Ceramics International*, 38 (SUPPL. 1), S331–S334.
- [100] Shannon R. D., (1976), "Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr.*, A32, 751–767.
- [101] Li E., Kakemoto H., Wada S., Tsurumi T., (2007), "Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (6), 1787–1791.
- [102] Sheng Y., Huang Y., Chen C., Zhang M., Deng N., Ma L., (2018), "Effect of oriented defect-dipoles on the ferroelectric and piezoelectric properties of CuO-doped (K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.805}Ta_{0.075}Sb_{0.12}O₃ ceramics", *Ceramics International*, 44 (9), 10141–10146.
- [103] Zuo R., Ye C., Fang X., Yue Z., Li L., (2008), "Processing and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}(Ta_{0.1}Nb_{0.9})_{1-x}Cu_xO_{3-3x/2} lead-free ceramics",

Journal of the American Ceramic Society, 91 (3), 914–917.

- [104] Wang H. Q., Dai Y. J., Zhang X. W., (2012), "Microstructure and hardening mechanism of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with CuO doping sintered in different atmospheres", Journal of the American Ceramic Society, 95 (4), 1182–1184.
- [105] Marandian Hagh N., Kerman K., Jadidian B., Safari A., (2009), "Dielectric and piezoelectric properties of Cu^{2+} -doped alkali Niobates", Journal of the European Ceramic Society, 29 (11), 2325–2332.
- [106] Liao Y., Wang D., Wang H., Wang T., Zheng Q., Yang J., Kwok K. W., Lin D., (2019), "Transformation of hardening to softening behaviors induced by Sb substitution in CuO-doped KNN-based piezoceramics", Ceramics International, 45 (10), 13179–13186.
- [107] Zhang S., Lim J. B., Lee H. J., Shrout T. R., (2009), "Characterization of hard piezoelectric lead-free ceramics", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 56 (8), 1523–1527.
- [108] Lim J. B., Zhang S., Jeon J. H., Shrout T. R., (2010), "(K,Na) NbO_3 -based ceramics for piezoelectric “hard” lead-free materials", Journal of the American Ceramic Society, 93 (5), 1218–1220.

ÖZGEÇMİŞ

Havva Bayındır 1994 yılında Edirne’de doğdu. Lise öğrenimini 2012 yılında Lüleburgaz Lisesi’nde tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi’nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2017 yılında lisans eğitimini tamamladı ve 2018 yılı bahar döneminde Gebze Teknik Üniversitesinde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2018 yılı güz döneminde Prof. Dr. Sedat Alkoy yürütücülüğünde TÜBİTAK 116M216 araştırma projesinde proje asistanı olarak çalışmaya başladı.