

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOUYUMLU POTASYUM SODYUM NİYOBAT (KNN)
ESASLI PİEZOSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

NAZLI AKCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. METİN USTA

TEMMUZ 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOUYUMLU POTASYUM SODYUM NİYOBAT
(KNN) ESASLI PİEZOSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU

NAZLI AKCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. METİN USTA
2. DANIŞMAN: DR. YUSUF ÖZTÜRK

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF
BIOCOMPATIBLE POTASSIUM SODIUM NIOBATE
(KNN) BASED PIEZOCERAMICS**

NAZLI AKCAN

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING**

ADVISOR: PROF. DR. METİN USTA
Co-ADVISOR: DR. YUSUF ÖZTÜRK

JULY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/06/2025 tarih ve 2025/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nazlı AKCAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Salim Levent AKTUĞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇAVUŞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kurşunsuz piezoelektrik seramikler arasında çevre dostu bir alternatif olan Potasyum Sodyum Niyobat ($K_xNa_{1-x}NbO_3$) esaslı malzemelerin sinterlenebilirliğini artırmak, elektriksel özelliklerinde gelişim sağlamak ve biyoyumluluk üzerindeki etkilerini incelemektir. Öncelikle, stokiometrik oranın yapısal ve elektriksel özelliklere etkisini incelemek amacıyla $x=0,4-0,45-0,5-0,55-0,6$ olacak şekilde farklı K:Na oranlarında KNN piezoseramikleri üretilmiş ve en uygun performans gösteren stokiometrik oranlar $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$ (40:60) ve $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (50:50) olarak belirlenmiştir. Bu matrislere %0,25, %0,5 ve %1 mol oranlarında Ca ve Sr katkıları uygulanarak katkıların faz oluşumu, yoğunluk ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ca ve Sr katkılarının her iki stokiometrik oran (50:50 ve 40:60) için sinterlenebilirlik üzerinde olumlu etkileri gözlemlenmemiş, yoğunluk değerlerinde anlamlı bir artış sağlanamamıştır. Bununla birlikte, her iki katkı elementi de her iki stokiometrik matris yapısında elektriksel özellikler açısından iyileşmeler sağlamış, piezoelektrik ve dielektrik performansta artış gözlemlenmiştir. Katkı sonrası yeterli yoğunluk sağlanamadığı için, sinterlenebilirliği artırmak amacıyla %0,5 Ca katkılı 50:50 stokiometrik orana sahip KNN'ye geleneksel sinterleme, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma olmak üzere üç farklı sinterleme yöntemi uygulanmıştır. Sinterleme çalışmaları sonucunda en yüksek yoğunluk, hızlı ısıtma-yavaş soğutma tekniğiyle elde edilmiştir. Yapısal karakterizasyon kapsamında, faz bileşimi ve kristal yapı XRD ile, mikroyapı morfolojisi ise SEM ile incelenmiştir. Seramiklerin yoğunlukları, Arşimet prensibine dayalı yöntemle belirlenmiştir. Piezoelektrik özelliklerin değerlendirilmesinde piezoelektrik yük katsayısı d_{33} metre ile ölçülmüş; empedans analizörü yardımıyla rezonans ve antirezonans frekansları, direnç ve kapasitans değerleri elde edilmiştir. Bu ölçümler doğrultusunda dielektrik sabiti (K), mekanik kalite faktörü (Q_m), frekans sabiti (N) ve elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) gibi türetilmiş parametreler hesaplanmıştır. Biyoyumluluk değerlendirmeleri kapsamında, hücresel toksisiteyi belirlemek amacıyla MTT testi ve kan ile etkileşimi incelemek üzere hemoliz analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan MTT testinde, tüm numune gruplarında hücre canlılığı %90'ın üzerinde bulunarak sitotoksik olmadıkları gösterilmiştir. Hemoliz test sonuçları ise numunelerin kan hücreleriyle temaslarında olumsuz etki göstermediğini ve yüksek hemoyumluluk sergilediğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz Piezoseramik, KNN (Potasyum Sodyum Niyobat), Biyoyumluluk

ABSTRACT

The aim of this study is to enhance the sinterability, improve the electrical properties, and investigate the biocompatibility of Potassium Sodium Niobate ($K_xNa_{1-x}NbO_3$, KNN), an environmentally friendly alternative among lead-free piezoelectric ceramics. Initially, KNN ceramics were synthesized with varying K:Na ratios ($x = 0,4-0,45-0,5-0,55-0,6$) to examine the effect of stoichiometry on structural and electrical properties. The compositions with the best performance were identified as $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$ (40:60) and $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (50:50). These two compositions were further modified with 0,25, 0,5, and 1 mol% of Ca and Sr dopants to investigate the effects on phase formation, density, and electrical properties. The results showed that neither Ca nor Sr doping significantly improved the sinterability or density for either stoichiometric ratio. However, both dopants contributed to enhancements in electrical performance, leading to increased piezoelectric and dielectric properties in both KNN matrices. Due to insufficient densification after doping, three different sintering techniques-conventional sintering, rapid heating-slow cooling, and rapid heating-rapid cooling-were applied to the $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ composition doped with 0,5 mol% Ca in order to improve densification. Among these, the rapid heating-slow cooling method yielded the highest relative density. For structural characterization, phase composition and crystal structure were analyzed via X-ray diffraction (XRD), while microstructural morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM). The densities of the ceramics were determined using the Archimedes method. Piezoelectric properties were evaluated by measuring the piezoelectric charge coefficient (d_{33}), and impedance analysis was used to obtain resonance and antiresonance frequencies, resistance, and capacitance values. Based on these measurements, derived parameters such as dielectric constant (K), mechanical quality factor (Q_m), frequency constant (N), and electromechanical coupling coefficient (k_p) were calculated. In terms of biocompatibility, both the MTT assay (to assess cytotoxicity) and hemolysis analysis (to evaluate blood compatibility) were conducted. The MTT results showed cell viability above 90% for all sample groups, indicating non-cytotoxic behavior. Hemolysis test results demonstrated that samples exhibited hemolysis rates below the acceptable threshold, confirming no adverse interaction with blood cells and indicating high hemocompatibility.

Keywords: Lead-free Piezoceramic, KNN (Potassium Sodium Niobate), Biocompatibility

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi, tecrübe ve rehberliğiyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Metin Usta'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım ve TÜBİTAK MAM bünyesinde yürütülen projede, her aşamada akademik birikimini ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli eş danışmanım Dr. Yusuf Öztürk'e gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmam, "TÜBİTAK 1004" programı kapsamında yürütülen ve 20AG004 numaralı "Sert Doku Onarımı için Nanokompozit Biyomalzemelerin Geliştirilmesi" başlıklı proje ile desteklenmiştir. Bu değerli destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Biyouyumluluk karakterizasyon çalışmalarım sırasında verdikleri danışmanlık, sağladıkları destek ve laboratuvar imkanları için İstinye Üniversitesi Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Araştırma ve Uygulama Merkezi (İSUKÖK) öğretim üyesi Doç. Dr. Ayça Bal Öztürk'e ve Uzman Araştırmacı Gülşah Torkay'a teşekkür ederim.

Akademik ve manevi katkılarını her zaman hissettiren Kıdemli Uzman Araştırmacı Aydın Süleyman Güzel'e, Baş Teknisyen Bilal Alcan'a, Kıdemli Baş Teknisyen Cem Berk ve TÜBİTAK MAM Piezoelektrik Teknolojiler Laboratuvarı üyelerine içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca, laboratuvar sürecinin her anında hem teknik hem de manevi anlamda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana yalnızca bir çalışma arkadaşı değil, aynı zamanda gerçek bir dost olan ve tez sürecinde her zaman yanımda olarak birlikte çalışmanın ötesinde dostluğuyla da bana güç veren sevgili Kübra Demirci'ye gönülden teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her anında koşulsuz desteğini ve sevgisini hissettiğim kıymetli anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROSERAMİK MALZEMELER	3
2.1. Dielektrik Özellikler	4
2.2. Piezoelektrik Özellikler	7
2.3. Ferroelektrik Özellikler	12
2.4. Perovskit Yapı	14
3. KURŞUNSUZ PİEZOSERAMİK MALZEMELER	16
3.1. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Piezoseramik Malzemelerin Yapısı	18
3.2. KNN Esaslı Piezoseramik Tozları Sentezleme Yöntemleri	21
3.3. KNN Esaslı Piezoseramik Malzemelerin Proses Zorlukları	25
3.4. KNN Esaslı Piezoseramiklere Yapılan Katkı Çalışmaları	29
3.5. KNN Esaslı Piezoseramiklerin Biyomalzeme Olarak Kullanımı	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1. Tozların Sentezi	35
4.2. Sinterleme	37
4.3. Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları	38
4.3.1. Kimyasal Bileşim, Faz Analizi ve Mikroyapı Karakterizasyonu	38
4.3.2. Yoğunluk Karakterizasyonu	39
4.3.3. Elektriksel Karakterizasyon	39
4.3.4. Biyoyumluluk Karakterizasyonu	42
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	45
5.1. Hammadde Karakterizasyonu	45
5.1.1. XRF Analizi	45
5.1.2. XRD Analizi	46
5.2. K:Na Oranlarına Göre KNN Seramiklerinin Karakterizasyonu	49
5.2.1. XRD Analizi	49
5.2.2. Yoğunluk Analizi	52
5.2.3. Elektriksel Karakterizasyon	53
5.3. Ca Katkılı KNN Piezoseramiklerinin Karakterizasyonu	54
5.3.1. XRD Analizi	54
5.3.2. Yoğunluk Analizi	58
5.3.3. Elektriksel Karakterizasyon	59
5.4. Sr Katkılı KNN Piezoseramiklerinin Karakterizasyonu	65
5.4.1. XRD Analizi	65
5.4.2. Yoğunluk Analizi	68

5.4.3. Elektriksel Karakterizasyon	69
5.5. Sinterleme Çalışması Karakterizasyonu	74
5.5.1. XRD Analizi	75
5.5.2. SEM Analizi	76
5.5.3. Yoğunluk Analizi	79
5.5.4. Elektriksel Karakterizasyon	80
5.6. Biyouyumluluk Özelliklerinin Değerlendirilmesi	84
5.6.1. Hücre Canlılığı Analizi (MTT Testi)	84
5.6.2. Hemolitik Etki Analizi (Hemoliz Testi)	88
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	99
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	100



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

K	: Dielektrik sabiti
ϵ_0	: Vakumun geçirgenliği
ϵ	: Malzeme elektriksel geçirgenliği
Q_m	: Mekanik kalite faktörü
N	: Frekans sabiti
k_p	: Elektromekanik bağlaşma katsayısı
d_{33}	: Piezoelektrik yük katsayısı
Z_m	: Empedans
kHz	: Kiloherertz
f_r	: Rezonans frekansı
f_a	: Antirezonans frekansı
C	: Kapasitans
d	: Kalınlık
A	: Yüzey alanı
M_D	: Suyu doymuş ağırlık
M_A	: Askıda ağırlık
M_K	: Kuru ağırlık
ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluğu
gr	: Gram
cm	: Santimetre
μm	: Mikrometre
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
T_c	: Curie sıcaklığı
KNN	: Potasyum sodyum niyobat
KN	: Potasyum niyobat
NN	: Sodyum niyobat
BT	: Baryum titanat
BNT	: Bizmut sodyum titanat
BKT	: Bizmut potasyum titanat
BLSF	: Bizmut katmanlı yapılar
PZT	: Kurşun zirkonyum titanat
PMN	: Kurşun magnezyum niyobat
PLZT	: Kurşun lantan zirkonat titanat
40:60	: $K_{0.4}Na_{0.6}NbO_3$
45:55	: $K_{0.45}Na_{0.55}NbO_3$
50:50	: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$
55:45	: $K_{0.55}Na_{0.45}NbO_3$
60:40	: $K_{0.6}Na_{0.4}NbO_3$
MTT	: 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür
PBS	: Fosfat tamponlu salin
PES	: Polieter sülfon
XRF	: X-ışınları floresan spektrometresi
XRD	: X-ışını kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: a) Elektronik b) İyonik c) Dipolar d) Uzak yükleri kutuplanma mekanizmaları.	5
Şekil 2.2: a) Düz piezoelektrik etki b) Ters piezoelektrik etkinin temsili gösterimi.	8
Şekil 2.3: Piezoelektrik özellik gösteren kristal sistemlerin sınıflandırılması.	9
Şekil 2.4: Piezoelektrik malzemelerin elektriksel ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.	10
Şekil 2.5: Ferroelektriklerde polarizasyon elektrik alan döngüsü.	13
Şekil 2.6: Perovskit ABO_3 yapısı.	15
Şekil 3.1: $(1-x)KNbO_3-xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait ikili faz diyagramı.	18
Şekil 3.2: Saf KNN'nin faz geçişlerinin şematik gösterimi.	20
Şekil 3.3: KNN ortorombik yapısının oda sıcaklığındaki şematik gösterimi a) Perovskit tipi ABO_3 alt hücresi, b) Alt hücrenin b eksenini boyunca izdüşümü, c) Geometrik ilişkiyi göstermek için dört komşu alt hücre gösterimi (Nb ve O atomları ihmal edilmiştir).	21
Şekil 3.4: a) Planet bilyalı değirmen b) Öğütücü kavanozunun kesiti.	22
Şekil 3.5: KN-NN Faz Diyagramı.	27
Şekil 4.1: Katı hal toz sentezleme yöntemi akış şeması.	37
Şekil 5.1: K_2CO_3 tozuna ait XRD grafiği.	46
Şekil 5.2: Na_2CO_3 tozuna ait XRD grafiği.	47
Şekil 5.3: Nb_2O_5 tozuna ait XRD grafiği.	47
Şekil 5.4: $CaCO_3$ tozuna ait XRD grafiği.	48
Şekil 5.5: $SrCO_3$ tozuna ait XRD grafiği.	48
Şekil 5.6: Kalsinasyon sonrası farklı K:Na stokiometrilinde sentezlenen KNN tozlarına ait XRD grafiği.	50
Şekil 5.7: Sinter sonrası farklı K:Na stokiometrilindeki seramiklere ait XRD grafiği.	50
Şekil 5.8: $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması a) Kalsinasyon sonrası b) Sinter sonrası.	51
Şekil 5.9: Farklı K:Na stokiometrilinde üretilen seramiklere ait deneysel yoğunluk değerleri.	52
Şekil 5.10: Farklı K:Na stokiometrilinde üretilen seramiklere ait piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.	53
Şekil 5.11: Ca Katkılı 40:60 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.	55
Şekil 5.12: Ca Katkılı 50:50 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.	55
Şekil 5.13: Ca Katkılı 40:60 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.	56
Şekil 5.14: Ca Katkılı 50:50 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.	56
Şekil 5.15: Ca Katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerine ait $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması.	57
Şekil 5.16: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin deneysel yoğunluk değerleri.	58

Şekil 5.17: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.	59
Şekil 5.18: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin dielektrik sabiti (K) değerleri.	61
Şekil 5.19: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.	62
Şekil 5.20: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin frekans sabiti (N) değerleri.	63
Şekil 5.21: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.	64
Şekil 5.22: Sr Katkılı 40:60 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.	65
Şekil 5.23: Sr Katkılı 50:50 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.	66
Şekil 5.24: Sr Katkılı 40:60 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.	66
Şekil 5.25: Sr Katkılı 50:50 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.	67
Şekil 5.26: Sr Katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerine ait $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması.	67
Şekil 5.27: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin deneysel yoğunluk değerleri.	68
Şekil 5.28: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.	70
Şekil 5.29: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin dielektrik sabiti (K) değerleri.	71
Şekil 5.30: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.	72
Şekil 5.31: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin frekans sabiti (N) değerleri	73
Şekil 5.32: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.	74
Şekil 5.33: %0,5 Ca katkılı 50:50 seramiğine ait üç farklı sinter tekniği sonrası XRD grafiği.	75
Şekil 5.34: a) Geleneksel sinter b) Hızlı ısıtma-yavaş soğutma c) Hızlı ısıtma-hızlı soğutma kırık yüzey SEM görüntüleri (100 μ m).	77
Şekil 5.35: a) Geleneksel sinter b) Hızlı ısıtma-yavaş soğutma c) Hızlı ısıtma-hızlı soğutma kırık yüzey SEM görüntüleri (50 μ m).	78
Şekil 5.36: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu deneysel yoğunluk değerleri.	79
Şekil 5.37: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.	80
Şekil 5.38: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu dielektrik katsayısı (N) değerleri.	81
Şekil 5.39: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.	82
Şekil 5.40: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu frekans sabiti (N) değerleri.	83
Şekil 5.41: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.	84
Şekil 5.42: Kontrol ve farklı sinterleme teknikleriyle hazırlanmış %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN esaslı seramiklerin hücre canlılığı değerleri (%).	85

- Şekil 5.43:** Kontrol ve %0,5 Ca katkılı KNN seramik ekstraktlarına 24 saat maruz bırakılan L929 hücrelerinin morfolojileri. 87
- Şekil 5.44:** Pozitif ve negatif kontroller ile KNN örneklerine ait; a) hemoliz (%) değerleri ve b) tüplerin temsili görüntüsü (Tek yönlü varyans analizi, ***: $P \leq 0,0001$, veriler ortalama $\pm$ standart sapmayı temsil eder, n=5). 88



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: KNN seramiklerinin yoğunlukları ile elektriksel özellikleri.	26
Tablo 5.1: Hammadde tozlarının XRF ile belirlenen oksit bileşimleri (Ağırlıkça %).	45



1. GİRİŞ

Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik ve biyouyumluluk gereksinimleri doğrultusunda, kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Geleneksel olarak kullanılan kurşun zirkonat titanat (PZT) sistemleri yüksek performanslarına rağmen, içerdiği kurşun nedeniyle çevresel ve sağlık açısından risk oluşturmaktadır. Bu nedenle, kurşunsuz alternatiflerden biri olan Potasyum Sodyum Niyobat (KNN, $K_xNa_{1-x}NbO_3$) esaslı piezoseramikler, yüksek Curie sıcaklığı, iyi piezoelektrik özellikleri ve çevre dostu yapılarıyla dikkat çekmektedir. Ancak KNN esaslı seramiklerin üretiminde çeşitli zorluklar söz konusudur. Higroskopik özellikteki alkali karbonatların (K_2CO_3 ve Na_2CO_3) kullanımı, nemle etkileşim sonucu stokiyometrik dengesizliklere yol açabilmekte ve bu durum faz saflığını olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca potasyum ve sodyum gibi alkali elementlerin yüksek sıcaklıklarda buharlaşması, sinterleme sırasında bileşim kayıplarına ve homojen mikro yapı elde etmede güçlük yaşanmasına neden olmaktadır. KNN'nin dar sinterleme sıcaklık aralığı, hızlı tane büyümesi ve iç gözenek oluşumu gibi mikro yapısal problemler de yeterli yoğunluğa ulaşmayı zorlaştırmakta ve piezoelektrik özelliklerin istenilen düzeyde gelişmesini engellemektedir [1], [2].

Bu çalışmada, KNN esaslı piezoseramiklerin sinterlenebilirlik problemlerini aşmak, elektriksel ve biyolojik performanslarını iyileştirmek amacıyla sistematik bir yaklaşım benimsenmiştir. İlk aşamada, $K_xNa_{1-x}NbO_3$ matrisi için K:Na stokiyometrik oranın yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisini değerlendirmek üzere $x=0,40-0,45-0,50-0,55-0,6$ oranlarında KNN piezoseramikleri üretilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$ (40:60) ve $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (50:50) stokiyometrik oranların optimum özellikler sunduğu belirlenmiştir. İkinci aşamada, bu iki stokiyometrik kompozisyona biyouyumlu özellikleriyle bilinen Ca^{2+} ve Sr^{2+} iyonları %0,25, %0,5 ve %1 mol oranlarında katkılanmıştır. Ca ve Sr katkıları, KNN'nin biyouyumlu yapısını koruyarak sinterleme davranışında iyileşme sağlamak ve elektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla seçilmiştir. Katkıların faz oluşumu, kristal yapı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Katkı çalışmaları sonrasında yoğunluklarda istenen artış elde edilemediğinden,

sinterleme davranışını iyileştirmek amacıyla geleneksel sinterleme, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma sinterleme yöntemleri uygulanmıştır.

Çalışmada X-ışını kırınımı (XRD) ile faz analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı incelemesi, Arşimet yöntemiyle yoğunluk tayini ve elektriksel karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca biyouyumluluk değerlendirmeleri kapsamında MTT ve hemoliz analizi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, kurşunsuz bir piezoseramik olan KNN'nin uygun stokiometrik oran, katkı elementi seçimi ve sinterleme yöntemi ile optimize edildiğinde hem piezoelektrik performansının iyileştirilebildiğini hem de biyouyumlu yapısının korunabildiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, KNN esaslı seramiklerin biyomedikal uygulamalarda potansiyel kullanımına yönelik önemli bir katkı sunmaktadır.

2. ELEKTROSERAMİK MALZEMELER

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin bir araya gelerek oluşturduğu inorganik bileşiklerdir. Bu malzeme grubunun özellikleri, yapısındaki elementlerin nasıl bağlandığına göre farklılık gösterir. Seramikler genellikle kovalent ve iyonik bağların birleşiminden oluşan "karma bağlanma" yapısıyla tanımlanır. Bu bağlanma türlerine göre seramikler; oksitler, karbürler ve nitrürler gibi bileşikler şeklinde karşımıza çıkar. Atomlar arasındaki bağların yapısına bağlı olarak, seramikler genel olarak düşük süneklik ve tokluk değerlerine sahip olmakla birlikte sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Seramik malzemeler, sahip oldukları güçlü iyonik ve kovalent bağlar nedeniyle serbest elektronlara sahip değildir. Bu temel yapısal özellikleri, onların büyük bir çoğunluğunun elektriksel akımı iletmeyerek yalıtkan (dielektrik) olarak davranmasını sağlamaktadır. Benzer şekilde, bu malzemeler genellikle ısıyı da düşük verimlilikle ilettiklerinden iyi birer termal yalıtkan olarak kullanılmaktadır. Ancak, silisyum karbür (SiC) veya çinko oksit (ZnO) gibi bazı özel seramik türleri, kontrollü olarak yapılarına katılan katkı maddeleri veya yapısal kusurlar sayesinde yarı iletken özellikler sergileyebilmektedir. Seramik malzemeler temel olarak geleneksel ve ileri seramikler olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Geleneksel seramikler kil ve silis esaslı olup, tuğla, kiremit ve çanak çömlek gibi seri üretilen ürünler bu gruba örnek olarak gösterilebilmektedir. İleri seramikler, mühendislik seramikleri veya teknik seramikler olarak da bilinmekte olup; genellikle oksit, nitrür ve karbür esaslı bileşiklerden meydana gelmektedir. İleri seramik malzemeler, yüksek mekanik dayanımın yanı sıra mükemmel korozyon ve oksidasyon direnci göstermektedirler. Bunlara ek olarak, üstün elektriksel, optik ve manyetik özellikleri sayesinde, ileri teknoloji gerektiren birçok alanda tercih edilen kritik bir malzeme grubunu oluşturmaktadırlar [3], [4].

Elektroseramikler elektriksel, optik ve manyetik işlevlere sahip ileri seramik malzemelerdir. Başlangıçta yüksek yalıtkanlık özellikleriyle enerji hatlarında kullanılmış, zamanla piezoelektrik, dielektrik, iyonik iletken, yarı iletken ve süper iletken türleriyle farklı teknolojik alanlarda yer bulmuştur. Yüksek sıcaklık dayanımı ve elektriksel performansları sayesinde elektronik, enerji, sensör, yakıt hücresi ve batarya sistemlerinde kullanılmaktadır. Genellikle sinterleme, kimyasal buhar

biriktirme ve ince film kaplama gibi yöntemlerle üretilen bu malzemeler, nanoteknoloji ile birleşerek daha hassas ve verimli cihazların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır [5], [6].

2.1. Dielektrik Özellikler

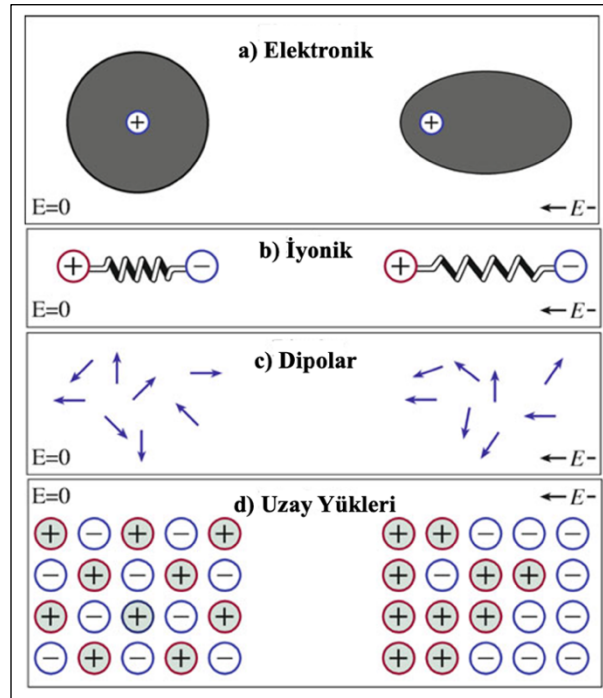
Dielektrik malzemeler, elektrik yüklerinin hareketinin büyük ölçüde sınırlı olduğu ve yüksek elektriksel yalıtkanlık gösteren malzemelerdir. Tüm malzemeler gibi, dielektrikler de elektriksel olarak yüklü parçacıklar olan elektronlar, protonlar ve iyonlar içermektedir. Ancak bir dielektrik içerisinde serbest yük taşıyıcılarının hareketliliği oldukça düşüktür, bu nedenle uygulanan bir elektrik alan altında yük akışı gerçekleşmez. Bunun yerine dielektrik malzeme kutuplanarak, elektrik alanın yönüne bağlı olarak dipol momentleri oluşturmaktadır. Bu kutuplaşma, malzemenin dielektrik sabiti (K) olarak ifade edilen bir özelliği ile tanımlanmakta ve malzemenin elektrik alanı altında enerji depolama kapasitesini belirlemektedir. Bununla birlikte, ideal bir dielektrik bulunmamaktadır, çünkü dielektrik malzemelerde bir miktar enerji, dielektrik kayıp ($\tan\delta$) sebebiyle ısıya dönüşebilmektedir. Elektrik yükü bir dielektrik malzemeye uygulandığında, malzeme bu yükü serbest bırakmaz, aksine belirli bir lokal bölgede tutar. Bu özellik, dielektrik malzemelerin kapasitörlerde enerji depolamak, yüksek gerilim sistemlerinde yalıtım sağlamak ve elektromanyetik dalgaları yönlendiren cihazlarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır [3].

Bir malzemenin elektrik yükünü depolayabilme yeteneği kapasitans olarak tanımlanmaktadır. Dielektrik sabiti, bir dielektrik malzemenin elektrik alan etkisi altında yük depolama kapasitesini ifade eden bir büyüklüktür. Bu sabit, iki iletken plaka arasındaki bir malzemenin ya da boşluğun yük depolama yeteneğini belirleyen temel bir parametre olarak kabul edilmektedir. Matematiksel olarak, dielektrik sabiti, belirli bir gerilim altında elektrot kaplanmış plakalar arasındaki malzemenin depolayabildiği yük miktarının, aynı koşullarda vakumun depolayabileceği yük miktarına oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Denklem (2.1)'de verilmiştir. Denklemde K bağıl dielektrik katsayısı, ϵ_0 vakumun geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ malzeme geçirgenliği (F/m), C kapasitans (F), A elektrotların yüzey alanıdır (m^2), d ise elektrotlar arası mesafedir (m) [4].

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (2.1)$$

Elektrik alan altında kaldıklarında daha fazla yük depolayabilen malzemeler, genellikle yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Dielektrik sabitinin büyük olması, elektrik alan yoğunluğunu artırarak malzemenin daha fazla yük biriktirmesine olanak tanımaktadır. Başka bir ifadeyle, dielektrik sabiti büyük olan malzemeler, güçlü bir polarizasyon yeteneğine sahiptir [7], [8].

Dielektrik malzemeler, bir elektrik alanın etkisine maruz kaldıklarında herhangi bir yük transferi olmaksızın, elektrik dipollerinin oluşumu ve hareketi sonucu yük dağılımında bir değişim meydana gelir. Pozitif ve negatif yüklerin belirli bir mesafeyle ayrılması hem büyüklüğü hem de yönü olan bir dipol momenti oluşturur. Elektrik alan uygulandığında, malzemedeki indüklenmiş ve kalıcı dipoller alan doğrultusunda hizalanarak malzemenin kutuplanmasına neden olur. Kutuplanma miktarı, birim hacimde bulunan dipol momentlerinin yoğunluğuna bağlıdır. Bir dielektrik malzemede gerçekleşebilen dört farklı polarizasyon mekanizması bulunmaktadır. Bunlar; elektronik, iyonik, dipolar ve uzay yükleri polarizasyonudur. Şekil 2.1’de dört farklı polarizasyon türünün şematik görünümü verilmiştir [3].



Şekil 2.1: a) Elektronik b) İyonik c) Dipolar d) Uzay yükleri kutuplanma mekanizmaları.

Elektronik kutuplanma, bir atomun dış bir elektrik alanına maruz kalmasıyla elektronların çekirdeğe göre yer değiştirmesi sonucu oluşan geçici dipol oluşumudur. Elektronlar alanın pozitif yönüne kayarak yük ayrımı oluşturmakta ve atom geçici olarak indüklenmiş bir dipol gibi davranmaktadır. Bu etki tüm malzemelerde görülebilir ancak büyüklüğü küçüktür çünkü elektronların yer değiştirme miktarı oldukça sınırlıdır ($\sim 1\text{\AA}$) ve tipik dipol momenti yaklaşık $1,6 \times 10^{-37}$ C.m olarak hesaplanmaktadır. Elektronik kutuplanma, özellikle kovalent bağlı ve kalıcı dipol içermeyen saf malzemelerde (örneğin elmas ve silisyum) görülen tek kutuplanma mekanizmasıdır.

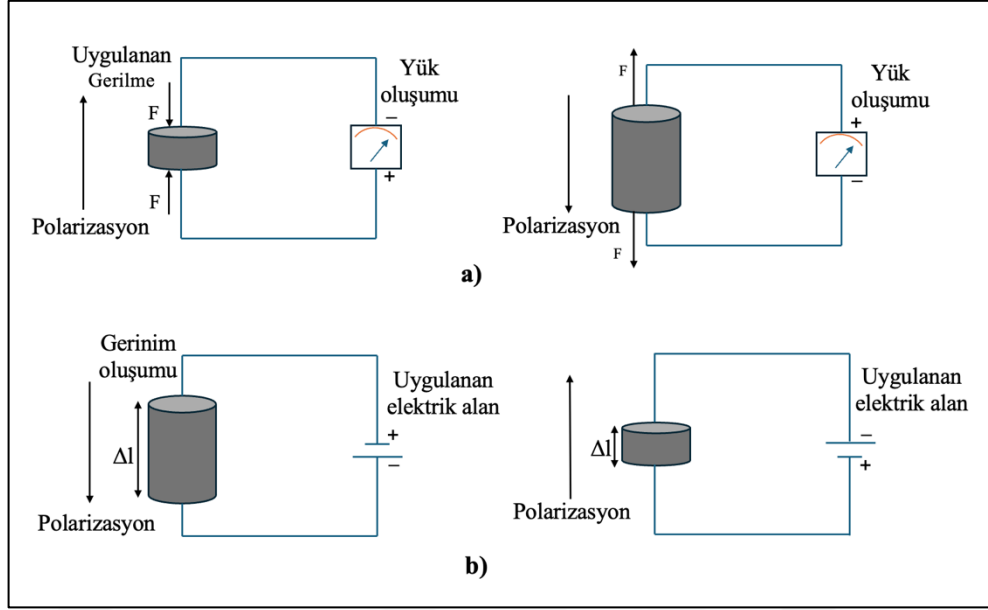
İyonik polarizasyon ise iyonik bağlarla bağlı malzemelerde, elektrik alan etkisiyle iyonlar arasındaki bağların elastik bir şekilde deforme olmasıyla oluşmaktadır. Yük dağılımında küçük değişiklikler meydana gelir ve katyonlar ile anyonlar alanın yönüne bağlı olarak birbirine yaklaşır veya uzaklaşır, böylece geçici dipoller oluşmaktadır. Bu mekanizma MgO , Al_2O_3 ve NaCl gibi seramiklerde yaygındır ve iyonların yer değiştirme miktarı genellikle 10–100 Å mertebesinde.

Dipolar polarizasyon, malzeme içindeki kalıcı dipollerin elektrik alan etkisiyle hizalanması sonucu oluşmakta ve seramiklerde nadir görülse de baryum titanat (BaTiO_3) gibi ferroelektrik malzemelerde önemli bir rol oynamaktadır; burada Ti^{+4} iyonu kristal yapıyı tetragonal hale getirerek kalıcı kutuplanmaya neden olur ve alternatif elektrik alan altında ileri geri hareket ederek polarizasyona uyum sağlamaktadır.

Uzay yükü polarizasyonu ise malzeme içindeki tane sınırları, faz sınırları ve serbest yüzeylerde saf olmayan bölgelerde yük birikmesiyle meydana gelmektedir. Elektrik alan uygulandığında bu yükler yüzey boyunca hareket ederek polarizasyon yaratır. Malzemenin toplam polarizasyonu, bu mekanizmaların katkılarının toplamı olarak kabul edilmektedir [3].

2.2. Piezoelektrik Özellikler

Piezoelektrik malzemeler, mekanik bir kuvvet uygulandığında elektrik yükü üreten veya elektriksel bir alan uygulandığında şekil değişikliğine uğrayan malzemelerdir. Bu özelliğin temelinde, mekanik ve elektrik enerjisinin karşılıklı olarak birbirine dönüştürülmesi olan piezoelektrik etki yatmaktadır. Bu etki sayesinde, uygulanan kuvvete bağlı olarak elektrik yükü oluşurken, uygulanan elektrik alanına bağlı olarak da mekanik deformasyon gerçekleşmektedir. Bu olay, yalnızca simetri merkezi bulunmayan kristal yapılarda gerçekleşmektedir. Kristal içerisindeki bu asimetriden dolayı malzemeye mekanik bir gerilim uygulandığında yük ayrışması meydana gelmekte ve oluşan elektrik alan nedeniyle malzemenin polarizasyon durumu değişmektedir. Bu polarizasyon değişikliği sonucunda elektrik yükleri açığa çıkmaktadır. Piezoelektrik özellik taşıyan bir malzeme üzerine basınç uygulandığında, yüzeylerinde elektrik yükleri meydana gelmesi durumu direkt piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır. Bunun tersine, piezoelektrik bir malzemenin elektrotlarına elektrik alan uygulandığında, malzemenin polarizasyonu değişerek mekanik deformasyona yol açmaktadır. Bu özellik ters piezoelektrik etki olarak bilinmektedir. Direkt ve ters piezoelektrik etki **Şekil 2.2**'de gösterilmiştir. “Piezo” kelimesinin kökeni Yunancada “basınç” anlamına gelir bu nedenle piezoelektrik kelimesinin ilk anlamı “basınç elektriği” olarak kabul edilmiştir. Bu özellik ilk olarak 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie tarafından kuvars (SiO_2) kristali kullanılarak keşfedilmiştir. Kuvars ve benzeri doğal tek kristaller piezoelektrik özellik gösterse de 1940'lı yıllarda keşfedilen polikristal yapıları piezoelektrik seramikler bu alanda büyük bir ilerleme sağlamıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı sırasında kullanılan BaTiO_3 , yüksek gerilim altında kutuplaştırıldığında piezoelektrik özellik gösterdiği anlaşıldıktan sonra sensörler, transdüserler ve filtreler gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [9], [10], [11].

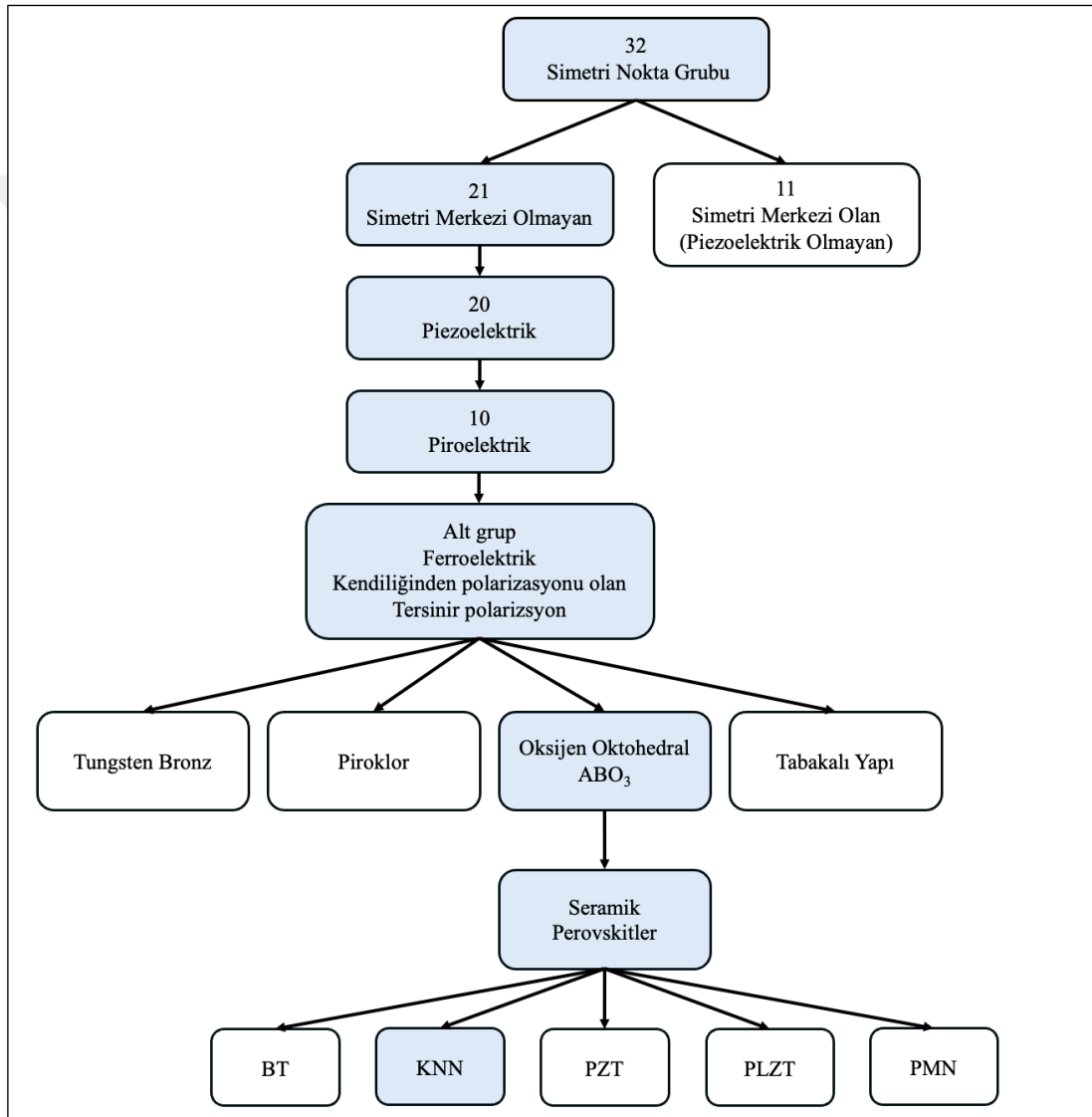


Şekil 2.2: a) Düz piezoelektrik etki b) Ters piezoelektrik etkinin temsili gösterimi.

Bir malzemenin piezoelektrik özellik gösterebilmesi için kristal yapısında simetri merkezinin bulunmaması gerekmektedir. Simetri merkezi olmayan kristallerde, uygulanan mekanik gerilme, pozitif ve negatif iyonların farklı yön ve miktarlarda yer değiştirmesine olanak tanımaktadır. Bu dengesiz iyon hareketi, kristal içinde net bir elektrik dipolü, dolayısıyla polarizasyon oluşturmaktadır. Böylece malzeme, mekanik kuvvet altında elektrik yükü üretebilmekte veya elektrik alan altında mekanik deformasyon gösterebilmektedir. Buna karşılık, simetri merkezine sahip kristallerde iyonlar simetrik hareket ettiğinden net bir polarizasyon oluşmaz ve piezoelektrik etki gözlemlenemez [12].

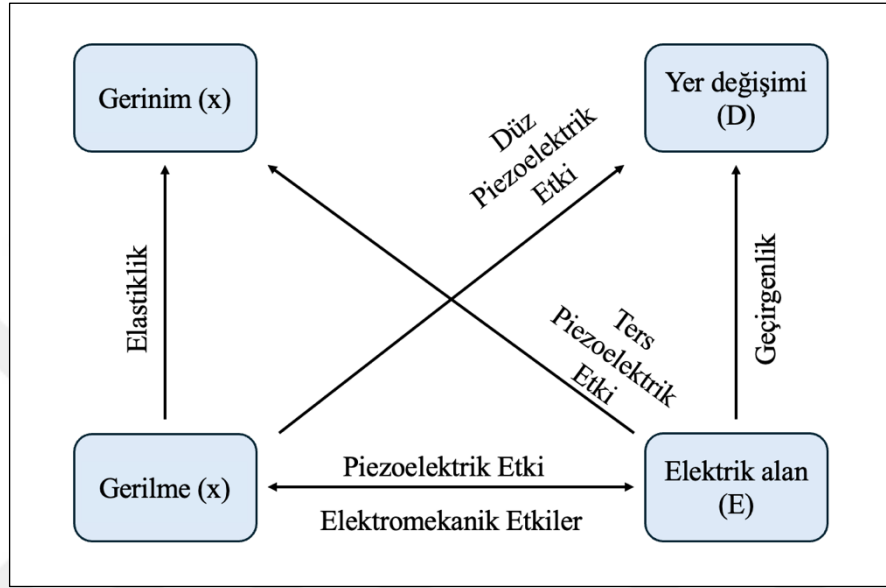
Kristaller toplam 32 farklı nokta grubuna ayrılır ve bu gruplar yedi ayrı kristal sistemini meydana getirir. Bu 32 nokta grubunun 21 tanesi simetri merkezine sahip değildir. Simetri merkezi bulunan diğer 11 nokta grubunda mekanik bir kuvvet uygulandığında, iyonlar simetrik biçimde yer değiştirdiği için net iyon yönelmesi oluşmaz ve dolayısıyla piezoelektrik özellik göstermezler. Simetri merkezine sahip olmayan 21 grubun içinden bir tanesi ise zayıf bir merkez simetrisi özelliğine sahip olduğundan piezoelektrik davranışı gösteremez. Geriye kalan 20 farklı kristal nokta grubunda piezoelektrik özellik gözlemlenir ve bu grupların 10 tanesi polar yapı gösterir. Polar özellik sergileyen bu malzemelerde, simetri tarafından engellenmeyen belirli bir yönelim (vektör yönü) vardır. Bu malzemeler sıcaklığa bağlı olarak kendiliğinden yönelirler ve piroelektrik malzemeler olarak isimlendirilirler.

Piroelektrik malzemeler sıcaklık değişimine bağlı olarak elektriksel polarizasyona sahiptir ve bu polarizasyon sıcaklık değiştiğinde değişebilir. Piezoelektrik davranış gösteren diğer 10 nokta grubu ise kendiliğinden ve yeniden polarizasyona uğrayabilen bir alt grup bulunmaktadır. Bu alt grup ferroelektrik malzemeler olarak bilinir ve piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özelliklerin hepsini aynı anda gösterebilirler [11], [13]. Şekil 2.3'te piezoelektrik etki gösteren kristal sınıfların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3: Piezoelektrik özellik gösteren kristal sistemlerin sınıflandırılması.

Malzemenin simetri nokta grubuna sahip olup olmadığı, o malzemenin piezoelektrik özellik gösterme potansiyelini belirlemek açısından önemlidir; ancak bu durum, malzemenin piezoelektrik etkinliğinin büyüklüğü hakkında herhangi bir bilgi vermez. Piezoelektrik kavramının daha net anlaşılabilmesi için piezoelektrik malzemelerin mekanik ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi gösteren **Şekil 2.4**'te sunulan Heckmann diyagramının incelenmesi yararlı olmaktadır [14].



Şekil 2.4: Piezoelektrik malzemelerin elektriksel ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkisini gösteren Heckmann diyagramı.

Piezoelektrik malzemelerin elektromekanik etkilerini değerlendirirken dikkate alınan temel parametreler arasında elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p), mekanik kalite faktörü (Q_m) ve piezoelektrik yük katsayısı (d) yer almaktadır. Elektromekanik bağlaşma katsayısı, piezoelektrik bir malzemenin elektriksel enerji ile mekanik enerji arasında dönüşüm yapabilme verimliliğini gösteren bir parametredir ve uygulanan elektriksel enerjinin ne kadarının mekanik enerjiye veya uygulanan mekanik enerjinin ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini ifade etmektedir. Elektriksel bir girişe karşılık mekanik olarak depolanan enerji ile mekanik bir girişe karşılık elektriksel olarak depolanan enerji arasındaki oranı tanımlamaktadır. Bağlaşma katsayısı her zaman birden küçüktür çünkü dönüşüm sırasında malzeme içinde kayıplar meydana gelir ve bu da enerjinin tamamının dönüşmesini engellemektedir.

Elektromekanik bağlaşma katsayısını gösteren eşitlik, denklem (2.2) ve (2.3)'te verilmiştir [3], [9].

$$k^2 = \frac{\text{Depolanan Elektriksel Enerji}}{\text{Mekanik Enerji Girdisi}} \quad (2.2)$$

$$k^2 = \frac{\text{Depolanan Mekanik Enerji}}{\text{Elektrik Enerji Girdisi}} \quad (2.3)$$

Mekanik kalite faktörü (Q_m), piezoelektrik malzemelerin titreşim sırasında enerjiyi ne kadar verimli kullandığını ve titreşim kayıplarına karşı ne kadar dayanıklı olduğunu gösteren bir parametredir. Q_m , mekanik kaybın ($\tan\delta_m$) tersi olarak tanımlanmakta ve aynı zamanda malzemenin rezonans spektrumunun keskinliğini ifade etmektedir. Frekansa bağlı empedans ölçümleri ile belirlenen Q_m , malzemenin rezonans sırasında gösterdiği tepkinin dirence oranını yansıtmaktadır. Yüksek Q_m değeri, piezoelektrik malzemelerin titreşimli ortamlarda daha az enerji kaybıyla çalışmasını sağlamakta ve böylece malzemenin daha etkin ve verimli kullanılmasına katkıda bulunmaktadır [9]. Mekanik kalite faktörünü gösteren eşitlik, denklem (2.4)'te verilmiştir. Burada f_r rezonans frekansı (Hz), f_a anti-rezonans frekansı (Hz), Z_m rezonans frekansına karşılık gelen empedans değeri (Ω) ve C kapasitanstır (F).

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r Z_m C_0} \left(\frac{F_a^2}{F_a^2 - F_r^2} \right) \quad (2.4)$$

Piezoelektrik yük katsayısı, piezoelektrik malzemenin elektrik alan altındayken ürettiği mekanik gerilmeyi veya uygulanan mekanik kuvvet karşısında meydana gelen elektriksel kutuplanmayı gösteren temel bir parametre olarak kabul edilmektedir. C/N veya m/V birimine sahip olan piezoelektrik yük katsayısı, malzemeye uygulanan birim mekanik gerilme sonucunda ortaya çıkan polarizasyonu (doğrudan etki) ya da malzemeye uygulanan birim elektrik alan sonucunda oluşan mekanik gerilmeyi (ters etki) tanımlamaktadır. Piezoelektrik yük katsayısının yüksek olması, sürekli hareket ve titreşimle çalışan cihazlar için son derece önemli bir faktördür [9].

Piezoelektrik yük katsayısını gösteren eşitlik, denklem (2.5)'te verilmiştir.

$$d_{ij} = k_{ij} \cdot \sqrt{\epsilon_0 \cdot K_i^T \cdot s_{ij}^E} \quad (2.5)$$

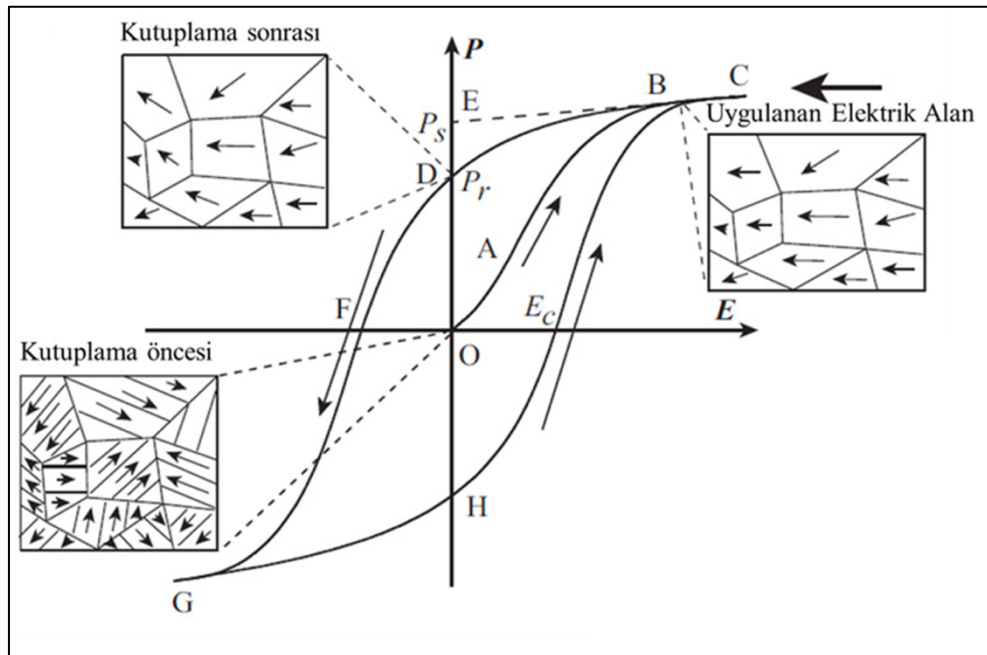
Burada, d_{ij} piezoelektrik yük katsayısı (C/N), ϵ_0 vakumun geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) k_{ij} elektromekanik bağlaşma katsayısı, s_{ij}^E malzemedeki elastik uygunluk (m^2/N) ve K_i^T bağıl dielektrik sabitidir.

2.3. Ferroelektrik Özellikler

Ferroelektrik malzemeler, dış bir elektrik alan uygulanmasa bile kendiliğinden polarizasyon gösterebilen ve kalıcı dipol momentlere sahip olan dielektrik malzemelerdir. Bu kendiliğinden polarizasyon, ferroelektrik malzemelerin piezoelektrik ve piroelektrik malzemelerden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu malzemeler, belirli bir Curie sıcaklığının altında, dipollerinin düzenli bir şekilde hizalanmasıyla kendiliğinden polarizasyona sahiptirler. Curie sıcaklığının üzerinde ise ısı hareketleri dipollerin rastgele yönelmesine neden olmakta ve bu durum polarizasyonun kaybolmasına yol açmaktadır. Ferroelektrik faz olarak bilinen düzenli yapıdan, paraelektrik faz adı verilen düzensiz yapıya geçişi belirleyen sıcaklık; geçiş sıcaklığı, Curie sıcaklığı ya da Curie noktası (T_C) olarak adlandırılmaktadır. Ferroelektrik malzemelerin en önemli özelliklerinden biri, bu polarizasyonun harici bir elektrik alan yardımıyla tersine çevrilebilmesidir. Yeterince güçlü bir alan uygulandığında malzeme içerisindeki dipoller yön değiştirmekte ve polarizasyon tersine dönmektedir [3], [9], [15], [16].

Ferroelektrik malzemelerin elektrik alana maruz kaldıklarında sergiledikleri davranışlar, histerezis döngüleri ile tanımlanmaktadır. Polarizasyonun elektrik alanla olan ilişkisini gösteren bu histerezis döngüsüne ise P-E döngüsü adı verilmekte ve bu döngünün alanı, dipollerin yön değiştirmesi için harcanan enerjiyle ilişkilidir. Uygulanan elektrik alanının artmasıyla birlikte domainler, elektrik alanının etkisi altında kalarak hızlı bir şekilde elektrik alan yönünde yönelmeye başlamakta ve bu süreçte polarizasyonda ani bir artış gözlemlenmektedir. Domainlerin tümü hizalandığında polarizasyon maksimum seviyeye ulaşarak doymuş hale gelmekte ve bu durum, kendiliğinden polarizasyon (P_s spontaneous polarizasyon) olarak tanımlanmaktadır.

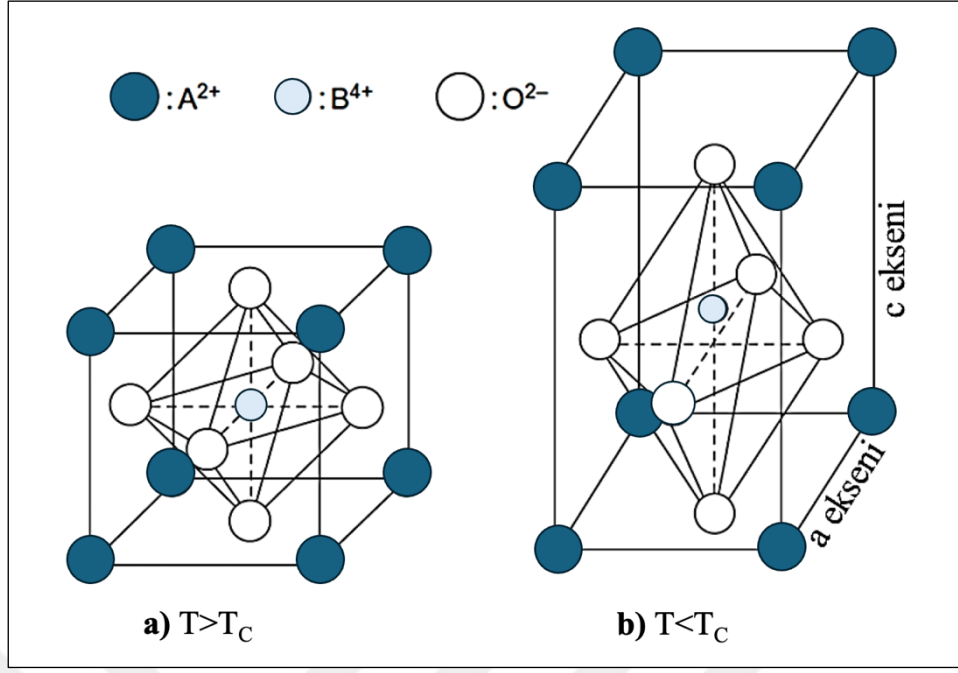
Ayrıca ferroelektrik özellik gösterebilmek için malzemenin kristal yapısının merkez simetrisine sahip olmaması gerekmektedir. Kristaller, sahip oldukları kristalografik simetriye göre 32 farklı nokta grubuna ayrılmaktadır. Bu gruplar içinde, simetri merkezi taşımayan 21 tane nokta grubu bulunmaktadır ve bunların arasından 10 tanesi kendiliğinden polarizasyon özelliğine sahiptir. Bu polar gruplar içinde ayrıca kendiliğinden oluşan polarizasyonun yönünün ters çevrilebildiği özel bir alt grup vardır. Bu alt grup, ferroelektrik davranış sergilemesiyle öne çıkmaktadır. Ferroelektrikler, piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerle de yakından ilişkilidir. Tüm ferroelektrikler aynı zamanda piezoelektrik ve piroelektrik özellik gösterirken, her piezoelektrik malzeme piroelektrik ya da ferroelektrik özellik taşımayabilir. Bu yapısal ve elektriksel özellikler, ferroelektrik malzemeleri özel kılar ve onları birçok elektronik ve sensör uygulamasında kullanılabilir hale getirmektedir [3], [9].



13

2.4. Perovskit Yapı

Ferroelektrik malzemeler temel olarak birim hücrelerinin yapılarına göre dört farklı seramik grubuna ayrılmaktadır. Bu gruplar tungsten bronz, perovskit (ABO_3), piroklor ve bizmut tabakalı yapılar olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar arasında oksijen oktahedraya sahip perovskit yapı ekonomik açıdan açık ara en önemli kategori olup, uygulamalarda da en sık tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan türdür. Bu grubun içinde yer alan BT, PZT, PLZT, PT, PMN ve KNN gibi bileşikler günümüzde dünyada üretilen ferroelektrik seramiklerin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır [12]. Perovskitler, ABO_3 kimyasal formülüne sahiptir. **Şekil 2.6**'da ABO_3 ideal kübik perovskit yapısı gösterilmiştir. Yapısı, köşelerde büyük bir katyonun (A konumu), hücre merkezinde daha küçük bir katyonun (B konumu) ve yüzeylerin merkezlerinde oksijen atomlarının yer aldığı basit kübik birim hücre olarak tanımlanabilmektedir. Oksijen atomları A katyonları ile 12 koordinasyona, B katyonları ile ise 6 koordinasyona sahiptir. Köşelerde yer alan A iyonları +1, +2 veya +3 değerliklerine sahip olabilirken, hacim merkezindeki B iyonları ise +3, +4, +5 veya +6 değerliklerine sahip olabilir. Perovskit malzemeler, kübik (yüksek simetri) yapıdan triklinik (çok düşük simetri) yapıya kadar geniş bir simetri aralığında kristalleşebilirler. **Şekil 2.6**'da görüldüğü üzere, ideal perovskitler sıkı paketlenmiş kübik bir yapıya sahiptir. Kübik yapı merkezi simetriye sahip olduğu için piezoelektrik özellik göstermez ($T > T_C$). Ancak Curie sıcaklığının altına inildiğinde ($T < T_C$), yapı tetragonal forma dönüşür. Bu dönüşümle birlikte, pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirinden ayrılması sonucu kendiliğinden bir polarizasyon oluşur ve bu da malzemeye ferroelektrik özellik kazandırır. Katyonlar ile anyonların merkezlerinin ayrılması katyonların yer değiştirmesi ya da B konumundaki katyonların çevresindeki oksijen oktahedralinin eğilmesi olarak iki şekilde gerçekleşebilmektedir [13], [15], [16].



Şekil 2.6: Perovskit ABO₃ yapısı.

Kusursuz bir perovskit yapıya ilişkin tolerans faktörü, denklem (2.6) ile ifade edilmiştir. Bu denklem, yapıyı oluşturan A, B ve O iyonlarının ideal küresel geometrilere sahip oldukları varsayımıyla geçerlidir. Burada A, B ve O iyonlarına ait yarıçaplar sırasıyla R_A , R_B ve R_O sembolleriyle gösterilmektedir. Denklemden hesaplanan tolerans faktörünün değeri 0,9 ila 1,1 aralığında olması, A ve B iyonlarının boyutlarının kübik yapı için ideal olduğunu ve yapının stabil olduğunu göstermektedir. Ferroelektrik malzemelerde tolerans faktörü 1'den büyük olduğunda yapıda genellikle tetragonal bozulmalar gözlenirken, bu değer 1'in altına indiğinde rombohedral bozulmalar ortaya çıkmaktadır [2].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} = 1 \quad (2.6)$$

3. KURŞUNSUZ PİEZOSERAMİK MALZEMELER

Piezoelektrik malzemeler, aktüatörler, sensörler, elektromekanik motorlar ve sonar sistemleri dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarında en çok çalışılan ve en çok kullanılan piezoseramik malzeme sistemi kurşun zirkonat titanat (PZT) oluşturmaktadır. BaTiO_3 , PZT'den daha önce keşfedilmiş olmasına rağmen PZT kısa sürede piezoelektrik uygulamalar pazarına hakim olmuştur. Bu durum, PZT'nin mükemmel piezoelektrik özelliklere, yüksek Curie sıcaklığına ve bileşimsel modifikasyon esnekliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır [9], [19], [20].

PZT katı eriyik sistemi, ferroelektrik kurşun titanat (PbTiO_3) ve anti-ferroelektrik kurşun zirkonat (PbZrO_3) katı eriyiklerinden oluşmaktadır. Kimyasal formülü $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) şeklindedir. ABO_3 genel formülüne sahip perovskit tipi kristal yapıya sahiptir. A-konumunda Pb^{+2} metal iyonu ve B- konumunda Zr^{+4} ve Ti^{+4} metal iyonları yer almaktadır. PZT'nin bir bileşeni olan kurşun oksit oldukça toksiktir ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinde buharlaşarak çevreye yayılmaktadır. Bu buharlaşma sonucunda oluşan solunabilir kurşun partikülleri hava yoluyla geniş alanlara taşınarak insanlar, hayvanlar ve bitkiler üzerinde zararlı etkiler yaratmaktadır. Ayrıca, kurşun içeren atıkların uygun olmayan yöntemlerle bertaraf edilmesi sonucunda kurşun, toprağa ve su kaynaklarına sızarak çevre kirliliğine ve ekosistemde uzun vadeli birikime neden olur. İnsanlarda kurşuna maruziyet düzeyine bağlı olarak farklı belirtiler görülür. Hafif maruziyet durumlarında yorgunluk, kas-eklem ağrıları, iştahsızlık ve karın rahatsızlığı gibi semptomlar ortaya çıkar. Orta düzeyde maruziyet, kansızlık, baş ağrısı ve karın krampları gibi daha ciddi belirtilere neden olurken, ileri düzeyde maruziyet konvülsiyonlar, koma, beyin hasarı ve böbrek yetmezliği gibi ağır sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Kurşun vücuda esas olarak solunum yoluyla girer ve alınan miktarın %30 ila %70'i dolaşım sistemine geçerek organlarda toksik etkilere sebep olur. Kurşunun biyokimyasal toksisite mekanizmaları arasında; hemoglobin sentezindeki enzimleri inhibe ederek kan hücrelerinin üretimini engellemesi, mitokondriyal oksidatif fosforilasyonu bozarak sinir sistemi ve zeka gelişimini etkilemesi, DNA'nın transkripsiyon süreçlerini bozarak kalıcı genetik hasarlara neden olması bulunur [19], [20].

PZT'nin artan kullanımını engellemek amacıyla hem yasal hem de bilimsel düzeyde önemli çalışmalar yürütülmektedir. Avrupa Birliği (AB), 2006 yılında Atık Elektrikli ve Elektronik Ekipman (WEEE) direktifleri ile belirli zararlı maddelerin kullanımını kısıtlayan Elektrik ve Elektronik Ekipmanlardaki Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması (RoHS) yönergelerini kabul etmiştir. Bu kapsamda, kurşun bazlı malzemelerin daha güvenli alternatiflerle değiştirilmesi teşvik edilmekte ve bazı uygulamalarda kurşun kullanımı yasaklanmaktadır. Bu yasal düzenlemeler, kurşunsuz piezoseramiklerin geliştirilmesine yönelik yoğun bir araştırma dalgasını tetiklemiştir [2].

Bileşiminde PbO içermeyen piezoelektrik seramik malzemelere kurşunsuz piezoseramikler denir. Bunlar arasında baryum titanat (BT), bizmut sodyum titanat (BNT), bizmut potasyum titanat (BKT), sodyum niyobat, potasyum niyobat, potasyum sodyum niyobat (KNN), bizmut katmanlı yapılar (BLSF) vb. yer almaktadır. Kurşunsuz piezo malzemeler (i) perovskitler, yani BaTiO_3 (BT), BiNaTiO_3 (BNT), BiKTiO_3 (BKT), KNaNbO_3 (KNN) (ii) perovskit olmayan bizmut katman yapıları ferroelektrikler (BLSF) ve (iii) perovskit olmayan tungsten bronz tipi ferroelektrikler olmak üzere üç kategoride gruplandırılmaktadır. Bunlar arasında perovskit bazlı kurşunsuz seramikler, perovskit olmayan BLSF ve tungsten bronz tipi ferroelektriklere kıyasla büyük piezoelektrik özelliklere sahiptir [19].

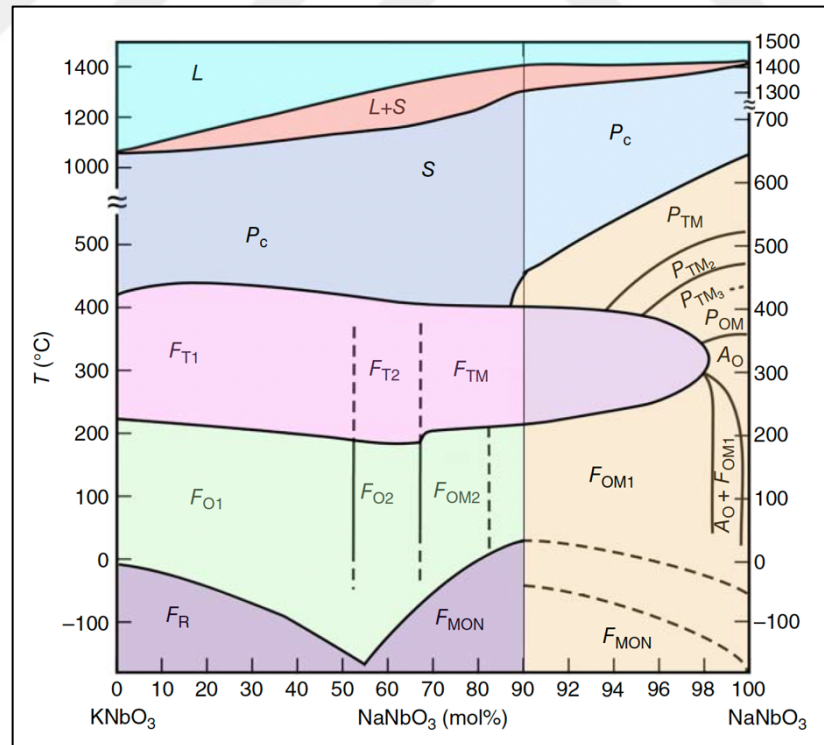
Kurşunsuz piezoelektrik malzeme olarak $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ seramikleri 1950'li yıllarda keşfedilerek çalışılmaya başlanmıştır. Sıcak presleme yöntemiyle üretilen KNN seramiklerinin oldukça yüksek yoğunluklara ulaşabildiği ve bu yöntemle elde edilen seramiklerin yüksek piezoelektrik sabitlere ve Curie sıcaklığına sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, o zamandan bu yana KNN esaslı seramiklerinin piezoelektrik özellikleri hakkında PZT'ye kıyasla daha az çalışma bulunmaktadır. Bu durumun temel nedeni, KNN'nin yaygın olarak kullanılan PZT seramikleriyle karşılaştırıldığında düşük piezoelektrik özelliklere, zayıf sinterlenebilirliklerine ve yüksek alkali element uçuculuğuna sahip olmasıdır. KNN bazlı seramiklerin Li, Ta ve Sb elementleriyle modifiye edilmesi sonucunda yüksek piezoelektrik yük sabiti ($d_{33} \approx 416$ pC/N) elde edilebilmektedir. Bu sonuç, KNN seramiklerinin kurşunsuz piezoelektrik malzemeler arasındaki yüksek potansiyelini vurgulamaktadır. KNN'nin Curie sıcaklığı BaTiO_3 'e kıyasla oldukça yüksektir bu da KNN'nin en büyük avantajıdır. Bu nedenle, KNN bazlı seramikler, iyi kapsamlı performansa (büyük d_{33} ve yüksek T_C) sahip, en umut verici kurşunsuz piezoseramikler olarak kabul edilir. Son

yıllarda KNN esaslı seramikler üzerinde çalışmalar artarak önemli gelişmeler kaydedilmektedir [9], [19], [20].

Bu tez kapsamında, kurşunun çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak ve biyoyumlu çevre dostu piezoseramik malzeme geliştirmek amacıyla PZT ile yarışır piezoelektrik özelliklere sahip kurşunsuz KNN piezoseramik malzemeler üzerine çalışmalar yapılmıştır.

3.1. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Piezoseramik Malzemelerin Yapısı

$K_xNa_{1-x}NbO_3$ seramiklerinin, 1950'li yılların başlarında piezoelektrik bir malzeme olarak bulunmasıyla hem malzeme özellikleri hem de yapıları açısından yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Potasyum sodyum niyobat ($K_xNa_{1-x}NbO_3$, KNN), iki alkali niyobat olan potasyum niyobat $KNbO_3$ (KN) ve sodyum niyobatin $NaNbO_3$ (NN) katı bir çözeltisidir. Şekil 3.1'de $(1-x)KNbO_3 - xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait faz diyagramı verilmiştir [1].

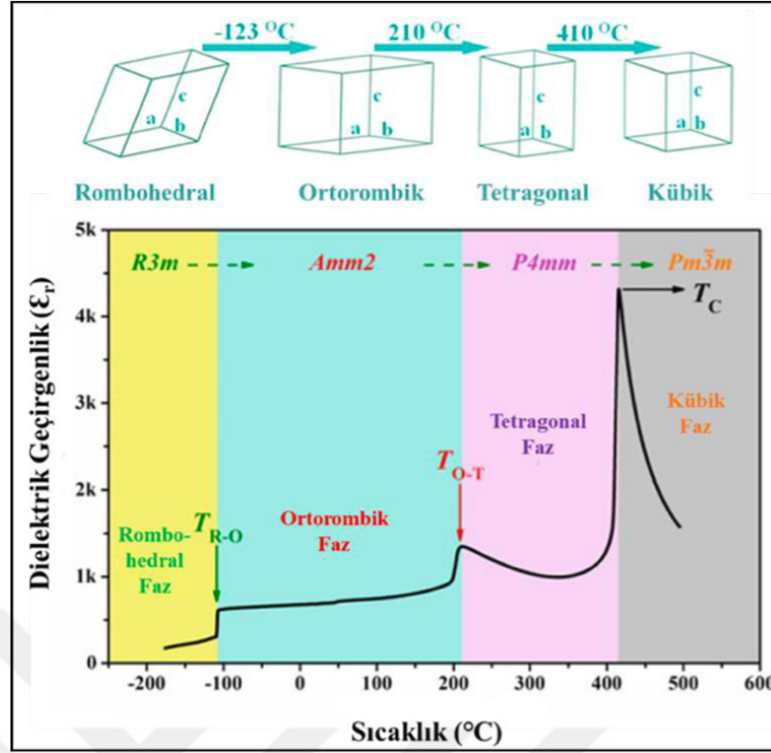


Şekil 3.1: $(1-x)KNbO_3 - xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait ikili faz diyagramı.

KNbO_3 , oda sıcaklığında ortorombik simetriye sahiptir ve ferroelektrik özellik sergilemektedir. KNbO_3 , 435 °C olan yüksek curie sıcaklığına sahiptir. KN'nin kristal yapısı, düşük sıcaklıklarda -10 °C'nin altında rombohedral, oda sıcaklığında ortorombik, 225 °C ile 435 °C arasında tetragonal ve yüksek sıcaklıklarda ($T > T_c$) ise kübik bir yapı sergiler. NaNbO_3 , oda sıcaklığında antiferroelektrik özellik gösteren ortorombik bir perovskit yapıya sahiptir ve 370 °C 'de tetragonal faza, 640 °C 'nin üzerinde ise kübik faza dönüşür; antiferroelektrik yapısı nedeniyle saf halinde piezoelektrik bir aktivite sergilemez [1], [21], [22].

NaNbO_3 , KNbO_3 'a kıyasla daha karmaşık bir faz geçiş yapısına sahiptir. NaNbO_3 7 aşamalı karmaşık faz geçişi sergilemektedir. Bu karmaşıklığın sebebi KNbO_3 'te bulunmayan oksijen oktahedralinin eğilmesiyle açıklanmaktadır. K^+ iyonu, Na^+ iyonuna göre daha büyük iyonik çapa sahip olduğundan dolayı K^+ iyonu bulunduğu konumdaki 12 koordinasyonu daha sıkı bir şekilde doldurmaktadır. Bu nedenle KNbO_3 da oksijen oktahedralinin eğilmesi gibi bir durum söz konusu değildir. Sisteme çok az miktarda (%2) K^+ iyonunun dahil olması bile NaNbO_3 'ün başlangıç yapısını değiştirmeye yetmektedir. Ayrıca, K:Na oranının yaklaşık 1:1 olduğu geniş bir kompozisyon aralığına kadar oksijen oktahedral eğilmesinin varlığını sürdürdüğü gözlemlenmektedir [1], [23].

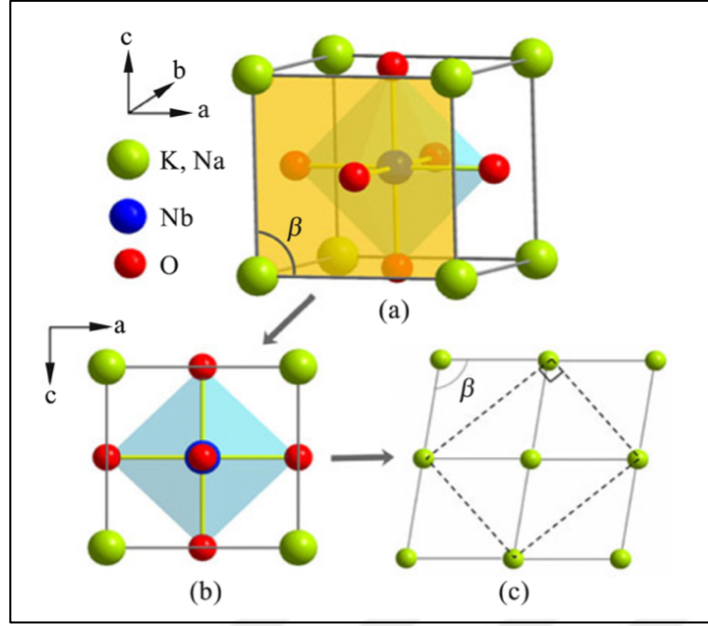
KNN, ABO_3 genel formülüne sahip perovskit tipi kristal yapıya sahiptir. A-konumu K^+ ve Na^+ iyonları tarafından paylaşılmaktadır. Sıcaklıkla beraber saf KNN üç çeşit faz geçişine uğramaktadır. -123 °C'de rombohedral- ortorombik faz geçişi (T_{R-O}), 210 °C'de ortorombik-tetragonal faz geçişi (T_{O-T}) ve curie sıcaklığı olan 410 °C de tetragonal-kübik (T_{T-C}) faz geçişi görülmektedir [21]. Şekil 3.2'de KNN yapısının faz geçişleri verilmektedir [18].



Şekil 3.2: Saf KNN'nin faz geçişlerinin şematik gösterimi.

KNN kristal yapısı, oda sıcaklığında ortonorombik simetriye sahiptir ve uzay grubu $Amm2$ olarak tanımlanmaktadır. Ancak, perovskit tipi ABO_3 alt hücresine bakıldığında, bu alt hücre monoklinik simetri göstermektedir. Monoklinik alt hücredeki a_m ve c_m eksenleri birbirine eşit uzunlukta olup, b_m eksen bu düzleme diktir. Ayrıca, hücre açısı β , 90° 'den biraz fazladır [24]. Şekil 3.3'te oda sıcaklığında KNN ortonorombik yapısının şematik gösterimi verilmiştir [25].

$KNbO_3$ – $NaNbO_3$ sisteminde %50 mol $NaNbO_3$ ve %50 mol $KNbO_3$ içeren $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ kompozisyonu, yüksek piezoelektrik performansı ile öne çıkmakta ve sistemin en ideal bileşimlerinden biri olarak değerlendirilmektedir [24], [26], [27].



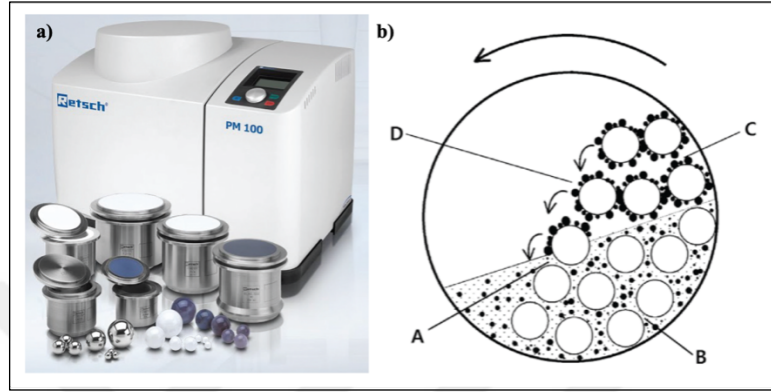
Şekil 3.3: KNN ortorombik yapısının oda sıcaklığındaki şematik gösterimi a) Perovskit tipi ABO_3 alt hücresi, b) Alt hücrenin b eksenini boyunca izdüşümü, c) Geometrik ilişkiyi göstermek için dört komşu alt hücre gösterimi (Nb ve O atomları ihmal edilmiştir).

3.2. KNN Esaslı Piezoseramik Tozları Sentezleme Yöntemleri

KNN için en yaygın kullanılan toz sentez yöntemi geleneksel katı hal reaksiyonudur. Bu yöntemin dışında erimiş tuz, mekanokimyasal aktivasyon, sol jel, spray pirolizi, hidro/solvotermal reaksiyon, birlikte çöktürme ve pechini gibi alternatif toz sentezleme yöntemleri de bulunmaktadır. Bu tez kapsamında geleneksel katı hal reaksiyon yöntemiyle KNN toz sentezi çalışmaları yapılmıştır.

Seramik tozlarının hazırlanmasında, endüstriyel ölçekte üretim kabiliyeti sunan en eski ve en yaygın yöntem katı hal reaksiyonudur. Bu yöntem, oksit ve karbonat öncülleri arasındaki katı-katı reaksiyonuna dayanmaktadır. Kullanılan tekniğe bağlı olarak, hammaddelerin nem çekme özellikleri nedeniyle kurutma işlemi uygulanmaktadır ve daha homojen bir parçacık boyut dağılımı sağlamak amacıyla bilyalı öğütme gibi ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir [28]. Saf KNN toz sentezi için kullanılan hammaddeler arasında Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve Nb_2O_5 bulunur. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 tozlarının nemden korunması için 200 °C fırında saklanması gerekmektedir. Homojen bir toz karışımı elde etmek amacıyla reaktanlar etanol, aseton, izopropanol, destile su vb. gibi uygun bir ortam kullanılarak Şekil 3.4'te

gösterilen planet bilyalı değirmen tarafından karıştırılır ve öğütülür. Hammadde olarak kullanılan alkali karbonatlar suda çözünme özelliği göstermektedir bu nedenle öğütme ve karıştırma sırasında etanol kullanılmalıdır. **Şekil 3.4b**'de A,B,C ve D sırasıyla ortam ve öncüllerden oluşan bulamacı, bilya çarpışmalarını, topların yüzeyindeki toplanmış öncülleri ve bulamaç içinden düşen topları temsil etmektedir [9], [29].



Şekil 3.4: a) Planet bilyalı değirmen b) Öğütücü kavanozunun kesiti.

Karıştırma ve öğütme aşamalarından sonra perovskit yapıları malzemeler için kalsinasyon aşaması gelmektedir. Alkali karbonat ve niyobyum oksit arasındaki reaksiyon, kalsinasyonun erken aşamasında (yaklaşık 500 °C) Nb_2O_5 parçacıklarının yüzeyinde $(\text{K},\text{Na}_2)\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 'den oluşan bir ara reaksiyon katmanı oluşturacaktır. Sıcaklığın daha da artmasıyla alkali türler $(\text{K},\text{Na}_2)\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ tabakası ve Nb_2O_5 çekirdeği ile difüzyon yoluyla reaksiyona girmeye devam ederek 600 °C civarında $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ oluşumu meydana gelmektedir. Kalsinasyon, hammaddelerin ara yüzeylerinde gerçekleştiği için reaksiyon hızı reaktanların difüzyon hızına büyük ölçüde bağlıdır. Kalsinasyon sıcaklığı malzemeye bağlı olarak değişmektedir. Örneğin katkısız KNN prosesinde; K^+ 'nin difüzyon hızı Na^+ 'ninkinden yaklaşık 1 kat daha düşük olduğundan, reaksiyon daha yavaş türler, yani K^+ tarafından kontrol edilmektedir. Atomik olarak ağır elementlerin eklenmesi, örneğin daha yavaş difüzyon hızlarına sahip olan Ta ve Zr, genellikle daha yüksek bir kalsinasyon sıcaklığı gerektirir. Bu nedenle, seramiğin mikro yapısının kontrolü için kalsinasyon sıcaklığının optimize edilmesi gerekmektedir. KNN bazlı seramikler için tipik kalsinasyon sıcaklığı 750 ila 950 °C arasındadır [9]. Katı hal sentez yönteminin faydaları işlem basitliği ve büyük miktarlarda sentezlerin gerçekleştirilmesine imkan sağlaması olarak sayılabilmektedir. Bununla birlikte, katı faz reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi

nedeniyle süreç oldukça enerji tüketen hale gelmekte ve yüksek sıcaklıklarda işlem, parçacıkların kaçınılmaz topaklanması olan başka bir dezavantajı ortaya çıkarmaktadır [28]. KNN'nin geleneksel sentezi için gerekli olan alkali karbonat hammaddelerin nem çekme özellikleri nedeniyle bu hammaddelerin saflığının sağlanmasına büyük özen gerektirmektedir. Hammaddelerin nemini gidermek için ön ısıtım işlemi uygulanmaktadır [30]. Ek olarak, geleneksel katı hal sentezi için kalsinasyon gibi yüksek sıcaklıkları ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) içeren işlemler altında stokiometriyi kontrol etmek zordur. Bunun nedeni, alkali oksitlerin (Na_2O ve K_2O) nispeten yüksek uçuculuğundan kaynaklanmaktadır. K_2O 'nun buhar basıncı Na_2O 'dan daha yüksektir. Bu nedenle, eşit olmayan buharlaşma meydana gelebilmekte ve olağandışı taneler şeklinde ikincil bir Na bakımından zengin fazın çökmesine, stokiometriden sapmalara ve perovskit olmayan yapıların oluşumuna neden olabilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesi bu durumu engelleyebilmektedir [31], [32], [33].

Pechini yöntemi, seramik malzemelerin sentezinde kullanılan çözelti bazlı bir kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, metal tuzları suda çözülerek homojen bir çözelti hazırlanmakta ardından sitrik asit ile kompleks oluşturulmakta ve etilen glikol eklenerek polimerik bir jel elde edilmektedir. Jel, kurutulup yaklaşık $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de organik bileşenlerden arındırılmakta ve metal oksit nanoparçacıkları oluşmaktadır. Bu nanoparçacıklar sinterlenerek seramik malzeme elde edilmektedir [34]. Yöntem, homojen dağılım, yüksek faz saflığı, düşük sıcaklıkta sentez ve düşük gözeneklilik gibi avantajlar sunmaktadır [35], [36]. Huo ve ark., bu yöntemle sentezledikleri $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ seramiklerde 112 pC/N gibi yüksek bir d_{33} değeri raporlamıştır [35].

Mekanokimyasal aktivasyon yöntemi, katı hal reaksiyon yöntemine benzerlik göstermekte ancak reaksiyon, termal enerji yerine mekanik enerji kullanılarak gerçekleşmektedir. Reaktanlar, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile yüksek hızlarda işlenmektedir. Bu işlem, plastik deformasyon, tane sınırı bozulması, kristal kusurların oluşumu ve bağ kopmaları gibi yapısal değişimlere neden olmaktadır. Sonuç olarak, büyük miktarda enerji açığa çıkmakta ve bu enerji kimyasal olarak aktif yeni bir formun oluşmasını sağlamaktadır. Böylece, harici bir ısı kaynağına ihtiyaç duyulmadan reaksiyon gerçekleşebilmektedir [37]. Singh ve ark., K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Nb_2O_5 tozlarını öğütüp $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine ederek nano boyutlu ($78\text{--}100\text{ nm}$) ve yüksek d_{33} değerine (95 pC/N) sahip KNN seramikleri elde etmiştir [38].

Erimiş tuz sentez yöntemi, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta sentezlenmesini sağlayan basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, düşük erime noktasına sahip tuzlar kullanılarak reaksiyon sıcaklığı düşürülür ve malzemenin sentezlenme süreci kolaylaştırılır. Bu yöntemde, erimiş tuzlar reaksiyon ortamı olarak kullanılmakta ve katı oksitlerin difüzyonunu artırarak reaksiyon sürecini hızlandırmaktadır. Çeşitli seramiklerin sentezlenmesinde kullanılan bu yöntem, özellikle piezoelektrik malzemeler için uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [39], [40].

Sol-jel sentez yöntemi, metal alkoksitler veya metal tuzlarının sıvı bir ortamda çözündürülerek hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarıyla bir jel oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir. Bu süreçte başlangıç reaktifleri olarak genellikle metal alkoksitler (örneğin niyobyum pentaoksit) veya metal tuzları (örneğin sodyum ve potasyum asetat) seçilmekte ve uygun çözücüler içinde karıştırılmaktadır. Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının tamamlanmasıyla çözelti, metal oksit veya hidroksit içeren bir jelle dönüşmektedir. Elde edilen jel, belirli bir süre bekletilerek kararlı hale getirilmekte ve ardından kurutularak sıvı fazın uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Kurutulmuş jel, organik artıkların giderilmesi ve kristal yapının oluşması için yüksek sıcaklıkta (örneğin 700 °C) kalsine edilmekte ve hedeflenen seramik malzeme sentezlenmektedir [41].

Birlikte çöktürme (kopresipitasyon) yöntemi, çözelti içerisindeki metal iyonlarının uygun bir çöktürücü ajan yardımıyla çökeltmesi esasına dayanan bir kimyasal sentez yöntemidir. Bu yöntem, özellikle seramik, manyetik ve elektronik bileşenlerde kullanılan yüksek saflıkta, homojen ve ince tane boyutuna sahip tozların üretiminde tercih edilmektedir. Sürecin ilk adımında, sentezlenmek istenen metal oksitleri oluşturacak metal klorürler gibi tuzlar suda çözülerek bir başlangıç çözeltisi hazırlanmaktadır. Daha sonra, çözeltiye bazlar, kompleks ajanlar veya çözünmeyen tuzların anyonları eklenerek çökeltme sağlanmaktadır. Elde edilen çökeltiler süzülüp kurutulduktan sonra uygun sıcaklıklarda (genellikle 600-800 °C) kalsinasyon işlemine tabi tutularak hedeflenen seramik malzeme oluşturulmaktadır [42].

Sprey piroliz, metal oksit nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan ve öncü çözeltilerin ince damlacıklar halinde yüksek sıcaklıkta termal ayrışmaya uğratıldığı çözelti bazlı bir yöntemdir. Metal tuzlarının çözöldüğü çözelti atomizerle püskürtülerek sıcak alev içine yönlendirilir; çözücü buharlaşır ve piroliz sonucu

nanoparçacıklar oluşur. Bu yöntem, tek adımda homojen, kontrollü boyutta parçacık üretimi sağlamaktadır [33], [43].

Hidrotermal sentez, çözücü (genellikle su) içinde yüksek sıcaklık (100–300 °C) ve basınç altında gerçekleştirilen heterojen bir kimyasal reaksiyon yöntemidir. Oksitler, hidroksitler veya tuzlar içeren çözelti otoklava yerleştirilerek kristal yapı oluşumu sağlanmakta; bu yapı sıcaklık, pH, süre ve konsantrasyon gibi parametrelerle kontrol edilmektedir. Reaksiyon sonrası ürün filtrasyonla ayrılır, yıkanır ve kurutularak kullanıma hazırlanır [44], [45].

Bu çalışmada, maliyet etkinliği, proses kolaylığı ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik gibi avantajları nedeniyle geleneksel katı hal yöntemi tercih edilmiştir.

3.3. KNN Esaslı Piezoseramik Malzemelerin Proses Zorlukları

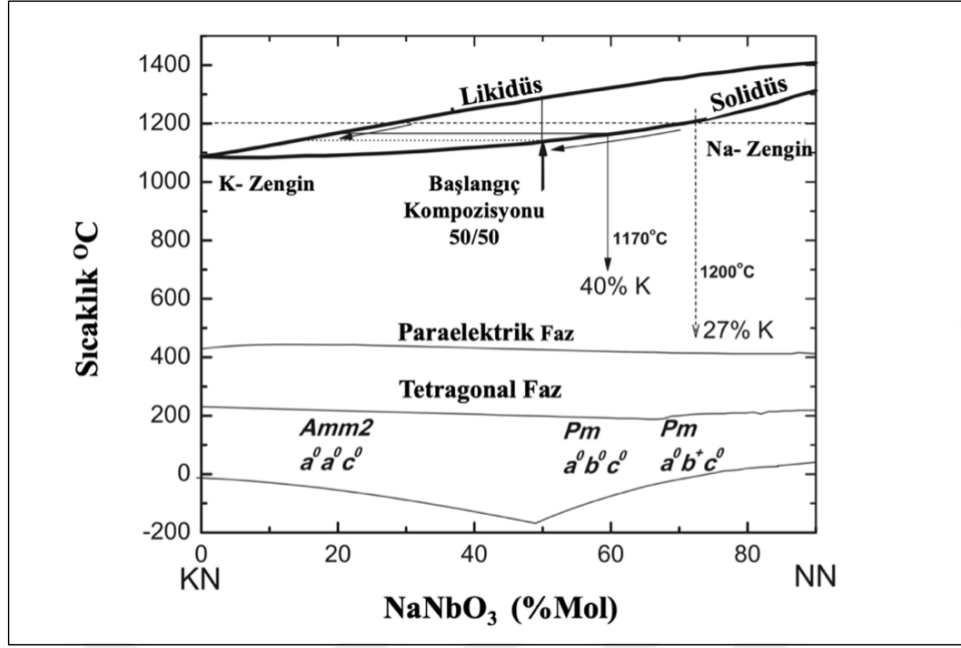
KNN seramiklerinin üretimi sırasında çeşitli zorluklarla karşılaşmaktadır. Öncelikle, kullanılan alkali karbonatlar (K_2CO_3 ve Na_2CO_3) higroskopik özellik gösterdiğinden, malzeme stokiyometrisinin kontrolü oldukça zordur. Bu malzemelerin nem içeriğindeki dalgalanmalar, üretim sırasında niyobyum fazlasına yol açabilmekte ve istenilen malzeme özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, sinterleme işlemi sırasında alkali elementlerin uçuculuğu önemli bir problem olarak ortaya çıkmakta ve yüksek sıcaklıklarda bu elementlerin buharlaşması, malzeme stokiyometrisini bozarak mikro yapı kontrolünü güçleştirmektedir. KNN seramiklerinin sinterleme sırasında alkali elementlerin uçuculuk göstermesinin temel nedeni, potasyum ve sodyum gibi alkali elementlerin yüksek buhar basıncına sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi sırasında, bu elementlerin buharlaşma eğilimi artmakta ve malzeme yüzeyinden kayıplar meydana getirmektedir. KNN seramiklerinin dar bir sinterleme sıcaklık aralığına sahip olması (yaklaşık 1140°C civarında), homojen mikro yapı ve yeterli yoğunluğa ulaşmayı daha da zorlaştırmaktadır. Bunun yanında, kimyasal homojenliğin sağlanamaması nedeniyle faz dengesizlikleri ve istenmeyen ikincil fazlar oluşabilmektedir. Bu durum, piezoelektrik özelliklerin azalmasına yol açmaktadır. Stokiyometrik KNN'de hızlı tane büyümesi ve iç gözenekler gibi mikro yapı problemleri de malzeme yoğunluğunu ve performansını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, piezoelektrik özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılan katkılar, sinterleme davranışını ve faz geçişlerini karmaşıktırarak üretim süreçlerini daha da zor hale

getirebilmektedir. Tüm bu nedenler, KNN tabanlı seramiklerin üretiminde dikkatli bir malzeme seçimi ve işlem yönetimi gerektirmektedir. KNN'nin sinterlenebilirliğini artırmak ve proses zorluklarının üstesinden gelmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar arasında sinterleme sürecini kolaylaştıran bileşiklerin eklenmesi, A ve/veya B konumlarına katkı yapılması, alkali veya niyobyumun fazladan eklenmesi, sıcak presleme, kıvılcım plazma sinterleme gibi ileri tekniklerin kullanımı ve kontrollü atmosfer altında sinterleme gibi yaklaşımlar bulunmaktadır. **Tablo 3.1'**de farklı sinterleme tekniklerine ait KNN seramiklerinin yoğunlukları ile elektriksel özellikleri verilmektedir [46], [47], [48].

Tablo 3.1: KNN seramiklerinin yoğunlukları ile elektriksel özellikleri.

Sinterleme Türü	ρ (gr/cm ³)	d_{33} (pC/N)	k_p	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ $\tan\delta$	T_C / T_{O-T} (°C)
KNN Normal	4,25	80	0.36	290 (%4)	420/195
KNN Sıcak Pres	4,46	160	0.45	420	420
KNN Spark Plazma	4,47	148	0.39	559 (%2,6)	395

KNN'nin üstün piezoelektrik özellikleri, şimdiye kadar yalnızca kıvılcım plazma sinterleme, sıcak presleme ve iki aşamalı sinterleme gibi yöntemlerle ortaya konmuştur. Ancak, bu tekniklerin hiçbir endüstriyel ölçekte üretim için ticari anlamda uygun değildir. Katkılama yöntemlerinin piezoelektrik özellikleri iyileştirdiği gösterilmiş olsa da sinterleme süreci hala önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle, KNN'nin sinterleme sırasında işleyen mekanizmalarını anlamaya yönelik kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. KNN bazlı malzemelerin geleneksel sinterleme yöntemleriyle işlenmesi, yoğunlaşma sürecine ilişkin kapsamlı araştırmalara rağmen oldukça zorlu bir süreç olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel sinterleme yöntemleriyle üretilen KNN seramikleri, teorik yoğunluklarının (4,51 gr/cm³) ancak %93-95'ine ulaşabilmektedir. Yapılan çeşitli çalışmalar, sinterlemenin yalnızca dar bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğini ve bu aralığın dışına çıkıldığında piezoelektrik performansın ciddi şekilde bozulduğunu ortaya koymaktadır [2], [49], [50].



Şekil 3.5: KN-NN Faz Diyagramı.

Sinterleme, genellikle faz diyagramında katı-sıvı faz geçişine yakın bir sıcaklıkta, 1000 °C'nin üzerinde gerçekleşir ve bu durum bileşimsel ayrışma ve anormal tane büyümesi gibi olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Şekil 3.5'te yer alan solidüs hattı, stokiyometrik KNN bileşimi için yaklaşık olarak 1150 °C'yi göstermektedir [49], [51]. KNN malzemeleri için en uygun sinterleme sıcaklığı konusunda fikir birliği bulunmamaktadır. Malic ve ark. [52], ideal sinterleme koşullarının 1100-1125 °C aralığında olduğunu öne sürerken, Li ve ark. [53], 1080 °C'de yoğunluğun optimize edildiğini, ancak 1060 °C'de sinterlemenin en iyi piezoelektrik özellikleri sağladığını belirtmiştir. Zang ve ark. [48], ise 1170-1200 °C aralığında yapılan sinterlemenin, yüksek oranda ikincil faz oluşumuna, erimeye ve önemli ölçüde ağırlık kaybına neden olduğunu bildirmiştir. KNN'nin faz diyagramına bakıldığında, bu sıcaklıkların solidüs hattının oldukça üzerinde olduğu açıkça görülmektedir.

Sinterleme sıcaklığının yanı sıra, ısıtma ve soğutma hızları da sinterleme sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak, iri tanelerin oluşumuna yol açan mekanizmalar, yoğunlaşma mekanizmalarına kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu nedenle, ısıtma hızının artırılması yoğunlaşmayı iyileştirebilir. Du ve ark., 5 °C/dakika ısıtma hızının saf KNN de yoğunlaşma sürecini ve piezoelektrik özellikleri optimize ettiğini rapor etmiştir [54].

Farklı bir çalışmada ise Karacasulu ve ark., sinter sorununun üstesinden gelmek için farklı ısıtma ve soğutma stratejileriyle KNN üretimi gerçekleştirmişlerdir. Hızlı ısıtma (numune direkt sinterleme sıcaklığına atılır) ve yavaş soğutma sinter rejimi sayesinde daha yoğun ve iyi elektriksel özelliklere sahip KNN elde edilmiştir. Hızlı ısıtma ve geleneksel sinter kıyaslandığında hızlı ısıtmada numunenin daha ince tane boyutlu ve daha az gözenekli olduğu görülmüştür. Böylece daha yoğun ve daha yüksek d_{33} (112 pC/N) değerine sahip KNN elde edilmiştir. Geleneksel sinterlemede uzun bekleme süreleri nedeniyle alkali element buharlaşması ve ikincil fazların oluşması görülmekte bu da yoğunlaşmayı engellemektedir. Hızlı ısıtma sonrası uygulanan hızlı soğutma, malzeme içerisinde kusurların yeterince giderilememesine neden olmuştur. Bu durum, piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin zayıflamasına yol açmaktadır. Hızlı soğutulan numunelerde, özellikle d_{33} gibi elektriksel performans göstergeleri daha düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. Bu nedenle, hızlı soğutma elektriksel özelliklerin iyileştirilmesinde istenen bir yöntem değildir. Yavaş bir soğutma hızı, sistemin bileşimsel dengeyi sağlamasına olanak tanımakta ve bu da homojen bir potasyum-sodyum dağılımına yol açarak piezoelektrik özelliklerin iyileştirilmesi açısından faydalı olabilmektedir [55].

Alkali element miktarı, KNN seramiklerin sinterleme sürecindeki buharlaşma davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Alkali elementler (sodyum ve potasyum), sinterleme sırasında yüksek sıcaklıklarda buharlaşma eğilimindedir. Bu buharlaşma, seramiklerde istenmeyen özellik kayıplarına, mikroyapıda bozulmalara ve stokiometrik dengenin bozulmasına yol açabilmektedir. Zhang ve Tian, buharlaşma kayıplarını telafi etmek amacıyla yapıya fazladan alkali element eklemiştir. Fazladan potasyum ($(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$ ve sodyum ($(K_{0.5}Na_{0.5+x})NbO_3$ eklemenin etkisi karşılaştırıldığında, $x=0,2$ de her iki element de piezoelektrik katsayısını ($d_{33} \approx 116-117$ pC/N) artırırsa da potasyum fazlalığı daha iyi ferroelektrik özellikler sağlamıştır [56], [57]. KNN bazlı malzemelerin geleneksel sinterleme işlemleri sırasında, yeterince yüksek sıcaklıklarda kübik tanelerin oluştuğu bildirilmiştir. Ancak kübik taneler, düşük enerjili tane sınırlarına sahip olmaları nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Bu sınırlar, yoğunlaşmayı sağlayan itici gücü ortadan kaldırır ve tane sınırı difüzyonunu azaltarak sinterleme kinetiğini olumsuz etkiler [46].

3.4. KNN Esaslı Piezoseramiklere Yapılan Katkı Çalışmaları

Piezoelektrik seramiklerin hazırlanma yöntemi hala ağırlıklı olarak geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Sinterleme katkı maddelerinin eklenmesi, sinterleme sıcaklığını düşürmek ve seramiklerin yoğunlaşmasını artırmak için geçerli bir yöntemdir. Ayrıca, düşük sıcaklıkta sinterleme yöntemi, Na^+ ve K^+ iyonlarının sinterleme sürecinde uçuculuğunu engelleyebilir. Bu amaçla, CuO , ZnO , MnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , CuNb_2O_6 (CN), $\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ (KCT), $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ (KCN), MnO_2 – $\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$, B_2O_3 – CuO , MnO_2 – CuO gibi oksitler veya yenilikçi bileşikler sıklıkla KNN matrisine sinterleme katkı maddesi olarak eklenir. Araştırma sonuçları, bu katkı maddelerinin sinterleme sıcaklığını etkili bir şekilde düşürdüğünü ve seramiklerin yoğunlaşmasını sağladığını göstermektedir [58].

Matsubara ve ark. [59], [60], KCN ($\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$) ve KCT ($\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$) katkı çalışmalarıyla, KNN seramiğinin yoğunluğunu artırarak, daha yüksek mekanik ve elektriksel performans elde edilmesini sağlamıştır. KCN ilavesi, sıvı faz oluşumunu teşvik ederek sinterlemeyi kolaylaştırmış ve seramik yoğunluğunu %0,5 mol KCN ile $4,40 \text{ g/cm}^3$ seviyesine çıkarmıştır. Bunun sonucunda, d_{33} 180 pm/V, k_p 0,39 ve Q_m 1200 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, KCN ile faz geçiş sıcaklıklarında bir düşüş gözlemlenmiştir. KCT dopantı ise benzer şekilde sıvı faz sinterlemesini desteklemiş, ancak yoğunluğu %0,38 mol ile $4,60 \text{ gr/cm}^3$ seviyesine kadar artırarak teorik sınırı aşmıştır. KCT'nin d_{33} 190 pm/V'ye, k_p 0,41'e ve Q_m 1300'e ulaşmıştır. KCT'nin, Ta atomlarının Nb yerini almasıyla "yumuşama" etkisi yaratarak mikroyapıyı homojenleştirdiği ve elastik özellikleri iyileştirdiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, her iki katkı için de KNN'nin çevre dostu ve kurşun içermeyen bir alternatif olarak PZT sistemlerine rakip olabileceği değerlendirilmektedir.

Malic ve ark. [61], KNN piezoseramiklerine alkali toprak (Mg, Ca, Sr, Ba) katkı maddelerini ekleyerek, malzemenin sinterleme özelliklerini ve fonksiyonel performansını önemli ölçüde iyileştirmiştir. Özellikle Ca ve Sr katkıları, yoğunlaşmayı teşvik etmiş ve seramiğin teorik yoğunluğuna daha yakın değerler elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca, bu katkılar malzemenin dielektrik sabiti ve piezoelektrik katsayısını iyileştirerek, sırasıyla yaklaşık 500 ve 95 pC/N değerlerine yükseltmiştir.

Bu değerler katkısız KNN ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Öte yandan, Mg katkısı, yoğunlaşmayı engellemiş ve malzemenin yoğunluğunu azaltmıştır.

Ba katkısı ise ikincil bir fazın oluşumuna yol açmıştır, bu durum homojen bir yapıyı engellemiştir. Ca ve Sr katkılarının aynı zamanda faz geçiş sıcaklıklarını düşürdüğü, ancak Mg katkısının bu geçişlere daha sınırlı bir etkisi olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar, alkali toprak katkılarının KNN seramiklerinde hem mikroyapısal özellikler hem de piezoelektrik performans üzerinde farklı etkiler yarattığını göstermektedir.

Ca katkısı KNN seramiklerinin A-konumuna (K^+/Na^+) yerleşerek kristal kafeste katı çözelti oluşturmakta ve yapısal, elektriksel özellikleri üzerinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Kimyasal formül $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ca_xNbO_3$ olarak yazılır. Ca^{2+} iyonlarının A-konumuna girişi, daha küçük iyon yarıçapı nedeniyle kafes hacminde daralmaya ve kristal simetrisinde bozulmaya neden olurken, aynı zamanda yk dengesini sağlamak adına A-konumu boşlukları ($V'_{K/Na}$) ve oksijen boşlukları ($V_O^{\bullet\bullet}$) oluşurmaktadır. Bu sayede polarizasyon rotasyonu kolaylaşarak d_{33} değeri artmaktadır [62].

Malic ve ark. [63], KNN seramiklerine düşük oranda ZrO_2 eklendiğinde tane büyümesinin engellendiğini, daha ince ve homojen bir mikroyapı oluştuğunu, bunun da dielektrik ve piezoelektrik özellikleri iyileştirdiğini göstermiştir. Benzer şekilde Ramajo ve ark. [64], düşük Zr katkısının (zellikle %0,5–1 mol) yoğunluğu ve d_{33} değerini artırırken, daha yüksek katkılarda elektriksel özelliklerin azaldığını ve ikincil faz oluşumunun arttığını raporlamıştır.

ZnO katkısının $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ seramiği üzerindeki etkisi, Pang ve ark. [65] çalışmasında, malzemenin sinterlenebilirlik, mikro yapı ve piezoelektrik özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağladığı grlmştir. Özellikle, %1 mol ZnO ilavesi, yoğunluğu artırarak seramiğin d_{33} piezoelektrik katsayısını maksimum 114 pC/N değerine çıkarmıştır. Bunun nedeni, ZnO'nun tane sınırı hareketliliğini artırması ve homojen bir tane büyümesi sağlamasıdır. Bununla birlikte, ZnO'nun faz yapısına etkisi, malzemenin ortorombik simetrisinde bir artış ile kendini göstermektedir. Sonuç olarak, ZnO katkısı, evre dostu piezoelektrik uygulamalar için bu seramiklerin potansiyelini önemli ölçüde artırmaktadır.

Li, Sb ve Ta katkıları, KNN seramiklerinin kristal yapısında önemli distorsiyonlar oluşturarak piezoelektrik özellikleri iyileştirmektedir. Li, K^+ iyonlarının yerini alarak

faz geçiş sıcaklıklarını değiştirirken, Sb, küçük iyonik yarıçapı sayesinde Nb⁵⁺ iyonlarının yerine geçerek daha yoğun bir kristal distorsiyonu yaratır. Ta ise Nb⁵⁺ yerine geçerek yapıya katkı sağlar ancak Sb'ye göre daha az distorsiyon oluşturur. Ming ve ark. [66], çalışmasında bu dopantlarla faz geçişleri oda sıcaklığına yaklaştırılmış, d₃₃ değeri 308 pC/N'ye ulaştırılmış ve yüksek Curie sıcaklıkları (339°C) korunmuştur. Düşük dielektrik kayıp (tanδ≈%2,0) ile bu seramikler, yüksek performans ve verimlilik sergilemektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, KNN'nin biyoyumluluğunu koruyarak yoğunluk ve piezoelektrik özelliklerini iyileştirmek amacıyla biyoyumlu elementlerden olan kalsiyum (Ca) ve stronsiyum (Sr) katkı olarak eklenmiştir.

3.5. KNN Esalı Piezoseramiklerin Biyomalzeme Olarak Kullanımı

Piezoseramik malzemeler, biyomalzeme olarak; tıbbi sensörler, enerji hasatlayıcılar, doku mühendisliği iskeleleri, yara iyileştirici sistemler, implantlar ve tıbbi transdüserler gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Vücut içindeki mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilme özellikleri sayesinde, kendini besleyen giyilebilir ve implant edilebilir tıbbi cihazlarda kullanılabilirler. Biyosensörlerde fizyolojik sinyallerin algılanmasını sağlarken, kemik, kas ve sinir dokusu mühendisliğinde iyileşme süreçlerini hızlandırabilirler. Ultrasonik transdüserler ve aktüatörlerde, örneğin kan pıhtılarının temizlenmesi veya kan-beyin bariyerinin açılması gibi tıbbi işlemlerde de rol oynayabilirler. Ayrıca, kurşunsuz piezoseramikler, çevresel ve biyolojik güvenlik açısından geleneksel piezoelektrik malzemelere alternatif oluştururken, biyoyumlu polimer-seramik kompozitler de esneklik ve dayanıklılığı artırarak biyomedikal uygulamalara katkı sağlamaktadır. Piezoseramikler, bu özellikleriyle modern tıp ve biyoteknoloji alanında yenilikçi ve umut vadeden çözümler sunmaktadır [67], [68].

Kemikteki piezoelektrik etkiler, 1957 yılında Fukada ve Yasuda tarafından keşfedilmiş olup, o zamandan bu yana kemikteki elektromekanik etkiler ve bunların büyüme ile yeniden yapılandırma süreçlerini kontrol etmedeki rolleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Piezoelektrik malzemelerin kemik implantları olarak kullanımı ilk kez 1980'lerde gündeme gelmiştir [69]. Doku mühendisliği, 1987'de doğarak dokuların değiştirilmesi yerine yenilenmesini, onarılmasını ve yeniden

oluşturulmasını sağlamıştır. Geleneksel yöntemlerde hasarlı doku otogreft, allogreft veya ksenogreft ile değiştirilirken, rejeneratif tıpta doku iskeleleri kullanılarak bu gereklilik ortadan kaldırılmaktadır. Doku iskeleleri, hücrelerin adezyonu, çoğalması ve farklılaşmasını destekleyerek kemik onarımına katkı sağlamakta ve zamanla bozunarak ek cerrahi müdahaleye ihtiyaç duymaz. Geleneksel yöntemlerin yüksek maliyet ve enfeksiyon riski gibi dezavantajları nedeniyle, güvenli ve işlevsel kemik ikameleri geliştirmek amacıyla bilimsel çalışmalar hızla devam etmektedir [70]. Piezoelektrik malzemeler, mekanik deformasyonlara tepki olarak elektrik yükü veya potansiyel üretebilme özellikleri sayesinde kemik doku mühendisliğinde akıllı uyarıcı doku iskeleleri oluşturma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Bu malzemeler, sinyal yollarını uyararak hasarlı bölgede doku yenilenmesini hızlandırabilir. Dolayısıyla, mekanik yüklerin baskın olduğu bölgelerde doğal dokuları ve hücre dışı matrisi taklit eden yapılarda piezoelektrik bileşenler kullanma yaklaşımı giderek daha fazla ilgi görmektedir [71], [72], [73], [74], [75].

İnsan vücudunun birçok bölgesinde, kemik, tendon, bağlar, kıkırdak, deri, dentin, kollajen ve DNA gibi çeşitli dokularda piezoelektrik özellikler gözlemlenmektedir. Doğal kemiğin piezoelektrik özellik sergilediği ve bu özelliğin kemik büyümesi, yeniden şekillenmesi ve kırık iyileşmesi gibi metabolik süreçleri düzenlemede önemli rol oynadığı bilinmektedir. Kemiğin doğal piezoelektrik yük katsayısı ise yaklaşık 0,7 pC/N seviyesindedir. Kemiğe fizyolojik basınç uygulandığında, piezoelektrik etki sonucu oluşan negatif yükler osteoblast hücrelerinin aktivitesini destekleyerek kemik yenilenmesine katkıda bulunmaktadır. Bu süreçte, kollajen kemik ve kıkırdakta piezoelektrik özellikten sorumlu ana bileşen olarak, iç kuvvetlere yanıt vererek elektrik sinyalleri üretmekte ve bu sinyaller hücre zarındaki voltaj kapılı kanallara iletilmektedir. Osteosit hücreleri, mekanotransdüksiyon sürecinde bu sinyalleri algılayarak osteoblastlar ve osteoklastlar gibi diğer hücrelerle etkileşime girmektedir. Voltaj kapılı kanalların aktivasyonu, hücre içi sinyallerin çekirdeğe iletilmesini sağlayarak matris üretimi, hücre büyümesi ve doku onarımı gibi önemli biyolojik süreçleri tetiklemektedir. Bu sebeplerle, doğal dokuların piezoelektrik katsayılarını taklit eden elektroaktif doku iskeleleri, kemik ve kıkırdak gibi iskelet dokularının onarım ve yenilenmesi için ideal bir yaklaşım olarak öne çıkarken, kurşunsuz piezoelektrik malzemeler üzerindeki çalışmaların gelişmesiyle birlikte bu

malzemelerin kemik doku mühendisliği uygulamalarında kullanımına olan ilgi hızla artmaktadır [70], [73], [76].

Biyomalzeme olarak kullanılan piezoelektrik seramikler arasında potasyum sodyum niyobat (KNN), baryum titanat (BaTiO_3), lityum sodyum potasyum niyobat (LNKN), magnezyum silikat (MgSiO_3), lityum niyobat (LiNbO_3), potasyum niyobat (KNbO_3), çinko oksit (ZnO) ve boron nitrat (BN) bulunmaktadır. Bu seramikler, piezoelektrik özellikleri sayesinde kemik yenilenmesini teşvik ederek, hücresel fonksiyonları geliştirmekte ve biyomedikal uygulamalarda, özellikle doku mühendisliği ve ortopedik implantlarda önemli bir rol oynamaktadır [74].

2003 yılında Nilsson ve arkadaşları, implantlar için biyoyumlu malzemeler olarak $0 \leq x \leq 0,8$ ve $0,2 \leq y \leq 1$ ve $x+y=1$ olan $\text{K}_y\text{Na}_x\text{NbO}_3$ 'ün patentini aldı. Sistem çok yüksek seviyede biyoyumluluk, en az on yıl olması beklenen mekanik ve kimyasal stabilite, 100 pC/N'yi aşabilen d_{33} , $10^{12} \Omega$ 'u aşabilen direnç, Curie sıcaklığı $>433 \text{ K}$ sunmaktadır. Biyoyumluluk testlerinde, KNN seramiklerinin insan monosit hücreleri üzerinde toksik olmadığı ve titanyum ile karşılaştırılabilir seviyede biyoyumlu olduğu gösterilmiştir. Laktat dehidrojenaz (LDH) testi, malzemenin hücreler üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığını ve doku entegrasyonu için güvenli olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, KNN'nin piezoelektrik özellikleri implantların belirli bölgelerinde selektif olarak polarize edilmesini sağlayarak, belirli alanlarda daha güçlü veya daha zayıf elektriksel etkileşimler oluşturulmasına olanak tanımaktadır. Bu sayede, implant yüzeyinde farklı bölgelerde doku büyümesini optimize etmek mümkün olmaktadır. Sonuç olarak, KNN seramikleri, biyoyumluluğu, uzun ömürlü stabilitesi ve piezoelektrik özellikleri sayesinde tıbbi implantlar için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Geleneksel kurşun içeren piezoelektrik malzemelere kıyasla çok daha güvenli olup, titanyum gibi mevcut implant malzemelerine göre iyileşme sürecini hızlandırma ve kemik bütünleşmesini izleme avantajlarına sahiptir. Bu nedenle, özellikle kemik implantları, diş implantları ve biyosensörler gibi uygulamalarda büyük bir potansiyel taşımaktadır [77].

Yao ve ark. çalışmasında; farklı piezoelektrik sabitlere sahip KNN piezoseramikleri hazırlanmış ve bu piezoseramiklerin antibakteriyel etkisi ve biyoyumluluğunu test edilmiştir. Sonuçlar, bu piezoseramiklerin bakteri kolonilerini azaltabildiğini, hücrelerin çoğalmasını destekleyebildiğini ve hücre yapışmasını ve yayılmasını destekleyebildiğini göstermiştir. Antibakteriyel etkileri, hücre çoğalma yetenekleri,

hücre yapışması ve yayılma davranışlarının kontrolünün piezoseramiklerin yüzey pozitif yükleriyle yakından ilişkili olduğu bulunmuş ve yüzeyinde en fazla pozitif yükü taşıyan numune (örnek 80KNN) hem antibakteriyel etki hem de biyouyumluluk açısından en iyi performansı göstermiştir. Bakterilerin yüzeyi negatif yüklüdür. Pozitif bir elektriksel ortamda, bakteri zarındaki negatif yükler pozitif yüklerle nötralize edilmektedir. Bu durum, lipid çift katmanının yapısını değiştirerek bakteri zarının geçirgenliğini artırabilmektedir. Böylece, bakteriyel hücre zarlarının bütünlüğü bozulur ve bu da bakteriyel yırtılmaya yol açmaktadır. Sonuç olarak, KNN piezoseramiklerinin hem antibakteriyel hem de biyouyumlu özellikler gösterdiği, özellikle yüksek piezoelektrik sabitine sahip örneklerin bakterileri etkili bir şekilde öldürürken aynı zamanda hücre proliferasyonunu ve yapışmasını teşvik ettiği belirlenmiştir. Bu çalışma, piezoelektrik malzemelerin biyomedikal uygulamalarda antibakteriyel ve biyouyumlu implantlar geliştirmek için kullanılabileceğini göstermiştir [78].

Dubey ve ark. çalışmasında; hidroksiapatitin (HA) elektriksel polarizasyonunu artırarak biyouyumluluğunu geliştirmek amacıyla, potasyum sodyum niobat (KNN) içeren fonksiyonel olarak derecelendirilmiş bir malzeme (HA–KNN–HA) geliştirilmiştir. Biyouyumluluk testleri kapsamında, insan osteoblast benzeri SaOS2 hücreleri kullanılarak hücre yapışması ve proliferasyonu incelenmiştir. İn vitro testlerde, hücrelerin HA–KNN–HA yüzeyine başarılı bir şekilde yapıştığı ve zamanla daha fazla çoğaldığı gözlemlenmiştir. Özellikle, KNN içeren yapının daha yüksek hücre proliferasyon oranlarına sahip olduğu ve hücre büyümesini teşvik ettiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, HA–KNN–HA malzemesinin elektroaktif ortopedik implantlar için potansiyel bir aday olduğunu ortaya koymaktadır [79].

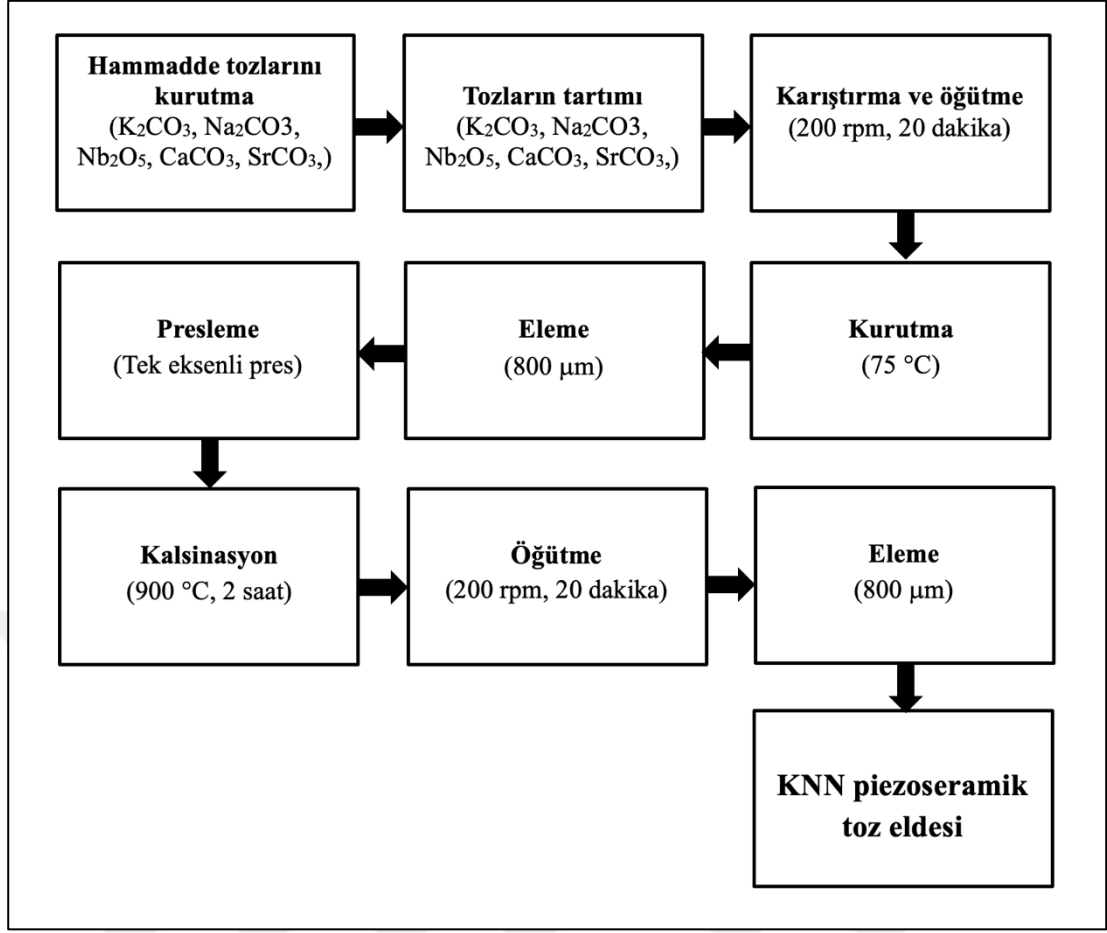
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında üretilen tüm KNN piezoseramik tozları geleneksel katı hal toz sentezleme yöntemiyle üretilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ matrisi için $x=0,4-0,45-0,5-0,55-0,6$ olacak şekilde farklı stokiyometrilere KNN piezoseramikleri üretilmiştir. Ardından yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda optimum stokiyometrik oranların $x=0,4$ ve $x=0,5$ olduğuna karar verilmiştir. $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$ (40:60) ve $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (50:50) matrisleri esas alınarak, bu matrislere Ca ve Sr elementleri molar olarak %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında katkılanmıştır. Daha sonra, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Ca})$ katkılı seramiği geleneksel sinter, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma olmak üzere üç farklı sinterleme tekniği ile sinterlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında, faz bileşimi ve kristal yapı XRD ile, mikroyapı morfolojisi ise SEM ile incelenmiştir. Seramiklerin yoğunlukları, Arşimet prensibine dayalı yöntemle belirlenmiştir. Piezoelektrik özelliklerin değerlendirilmesinde piezoelektrik yük katsayısı d_{33} metre ile ölçülmüş; empedans analizörü yardımıyla rezonans ve antirezonans frekansları, direnç ve kapasitans değerleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda dielektrik sabiti (K), mekanik kalite faktörü (Q_m), frekans sabiti (N), elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) gibi türetilmiş parametreler hesaplanmıştır. Biyoyumluluk değerlendirmeleri kapsamında, MTT ve hemoliz testleri uygulanarak sırasıyla hücre canlılık oranları ve kırmızı kan hücreleri üzerindeki etkiler belirlenmiş, böylece sitotoksosite ve hemolitik potansiyel analiz edilmiştir.

4.1. Tozların Sentezi

Katı hal toz sentezleme yöntemi sırasında kullanılan hammaddeler K_2CO_3 (CAS No: 584-08-7, $\geq\%99$, Merck), Na_2CO_3 (CAS No: 497-19-8, $\geq\%99$, Fisher Scientific), Nb_2O_5 (CAS No: 1313-96-8, $\geq\%99,9$, Sigma Aldrich), $CaCO_3$ (CAS No: 471-34-1, $\geq\%99$, Glentham Life Sciences), $SrCO_3$ (CAS No: 1633-05-2, $\geq\%99$, BDH) oksit tozlarıdır. Hammaddeler, higroskopik yapılarından dolayı ortamdan nem çekme eğilimindedir. Toz tartımları sırasında stokiyometrik hataların önüne geçmek amacıyla, bünyelerinde bulunabilecek nemin uzaklaştırılması için bu hammaddeler

200 °C sıcaklıkta Nükleon marka etüvde kurutularak kullanılmıştır. Kurutulan hammaddeler, hedeflenen KNN bileşiklerinin stokiometrisine uygun olarak hassas terazide tartılmıştır. Tartımı yapılan tozlar, homojen bir karışım elde etmek amacıyla uygun boyutta çelik bilyeler ve etanol eşliğinde, Retsch PM100 model bilyeli değirmende 200 rpm hızda 20 dakika süreyle öğütülmüştür. Saf suyun çözücü olarak kullanılması durumunda, alkali karbonatların kısmen çözünmesi stokiometrik dengenin bozulmasına neden olabilmektedir; bu durum, nihai faz oluşumunu olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Etanol, higroskopik alkali karbonatlar ile reaksiyona girme veya çözünme eğilimi göstermemektedir. Bu nedenle karıştırma ve öğütme işlemlerini daha kolay hale getirmek amacı ile çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Öğütme sonrası elde edilen karışım, cam beher içerisine alınarak Nükleon marka etüvde 75 °C sıcaklıkta, etanol tamamen uzaklaşınca kadar kurutulmuştur. Kuruma işlemi tamamlanan tozlar, 800 µm'lik çelik tel elek kullanılarak elenmiş ve sonrasında tek eksenli pres ile pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen tozlar Refsan RD50 marka fırında 900 °C sıcaklıkta 2 saat alümina pota içerisinde kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyondan çıkan pelet Retsch PM100 model bilyeli değirmende 200 rpm'de 20 dakika kuru öğütülmüştür. Öğütülen tozlar 800 µm'lik çelik tel elek kullanılarak elenmiştir. Bu işlemler sonucunda, hedeflenen stokiometrilere sahip KNN piezoseramik tozları geleneksel katı hal toz sentezleme yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir. **Şekil 4.1**'de katı hal toz sentezleme yöntemine ait akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.1: Katı hal toz sentezleme yöntemi akış şeması.

4.2. Sinterleme

Sinterleme sıcaklığının optimizasyonuna yönelik olarak 1100 °C – 1180 °C aralığında yapılan çalışmalar sonucunda, mikro yapı bütünlüğü, yoğunluk ve piezoelektrik performans kriterleri göz önünde bulundurularak optimum sinterleme sıcaklığı 1140 °C olarak belirlenmiştir. $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$, $K_{0,45}Na_{0,55}NbO_3$, $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, $K_{0,55}Na_{0,45}NbO_3$, $K_{0,6}Na_{0,4}NbO_3$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,25 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%1 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,25 \text{ mol Sr})$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Sr})$, $(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%1 \text{ mol Sr})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%0,25 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%1 \text{ mol Ca})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%0,25 \text{ mol Sr})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Sr})$, $(K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3 + \%1 \text{ mol Sr})$ piezoseramikler geleneksel sinterleme ile sinterlenmiştir. Tozlar tek eksenli presle disk şeklinde pelet haline getirilmiştir. Sinterleme işlemi, 3 °C/dakika

ısıtma hızıyla 1140 °C'ye kadar sıcaklık artışı, bu sıcaklıkta 30 dakika bekletme ve ardından fırın içerisinde doğal ortamında oda sıcaklığına soğutma adımlarını içerecek şekilde uygulanmıştır.

KNN esaslı seramiklerin sinterlenmesi, yüksek sıcaklıklarda alkali elementlerin buharlaşması nedeniyle stokiometrik bozulmalar ve düşük yoğunluk gibi önemli sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada, farklı ısıtma ve soğutma hızlarına sahip alternatif sinterleme rejimleri uygulanarak özellikle alkali element kaybının azaltılması ve buna bağlı olarak seramiklerin yoğunluğunun artırılması hedeflenmiştir. Bu nedenlerden dolayı ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + \%0,5 \text{ mol Ca}$) bileşiğine ait numune grubuna, geleneksel sinterleme yöntemine ek olarak hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma şeklinde iki farklı alternatif sinterleme tekniği uygulanmıştır. Her iki yöntemde de numuneler, önceden 1140 °C'ye kadar ısıtılmış Protherm marka fırına doğrudan yerleştirilmiş ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Hızlı ısıtma-yavaş soğutma rejiminde, bekletmenin ardından numuneler fırın içerisinde doğal ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hızlı ısıtma-hızlı soğutma rejiminde ise, bekletme süresi sonunda numuneler fırından çıkarılarak oda sıcaklığında hızlı bir şekilde soğutulmuştur.

4.3. Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. Kimyasal Bileşim, Faz Analizi ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında kullanılan hammadde tozlarının kimyasal bileşimlerinin yarı kantitatif olarak belirlenebilmesi amacıyla, Philips PW 2404 model dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans (XRF) cihazı ile elementel analizler gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon ve sinterleme işlemi sonrasında elde edilen seramik numunelerin kristal faz bileşimlerini incelemek üzere, Panalytical X'Pert PRO MPD model X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Faz analizleri, CuK_{α} ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu altında, 2θ aralığı 20° – 70° olacak şekilde tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, sinterlenmiş numunelerin mikroyapısal özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, mikroyapının daha net incelenebilmesi için numuneler rastgele kırılmış ve elde edilen doğal kırık yüzeyler analizlerde kullanılmıştır. SEM görüntüleme sırasında yüzeydeki yük

birikimini önlemek ve elektron demetinin düzgün dağılmasını sağlamak amacıyla numunelere ince bir karbon tabakası ile kaplanmıştır. Mikroyapı ve morfolojik karakterizasyonlar, Jeol JSM-6510LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Yoğunluk Karakterizasyonu

Numunelerin deneysel yoğunlukları, Arşimet prensibi kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler, saf su bulunan beher içerisinde, tabana temas etmeyecek şekilde askıya alınarak daldırılmıştır. Hazırlanan düzenele birlikte numuneler, saf su içerisinde 4 saat kaynatılmış ve ardından ortam sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğuma tamamlandıktan sonra, numuneler su içerisinde çıkarılmış, yüzeylerindeki fazla su nemli bir bez yardımıyla alınarak tartılmış ve bu değere su ile doymuş ağırlık (M_D) olarak tanımlanmıştır. Ardından, numuneler askı düzeneği yardımıyla saf suya tamamen daldırılmış ızgara üzerine yerleştirilmiş ve su içerisindeki kütleleri ölçülmüştür. Bu değer, suyun kaldırma kuvveti etkisi altındaki kütleyi temsil etmekte olup askı kütlesi (M_A) olarak adlandırılmıştır. Son aşamada, numuneler 120 °C sıcaklıktaki etüv fırınında kurumaya bırakılmış ve ardından kuru kütleleri (M_K) belirlenmiştir. Yoğunluk hesaplamalarında, saf suyun yoğunluğu 1,00 gr/cm³ olarak kabul edilmiştir. Deneysel yoğunluğun hesaplanmasında kullanılan formül Denklem 4.1’de, göreceli yoğunluğun hesaplanmasına ilişkin formül ise Denklem 4.2’de sunulmuştur.

$$\rho_{\text{deneysel yoğunluk}} = \frac{M_K}{M_D - M_A} \times \rho_{\text{su}} \quad (4.1)$$

$$\% \rho_{\text{göreceli}} = \frac{\rho_{\text{deneysel}}}{\rho_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.3.3. Elektriksel Karakterizasyon

Sinterleme işlemi sonrasında elde edilen numuneler, yüzey paralellliğini sağlamak amacıyla Kemet marka çift taraflı lepleme cihazında, hedeflenen kalınlık değerine ulaşana kadar lepleme işlemine tabi tutulmuştur. Lepleme işleminin ardından, numunelerde kullanılan lepleme solüsyonunun kalıntılarının uzaklaştırılması için

numuneler, aseton içeren beher kaplar içinde ultrasonik temizleme cihazında 10 dakika süreyle temizlenmiştir. Temizlik işlemi tamamlanan numuneler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan numunelerin her iki yüzeyine, elektriksel iletkenlik sağlamak amacıyla ipek baskı yöntemiyle düzgün ve ince bir tabaka halinde gümüş elektrot kaplanmıştır. Gümüş kaplamanın ardından, her bir yüzey kaplandıkça 280 °C’de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, üst ve alt yüzeyler arasında oluşabilecek kısa devreleri önlemek amacıyla, kenar bölgelerde taşan gümüş kalıntıları dikkatlice temizlenmiştir. Son olarak, gümüş pastanın iletkenliğinin artırılması ve organik içeriklerin uzaklaştırılması amacıyla numunelere 850 °C’de 10 dakika süreyle kürlendirme işlemi uygulanmıştır. Kürlendirme işlemi tamamlanan numuneler, 120 °C sıcaklıktaki silikon yağı banyosu içerisinde, 15 dakika boyunca 3 kV/mm’lik bir elektrik alan altında kutuplama işlemine tabi tutulmuştur.

Kutuplama işleminin tamamlanmasının ardından numuneler 24 saat bekletilmiş ve bu sürenin sonunda piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, APC International Ltd. YE2730A model d_{33} metre cihazı kullanılarak yapılmış olup, cihaz ekranında doğrudan okunan değerler nihai sonuç olarak kabul edilmiştir. Ölçülen d_{33} değerleri, cihazın kalibrasyonuna uygun şekilde pC/N birimi cinsinden elde edilmiştir.

Empedans karakterizasyonları, Agilent 4294A model empedans analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, devre elemanlarının frekansa bağlı olarak değişen empedans (Z) değerini ölçmekte olup, empedansı kompleks bir büyüklük olarak değerlendirir; bu büyüklük direnç, kapasitans ve indüktans gibi bileşenleri içerir. Ölçümler sonucunda, frekans spektrumuna bağlı empedans değişimi gözlemlenmiş ve bu doğrultuda rezonans frekansı (f_r), anti-rezonans frekansı (f_a), direnç (W), seri kapasitans (C_s) ve paralel kapasitans (C_p) değerleri belirlenmiştir. Rezonans frekansı, numunenin empedansının minimuma ulaştığı noktayı ifade etmektedir ve bu frekansta sistemin enerji kayıpları minimum düzeydedir. Bu noktada ölçülen direnç değeri, piezoelektrik malzemenin mekanik kayıplarına ilişkin bilgi vermektedir. Anti-rezonans frekansı ise, empedansın maksimuma ulaştığı frekansta ortaya çıkar ve malzemenin elektro-mekanik yanıtına dair önemli bir parametredir. Seri kapasitans (C_s), numunenin elektriksel eşdeğer devresindeki seri bağlı kapasitif bileşeni temsil ederken; paralel kapasitans (C_p), paralel bağlı kapasitif bileşeni tanımlamaktadır. C_s ve C_p değerleri, standart olarak 1 kHz frekansında yapılan ölçümlerle elde edilmiştir.

Bu ölçümler doğrultusunda dielektrik sabiti (K), mekanik kalite faktörü (Q_m), frekans sabiti (N), elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) gibi türetilmiş parametreler hesaplanmıştır. K, Q_m , N ve k_p sırasıyla denklem (4.3), (4.4), (4.5) ve (4.6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (4.3)$$

Dielektrik sabiti hesaplamalarında kullanılan formülde, C; numunenin iki paralel yüzeyi arasındaki kapasitans değerini (F), d; numune kalınlığını (mm), ϵ_0 ; vakumun geçirgenliğini ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), A; elektrot kaplı numune yüzey alanını (mm²) temsil etmektedir.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r Z_m C_0} \left(\frac{f_a^2}{f_a^2 - f_r^2} \right) \quad (4.4)$$

Mekanik kalite faktörünün hesaplandığı formülde, f_a ; anti-rezonans frekansını (kHz), C; numunenin iki paralel yüzeyi arasındaki kapasitans değerini (F), f_r ; rezonans frekansını (kHz), Z_m rezonans frekansına karşılık gelen empedans değerini (Ω) ifade etmektedir.

$$N = f_r \times h \quad (4.5)$$

Frekans sabitinin hesaplandığı formülde f_r ; rezonans frekansını (Hz veya kHz), h; numune kalınlığını (m veya mm) ifade etmektedir.

$$k_p = \sqrt{2,51 \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right) - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2} \quad (4.6)$$

Elektromekanik bağlaşma katsayısının hesaplandığı formülde, f_a ; anti-rezonans frekansını (kHz), f_r ; rezonans frekansını (kHz) ifade etmektedir.

4.3.4 Biyouyumluluk Karakterizasyonu

Bu çalışmada, kurşunsuz piezoelektrik seramik malzemelerin biyolojik sistemlerle etkileşimlerini değerlendirmek amacıyla hem hücresel hem de kan temelli biyouyumluluk testleri gerçekleştirilmiştir. KNN esaslı piezoseramiklerin kalsinasyon, sinterleme ve kutuplama olmak üzere üretim süreçlerinin farklı aşamalarında elde edilen toz ve bulk formlarının biyolojik yanıtları incelenmiştir. Hücresel düzeyde sitotoksite değerlendirmesi için MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) testi uygulanmıştır. Bununla birlikte, söz konusu malzemelerin kanla doğrudan temas durumlarında gösterebileceği hemolitik etkiyi değerlendirmek amacıyla hemoliz testi gerçekleştirilmiştir. Hemoliz değerlendirmelerinde mezbahadan temin edilen taze sığır kanı kullanılmıştır. Her iki test de malzemenin uygulama güvenliğini değerlendirmek ve farklı üretim adımlarının biyouyumluluk üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak ortaya koymak amacıyla tasarlanmıştır.

Hücre kültürü çalışmalarında ISO 10993-5 standardının önerdiği şekilde sağlıklı hücre hattı olarak L929 fare fibroblast hücreleri tercih edilmiş ve ekstrakt temelli MTT testi uygulanmıştır [80]. Hücreler, L-glutamin içeren DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) besiyerinde, %10 fetal sığır serumu (FBS) ve %1 oranında (10,000 U/mL) penisilin/streptomisin ilavesiyle kültüre edilmiştir. Hücreler, %5 CO₂ içeren nemlendirilmiş bir inkübatörde 37 °C sıcaklıkta çoğaltılmış ve kültür kaplarında %70–80 doluluk sağlandığında Ca/Mg²⁺ içermeyen fosfat tamponlu salin (PBS) yıkanmıştır. Ardından, hücreler tripsinizasyon yöntemiyle yüzeyden uzaklaştırılarak 96-kuyucuklu plakalara, her bir kuyucuğa 6×10³ hücre olacak şekilde ekilmiştir. Hücrelerin yüzeye tutunabilmesi için plakalar 24 saat boyunca 37 °C sıcaklıkta ve %5 CO₂ içeren nemlendirilmiş ortamda inkübasyona bırakılmıştır. Testte kullanılan piezoelektrik seramik numuneler, deney öncesinde otoklavda sterilize edilmiş ve kurutulduktan sonra 0,1 g/mL oranında DMEM besiyerinde 37 °C'de, kapalı sistemde 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar, 0,22 µm por çapına sahip polietersülfon (PES) membran filtreden geçirilmiştir. MTT testi için bu ekstraktlar; seyreltme yapılmadan (direkt), taze besiyeri ile 1:1 ve 1:2 oranlarında (v/v) seyreltilerek olmak üzere üç farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan ekstraktlar, L929 hücrelerine her kuyucuk için 100 µL olacak şekilde uygulanmış ve uygulamadan 24

saat sonra MTT testi gerçekleştirilmiştir [81]. Kontrol grubuna yalnızca standart besiyeri uygulanmış ve benzer koşullarda inkübasyon sürdürülmüştür. İnkübasyon süresinin sonunda, hücre morfolojilerini gözlemlemek amacıyla mikroskopik görüntüler alınmış; ardından her kuyucuğa son konsantrasyonu 0,5 mg/mL olacak şekilde 10 µL MTT çözeltisi eklenmiştir. Hücreler 4 saat daha inkübe edildikten sonra, ortamdaki MTT çözeltisi uzaklaştırılmış ve oluşan mor-menekşe renkli formazan kristallerini çözmek amacıyla her kuyucuğa 100 µL DMSO ilave edilmiştir. 5 dakikalık çalkalama sonrası, absorbans ölçümleri 570 nm dalga boyunda BMG LABTECH SPECTROstar® Nano model ELISA okuyucusu ile gerçekleştirilmiştir. Hücre canlılığı denklem (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hücre Canlılığı (\%)} = \frac{\text{Optik Yoğunluk}_{570} \text{ Örnek}}{\text{Optik Yoğunluk}_{570} \text{ Kontrol}} \times 100 \quad (4.7)$$

Optik Yoğunluk₅₇₀ Örnek, ekstrakt içeren grupların 570 nm’de absorbansı; Optik Yoğunluk₅₇₀ Kontrol ise kontrol grubunun 570 nm’de absorbansıdır.

KNN esaslı piezoseramik örneklerinin kırmızı kan hücreleri (eritrositler) ile olan etkileşimlerini değerlendirmek amacıyla hemoliz testi uygulanmıştır. Bu testte, malzeme-kan etkileşimi 37 °C’de gerçekleştirilen inkübasyon süreciyle analiz edilmiştir. Tam sığır kanı, %3,2 oranında sodyum sitrat içeren tüplere alınarak antikoagüle edilmiştir. Kan örnekleri 3500 rpm’de 10 dakika süreyle santrifüjlenmiş ve çöken eritrositlerden plazma fazı aspire edilerek uzaklaştırılmıştır. PBS ile süspansiyon edilerek üç kez santrifüjlenmiş (3500 rpm, 5 dakika) ve yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından eritrosit süspansiyonu PBS ile 1:9 oranında seyreltilmiş ve %10 (v/v) yoğunlukta bir hücre süspansiyonu hazırlanmıştır. Piezoseramik numuneler, bu süspansiyonla mL başına 0,1 gram oranında temas ettirilerek işleme alınmıştır. Kontrol grupları olarak; negatif kontrol için eritrosit süspansiyonu ile PBS (1:1, v/v), pozitif kontrol için ise eritrosit süspansiyonu ile distile su (1:1, v/v) kullanılmıştır. Tüm gruplar 37 °C’de 2 saat inkübe edildikten sonra 3500 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiş ve hücre çökmesi sağlanmıştır. İnkübasyonun ardından tüplerin temsili görüntüleri alınmış, ardından her gruptan 100 µL süpernatant örneği 96 kuyucuklu plaka üzerindeki ayrı kuyulara aktarılmıştır. Hemoliz oranını belirlemek amacıyla, 540 nm dalga boyunda bir mikropilok okuyucu (BMG LABTECH SPECTROstar® Nano, Ortenberg, Almanya) kullanılarak optik yoğunluk (OD)

değerleri ölçülmüştür. Elde edilen absorbans verilerine göre hemoliz yüzdesi, literatürde belirtilen eşitlik doğrultusunda denklem (4.8) kullanılarak hesaplanmıştır [82].

$$\text{Hemoliz (\%)} = \frac{\text{OD540}_{\text{örnek}} - \text{OD540}_{\text{negatif kontrol}}}{\text{OD540}_{\text{pozitif kontrol}} - \text{OD540}_{\text{negatif kontrol}}} \times 100 \quad (4.8)$$

$\text{OD540}_{\text{örnekler}}$ peizoseramik örneklerini içeren tüplerin süpernatantlarının 540 nm’de absorbans değeri, $\text{OD540}_{\text{negatif kontrol}}$ PBS içeren tüplerin süpernatantlarının 540 nm’de absorbans değeri, $\text{OD540}_{\text{pozitif kontrol}}$ ise distile su içeren tüplerin süpernatantlarının 540 nm’de absorbans değeridir.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1. Hammadde Karakterizasyonu

KNN esaslı piezoseramik üretiminde kullanılan K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , $CaCO_3$ ve $SrCO_3$ hammaddelerinin kimyasal ve yapısal özellikleri üretim öncesinde XRF ve XRD yöntemleriyle analiz edilmiştir.

5.1.1. XRF Analizi

Tablo 5.1’de hammadde tozlarının XRF ile belirlenen oksit bileşimleri (ağırlıkça %) verilmiştir, analizler elementel olarak gerçekleştirilmiş ve cihaz tarafından oksitli/karbonatlı formlara otomatik olarak getirilmiştir.

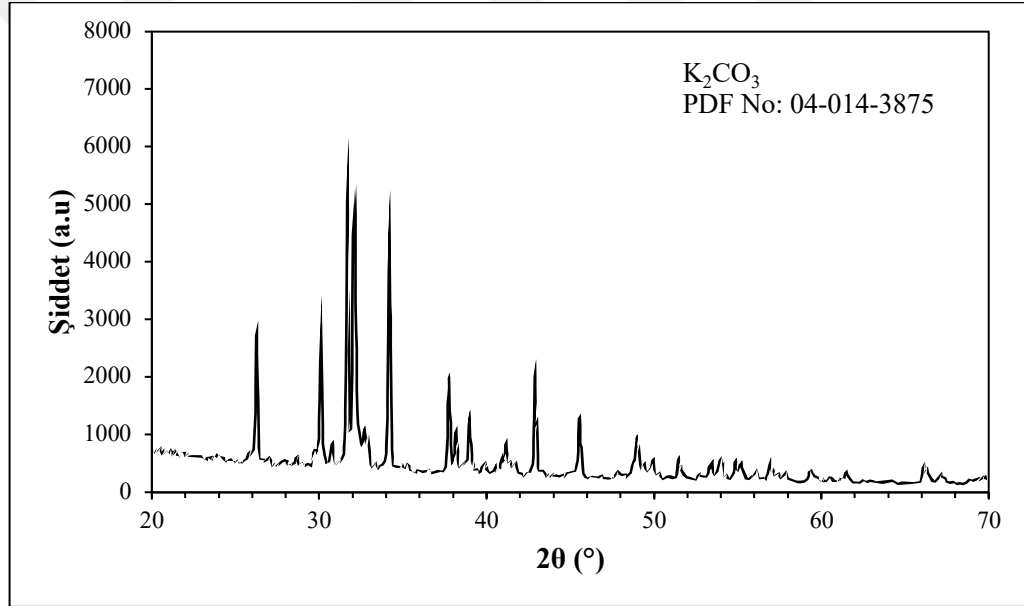
Tablo 5.1: Hammadde tozlarının XRF ile belirlenen oksit bileşimleri (ağırlıkça %).

Hammadde Ağ. %Konsantrasyon	K_2CO_3	Na_2CO_3	Nb_2O_5	$CaCO_3$	$SrCO_3$
K_2CO_3	99,488	0.013	–	–	–
Na_2CO_3	–	99.254	–	–	–
Nb_2O_5	0,227	0.711	99.962	–	–
$CaCO_3$	–	–	–	99.566	–
$SrCO_3$	–	–	–	–	96.781
ZrO_2	–	–	–	0.141	1.674
Na_2O	0,207	–	–	0.037	0.046
SO_3	0,078	–	–	0.041	0.119
Al_2O_3	–	0.008	0.014	0.022	–
SiO_2	–	0.013	0.023	0.048	0.053
MgO	–	–	–	0.112	–
Fe_2O_3	–	–	–	0.022	–
SrO	–	–	–	0.012	–
CuO	–	–	–	–	0.014
BaO	–	–	–	–	1.312

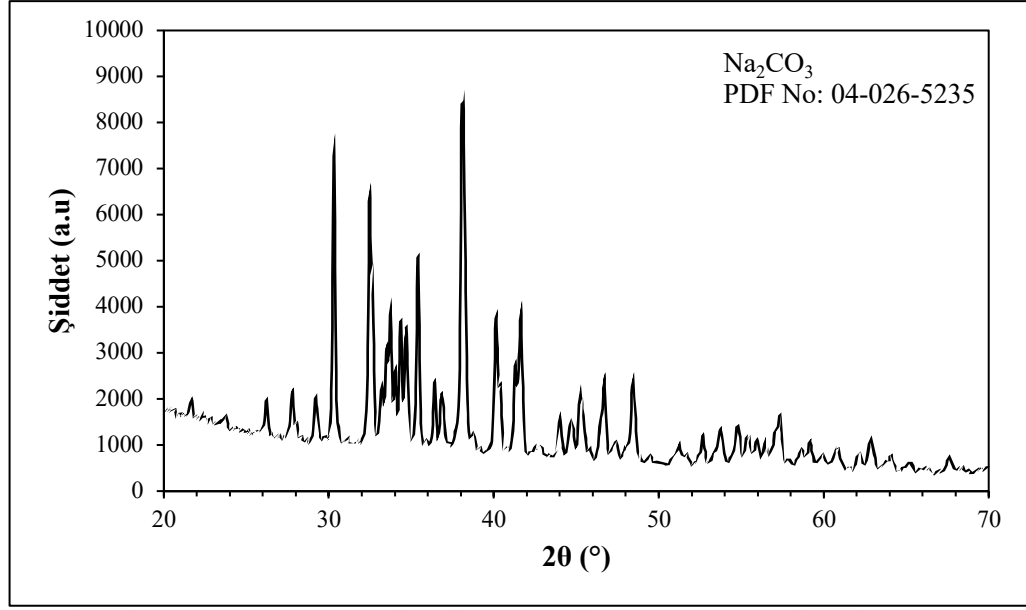
XRF analizi sonucunda, kullanılan hammaddelerin oksit formundaki saflıkları sırasıyla K_2CO_3 tozu için ağırlık %99,488, Na_2CO_3 tozu için ağırlık %99,254, Nb_2O_5 tozu için ağırlık %99,962, $CaCO_3$ tozu için ağırlık %99,566 ve $SrCO_3$ tozu için ağırlık %96,781 saflığa sahip olduğu belirlenmiştir.

5.1.2. XRD Analizi

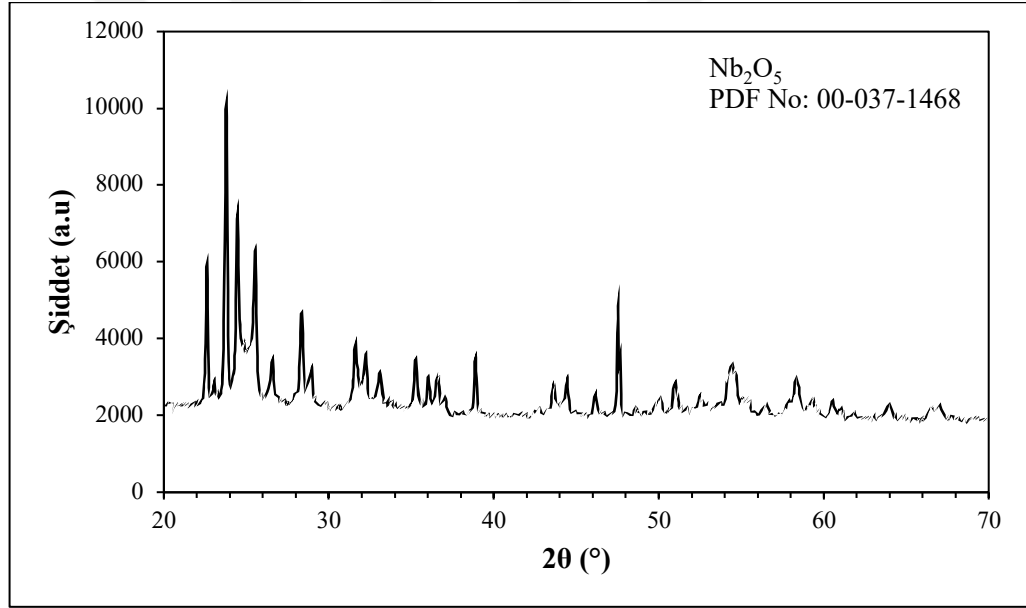
Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te KNN esaslı piezoseramiklerin üretiminde hammadde olarak kullanılan sırasıyla K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , $CaCO_3$ ve $SrCO_3$ tozlarının X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Bu desenler, ilgili bileşiklerin kristal yapılarının ve faz saflıklarının değerlendirilmesi amacıyla incelenmiştir.



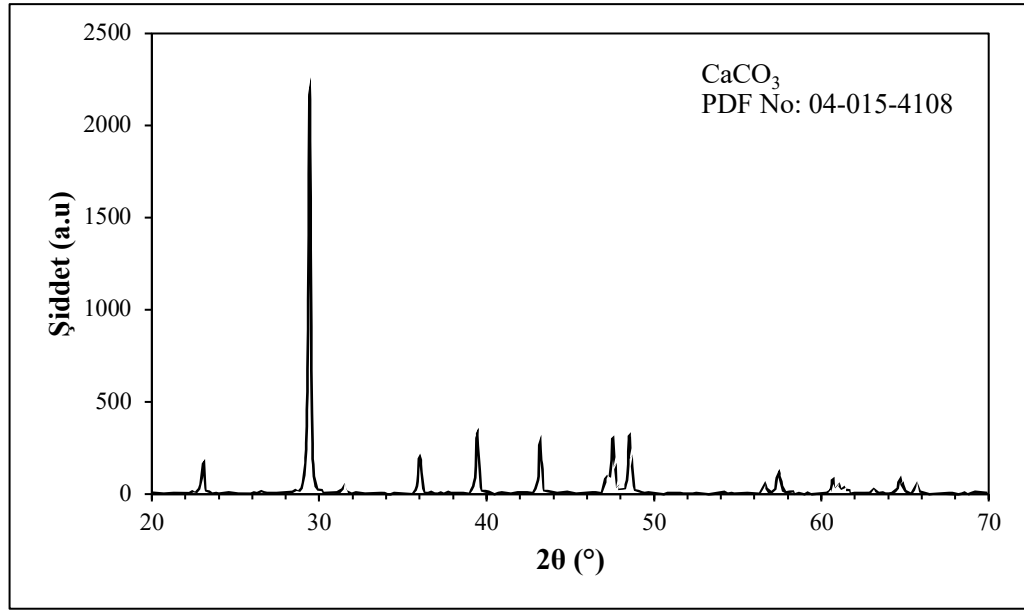
Şekil 5.1: K_2CO_3 tozuna ait XRD grafiği.



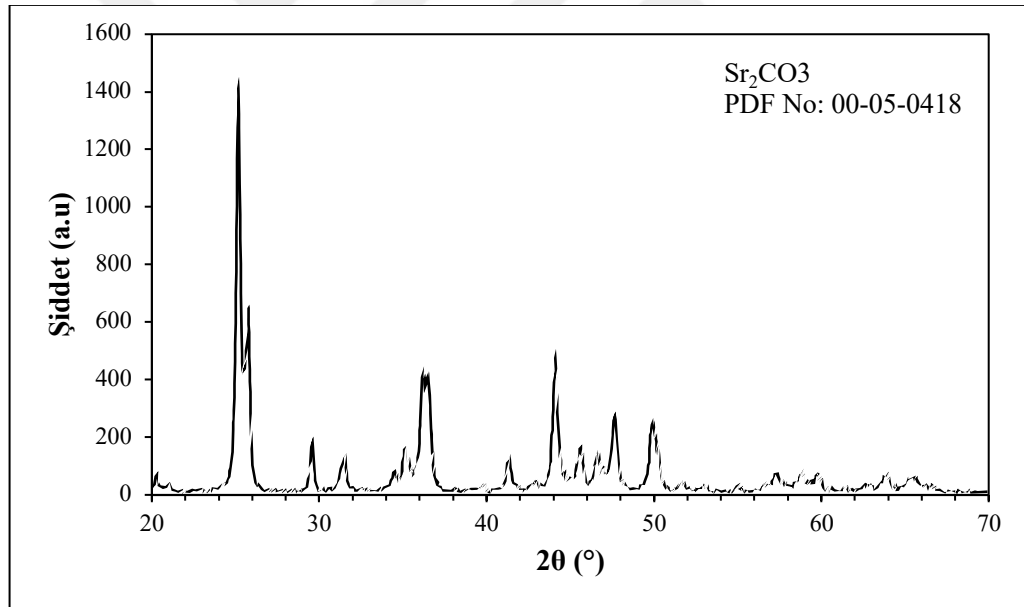
Şekil 5.2: Na₂CO₃ tozuna ait XRD grafiği.



Şekil 5.3: Nb₂O₅tozuna ait XRD grafiği.



Şekil 5.4: CaCO_3 tozuna ait XRD grafiği.



Şekil 5.5: SrCO_3 tozuna ait XRD grafiği.

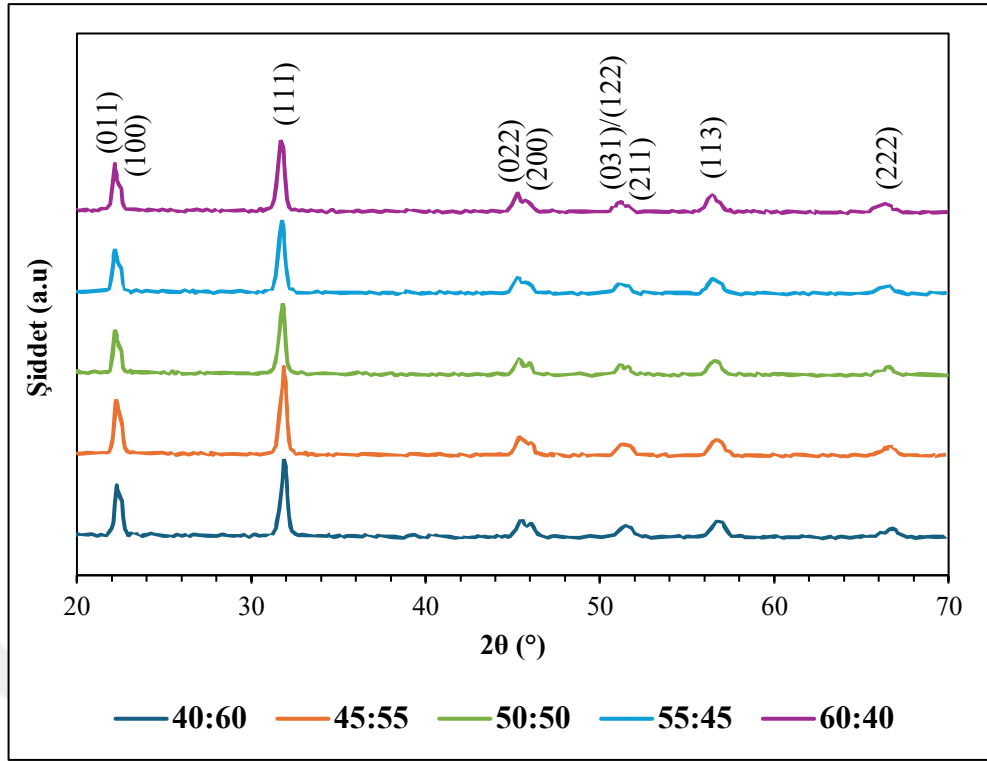
Şekil 5.1'de sunulan K_2CO_3 tozunun XRD kırınım deseni, ICDD PDF 04-014-3875 referans kartı ile yüksek uyum göstererek numunenin monoklinik yapıda kristal K_2CO_3 fazı içerdiğini doğrulamaktadır. Benzer şekilde, **Şekil 5.2**'de verilen Na_2CO_3 tozuna ait desen de ICDD PDF 04-026-5235 kartı ile uyumlu olup, monoklinik kristal yapıyı doğrulamaktadır. **Şekil 5.3**'teki Nb_2O_5 tozunun kırınım deseni, ICDD PDF 00-037-1468 kartı ile örtüşmekte ve monoklinik kristal yapıyı doğrulamaktadır. **Şekil 5.4**'teki $CaCO_3$ tozuna ait desen ise ICDD PDF 04-015-4108 veri kartı ile uyumlu olup, ortorombik kristal yapıda $CaCO_3$ fazının varlığını ortaya koymaktadır. Son olarak **Şekil 5.5**'te $SrCO_3$ tozuna ait XRD kırınım deseni ICDD PDF 00-05-0418 referans kartıyla uyumlu olup, ortorombik kristal yapıda $SrCO_3$ fazını doğrulamaktadır. Tüm XRD desenlerinde, ilgili fazlara ait karakteristik yansımalar açıkça gözlenmiş olup, ikincil fazlara ilişkin herhangi bir belirgin pik tespit edilmemiştir.

5.2. K:Na Oranlarına Göre KNN Seramiklerinin Karakterizasyonu

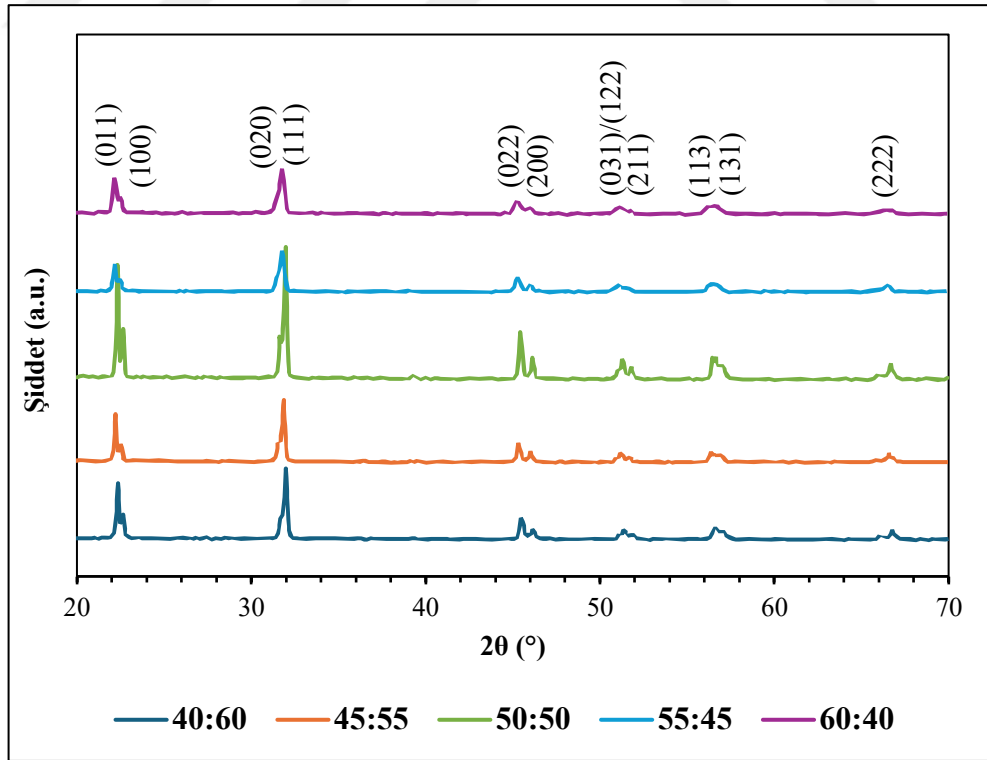
Bu bölümde, farklı K:Na stokiyometrik oranlarına sahip $K_xNa_{1-x}NbO_3$ seramiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İncelenen kompozisyonlar; $x=0,4-0,45-0,5-0,55-0,6$ olarak belirlenmiş olup, sırasıyla $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$ (40:60), $K_{0,45}Na_{0,55}NbO_3$ (45:55), $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (50:50), $K_{0,55}Na_{0,45}NbO_3$ (55:45) ve $K_{0,6}Na_{0,4}NbO_3$ (60:40) şeklinde adlandırılmıştır. Bu stokiyometrik varyasyonun, seramiklerin kristal yapısı, yoğunlukları ve piezoelektrik performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir.

5.2.1. XRD Analizi

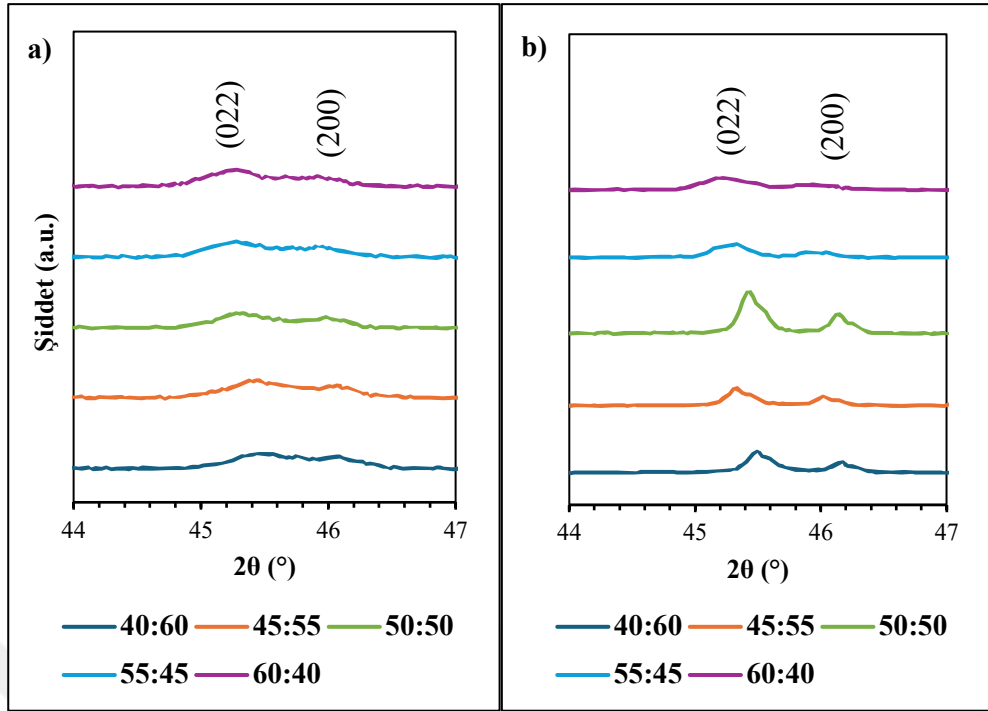
Şekil 5.6 ve **Şekil 5.7**'de sırasıyla tüm stokiyometrik oranlara ait kalsinasyon ve sinterleme sonrası elde edilen XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. **Şekil 5.8**'de ise kalsinasyon sonrası ve sinter sonrası $2\theta \approx 45^\circ$ 'de meydana gelen pik ayrışması yakından incelenmiştir.



Şekil 5.6: Kalsinasyon sonrası farklı K:Na stokiyoetrilerinde sentezlenen KNN tozlarına ait XRD grafiği.



Şekil 5.7: Sinter sonrası farklı K:Na stokiyoetrilerindeki KNN seramiklerine ait XRD grafiği.



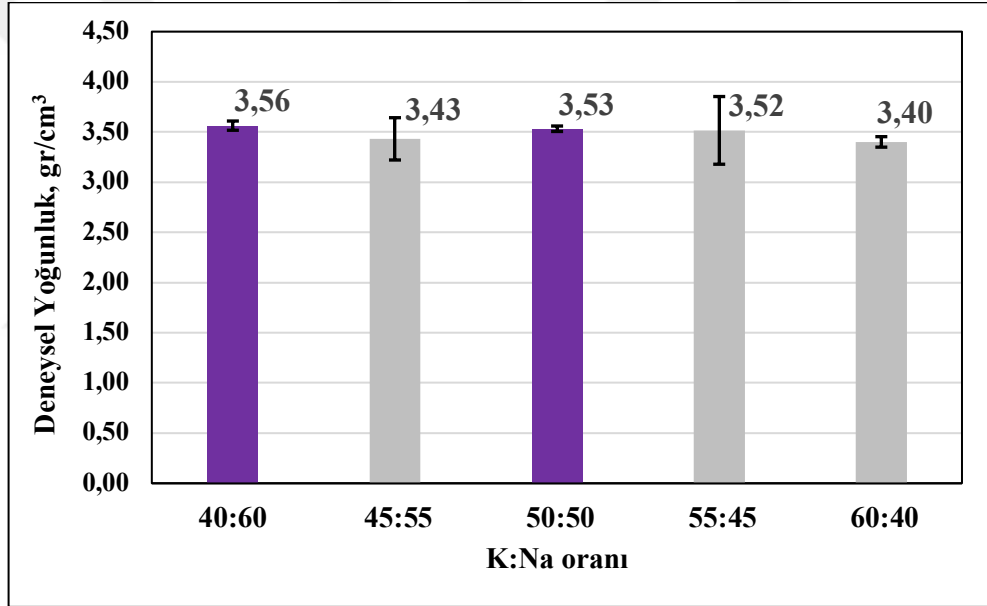
Şekil 5.8: $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması a) Kalsinasyon sonrası b) Sinter sonrası.

Elde edilen XRD kırınım desenleri, tüm stokiometrik oranlarda sentezlenen seramiklerin ortorombik faza sahip KNN perovskit yapısıyla uyumlu olduğunu ve ikincil faz içermediğini göstermektedir (ICDD No: 01-085-7128). Kalsinasyon sonrası desenlerde perovskit yapıya ait karakteristik pikler gözlemlenmiş olmakla birlikte, bu piklerin düşük şiddetli ve geniş olması kristalitenin düşük ve kristal boyutunun küçük olduğunu göstermektedir. $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki (022)/(200) düzlemlerine ait ayrışma ortorombik fazın karakteristik bir göstergesi olup kalsinasyon sonrası bu ayrışma belirgin değildir [83]. Sinterleme sonrası ise piklerin sivrileşip şiddetlenmesi, kristal boyutunun büyüdüğünü ve kristalleşmenin arttığını ortaya koymuştur. Bu durum, 50:50 başta olmak üzere, 40:60 ve kısmen de 45:55 stokiometrilерinde belirgin hale gelmiştir. Pik konumlarındaki küçük kaymalar ise, K^+ ve Na^+ iyonları arasındaki iyonik yarıçap farkından kaynaklanan kafes parametresi değişimleriyle ilişkilendirilmektedir. 50:50 stokiometrik orana ait XRD desenlerinde, karakteristik piklerin diğer stokiometrik oranlara kıyasla daha sivri ve yüksek şiddette olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum da kristalitenin en yüksek olduğu kompozisyonun 50:50 oranı olduğu söylenebilir. Ayrıca bu stokiometride $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki (022)/(200) düzlemlerine ait pik ayrışması en belirgin şekilde ortaya çıkmış olup, ortorombik faz simetrisinin bu oranda en baskın olduğunu göstermektedir. Diğer stokiometrilерde ise

bu pik ayrışması daha belirsiz kalmıştır. Özellikle 55:45 ve 60:40 stokiometrik oranlarda (022)/(200) pik ayrışmasının belirginliğini yitirmesi, bu bileşimlerde ortorombik faz kararlılığının azaldığı ve yapının olası bir tetragonal faza geçiş eğiliminde olabileceği şeklinde yorumlanabilir [60], [83].

5.2.2. Yoğunluk Analizi

Yoğunluk değerleri, farklı K:Na stokiometrilinde sentezlenen KNN seramiklerinin sinterlenebilirliği ve mikroyapısal bütünlüğü hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Şekil 5.9’da 40:60, 45:55, 50:50, 55:45 ve 60:40 K:Na stokiometrilere ait Arşimet yoğunluk deneyi ile elde edilen deneysel yoğunluk sonuçları verilmiştir.



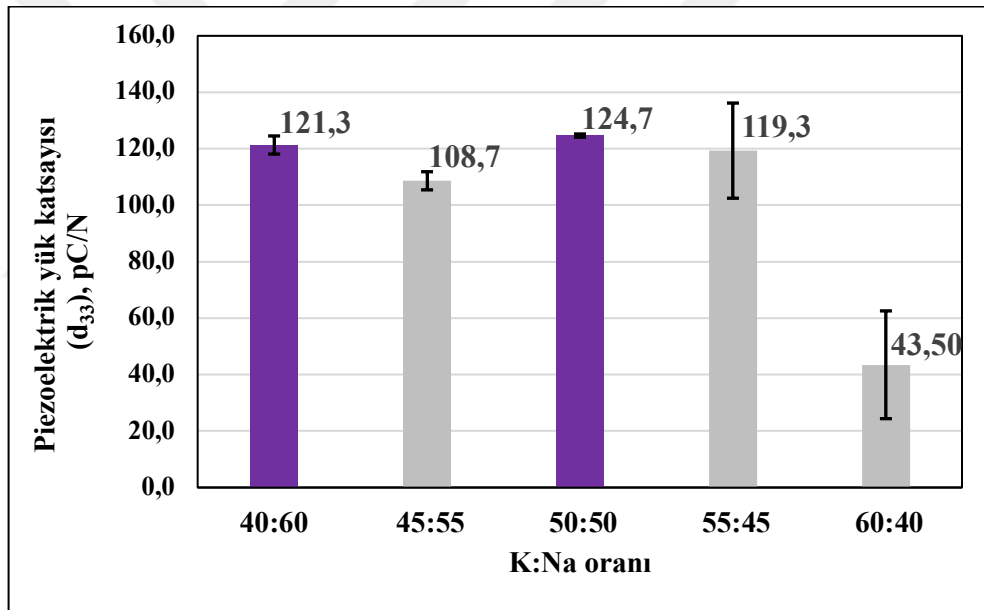
Şekil 5.9: Farklı K:Na stokiometrilinde üretilen seramiklere ait deneysel yoğunluk değerleri.

Yoğunluk değerleri genel olarak birbirine yakın olup, tüm örnekler yaklaşık 3,40-3,56 gr/cm³ aralığında yoğunluk göstermiştir. Literatürde KNN için teorik yoğunluk değeri yaklaşık 4,51 gr/cm³ olarak bildirilmektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen yoğunluklara karşılık gelen göreceli yoğunluklar sırasıyla %78,94 (40:60), %76,05 (45:55), %78,27 (50:50), %78,05 (55:45) ve %75,39 (60:40) olarak hesaplanmıştır. Tüm numunelerde elde edilen bu değerlerin teorik yoğunluğun oldukça altında kalması tam sinterlenmenin sağlanamadığını göstermektedir. Bu fark, özellikle sinterleme sırasında K ve Na gibi uçucu alkali elementlerin buharlaşarak

yapıdan uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmektedir. Alkali oranındaki değişim ise yoğunluk üzerinde doğrudan belirgin bir fark yaratmasa da element dengesindeki sapmalar kristal yapının kararlılığını ve gözenek yapısını dolaylı olarak etkileyebilmektedir. Bu çalışma kapsamında 40:60 ve 50:50 oranları, yalnızca yoğunluk değil, aynı zamanda literatürde raporlanan kararlı ortorombik faz oluşumu ve piezoelektrik özelliklerin optimizasyonu açısından da daha uygun stokiometrilere olarak değerlendirilmiştir [84], [85].

5.2.3. Elektriksel Karakterizasyon

Şekil 5.10'da 40:60, 45:55, 50:50, 55:45 ve 60:40 K:Na stokiometrik oranları için ölçülen piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri verilmiştir.



Şekil 5.10: Farklı K:Na stokiometrilерinde üretilen seramiklere ait piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.

40:60, 45:55, 50:50 ve 55:45 stokiometrik oranlarına sahip numunelerden elde edilen d_{33} değerlerinin, katkısız KNN sistemleri için literatürde sıkça bildirilen 80–100 pC/N aralığının üzerinde olması, bu kompozisyonların piezoelektrik özellikler açısından yüksek performans sergilediğini göstermektedir [25]. Özellikle 50:50 ve 40:60 stokiometrik orana sahip numuneler, d_{33} açısından literatür ortalamasının belirgin şekilde üzerinde performans sergileyerek bu çalışmada öne çıkan stokiometrik oranlar olmuştur. 50:50 stokiometrisinde ölçülen 124,7 pC/N d_{33} değeri, kristal fazın

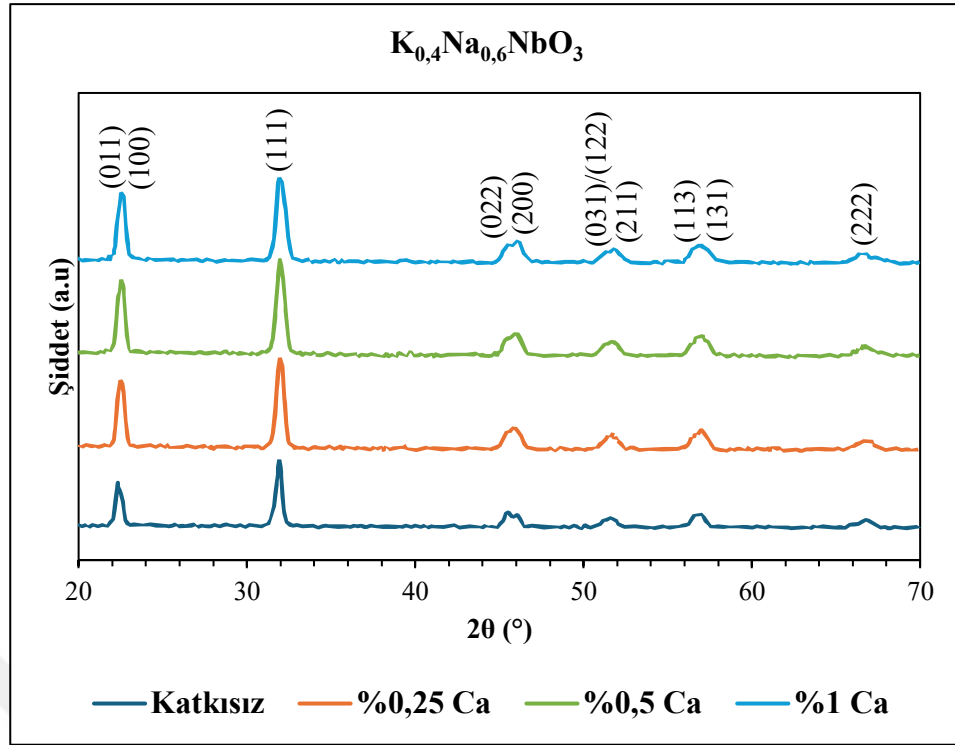
tek fazlı ortorombik düzende kararlı olduğu ve domain yönlenmesinin maksimuma ulaştığı yapıyı temsil etmektedir. Benzer şekilde, 40:60 oranında ölçülen 121,3 pC/N'lik d_{33} değeri, piezoelektrik cevabın yüksek seviyede sürdürülebildiğini göstermektedir [86]. 55:45 oranında 119,3 pC/N'lik d_{33} değeri elde edilmiş olup, bu değer yüksek performansa işaret etmektedir ancak standart sapmanın yüksek oluşu, sonucun doğruluk ve güvenilirliğini sınırlamaktadır. En düşük d_{33} değeri, 60:40 stokiometrik oranında 43,5 pC/N olarak ölçülmüştür. Bu stokiometrik orana ait XRD desenlerinde, kristalinitenin diğer oranlara kıyasla daha düşük olduğu ve $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki (022)/(200) düzlemlerine ait pik ayrışmasının daha az belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Kristalinitenin zayıf olması ve pik ayrışmasındaki belirsizlik, ortorombik faz simetrisinin yeterince baskın olmadığını ve domain yönlenmesinin sınırlı kaldığını göstermektedir. Bu yapısal durumun, piezoelektrik cevabı olumsuz etkileyerek d_{33} değerinin düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, 50:50 ve 40:60 stokiometrilere hem yüksek d_{33} değerleri hem de faz kararlılığı açısından en uygun stokiometrik K:Na oranı olarak belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında 50:50 ve 40:60 stokiometrik oranlar üzerinden katkılama çalışmalarına devam edilmiştir.

5.3. Ca Katkılı KNN Piezoseramiklerinin Karakterizasyonu

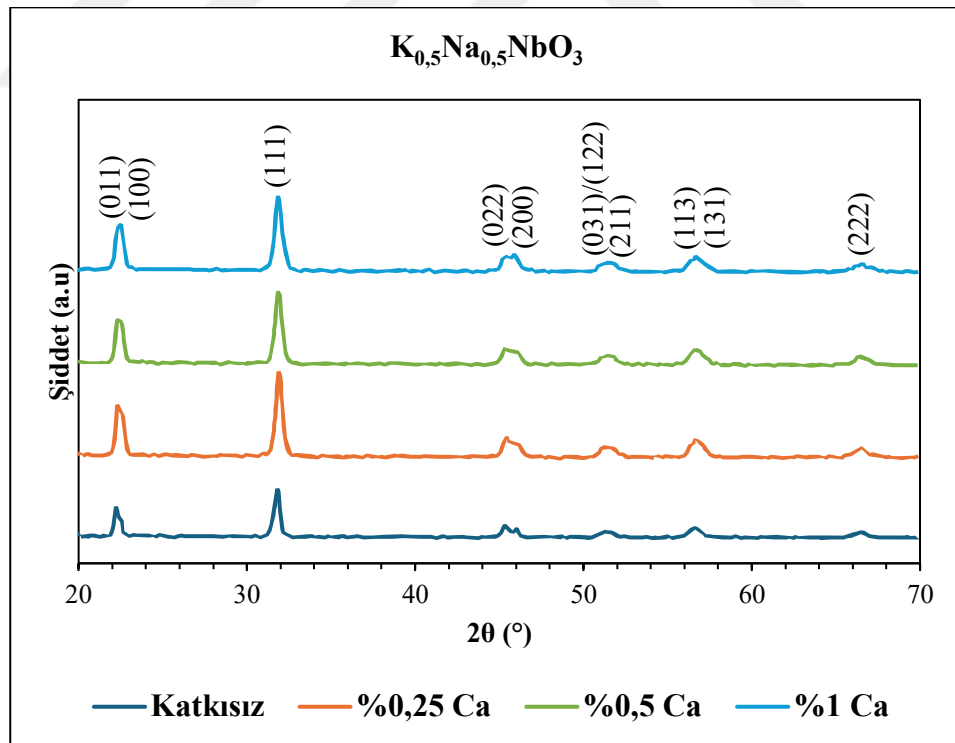
Bu bölümde, 40:60 ve 50:50 K:Na stokiometrik oranlarına sahip KNN bazlı seramiklere yapılan Ca katkısının etkileri incelenmiştir. Katkı sonrası elde edilen seramiklerin kristal yapısı, yoğunluk özellikleri ve elektriksel performansları sistematik olarak karakterize edilmiştir.

5.3.1. XRD Analizi

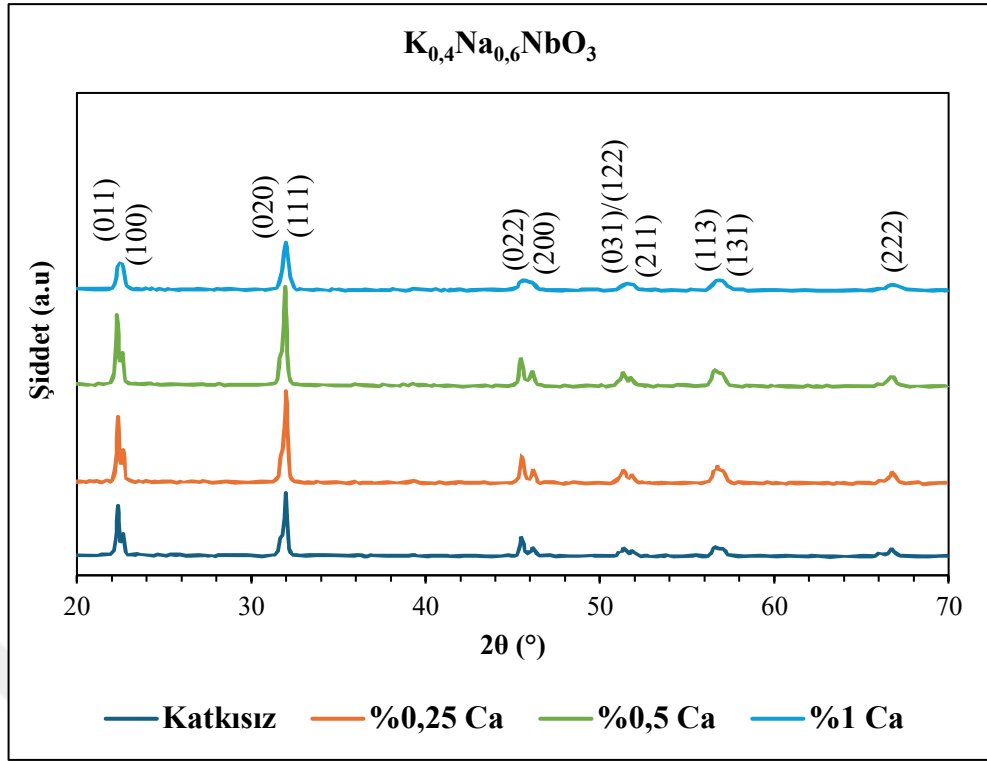
Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de, Ca katkılı 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklerin kalsinasyon sonrası XRD desenleri, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te ise sinterleme sonrası XRD desenleri verilmektedir. Şekil 5.15'te ise her iki stokiometrik oran için $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki pik ayrışması yakından incelenmiştir.



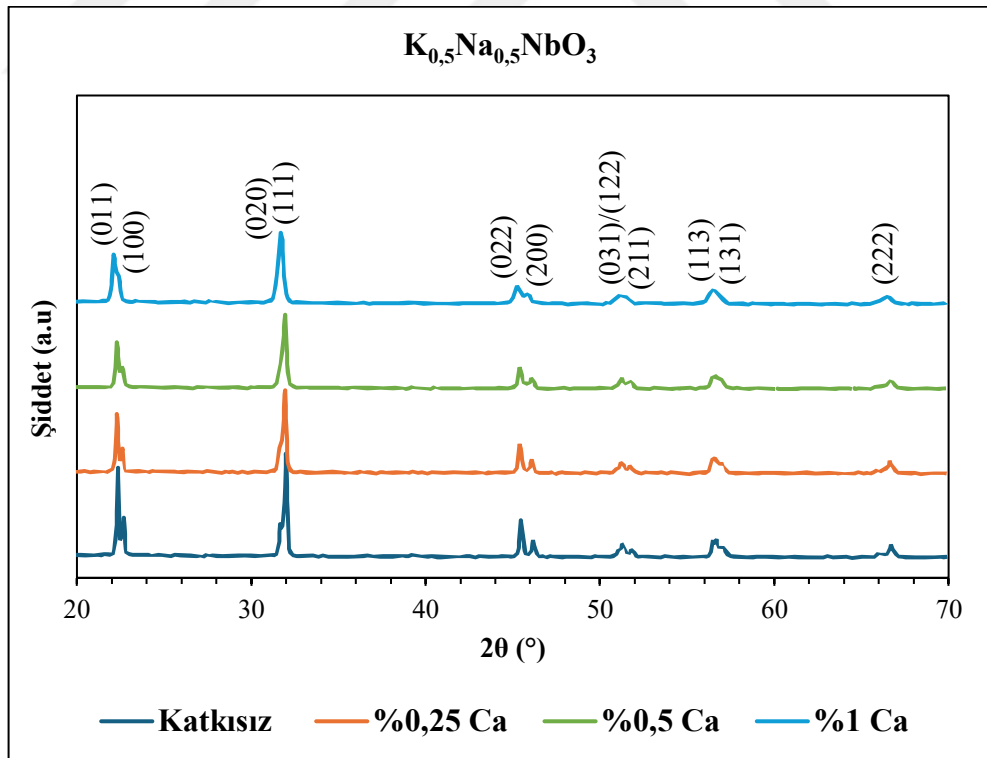
Şekil 5.11: Ca Katkılı 40:60 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.



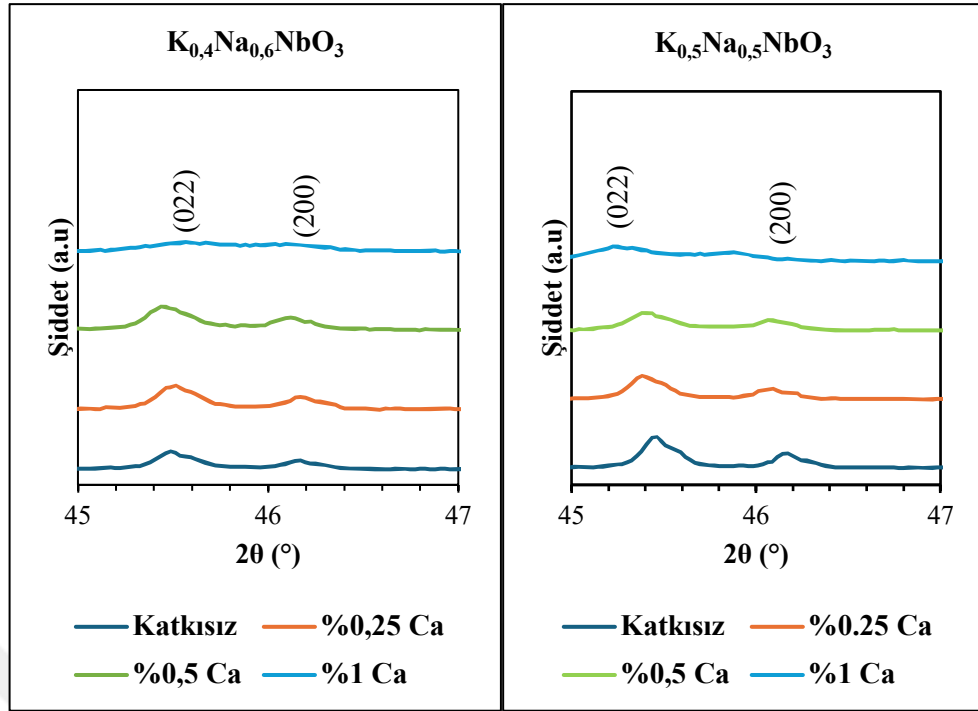
Şekil 5.12: Ca Katkılı 50:50 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.



Şekil 5.13: Ca Katkılı 40:60 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.



Şekil 5.14: Ca Katkılı 50:50 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.

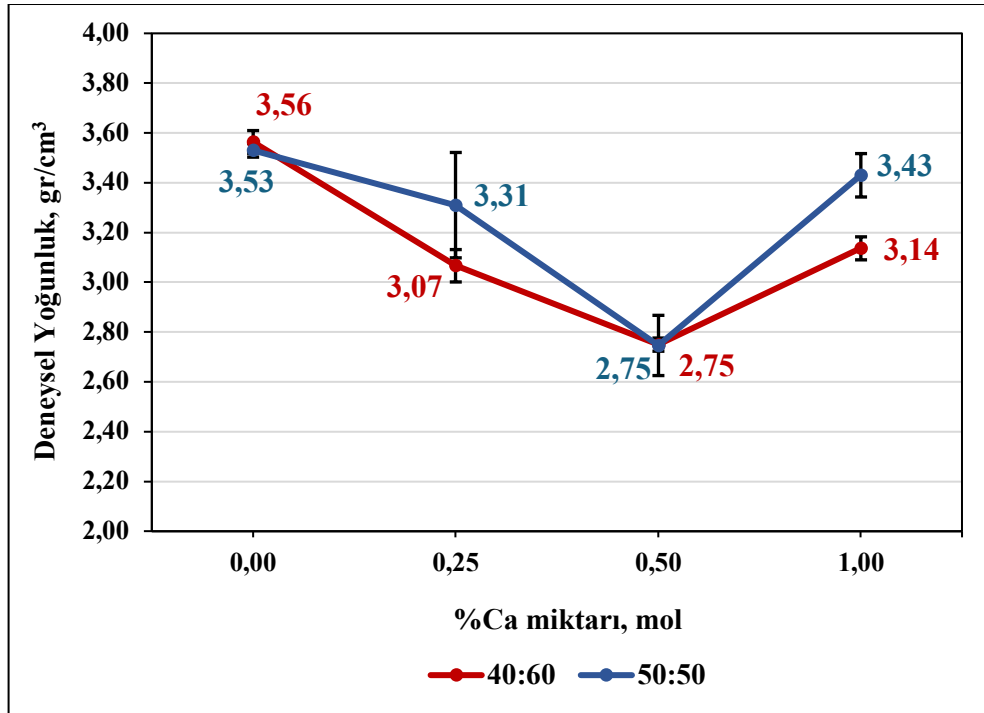


Şekil 5.15: Ca Katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerine ait $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması.

Tüm XRD desenleri, ortorombik faza sahip KNN perovskit yapısıyla uyum göstermekte olup, ikincil fazlara ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir (ICDD No: 01-085-7128). Bu bulgular, Ca^{2+} iyonlarının KNN kafesine başarıyla difüze olarak katı çözelti oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Kalsinasyon sonrası XRD desenlerinde, perovskit yapıya ait pikler geniş ve düşük şiddetlidir; bu durum kristalitenin zayıf kristal boyutunun küçük olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, sinterleme sonrası piklerin keskinleşmesi ve şiddetinin artması, kristalleşmenin ilerlediğini ve yapının daha düzenli hale geldiğini ortaya koymaktadır. Özellikle sinterleme sonrası $2\theta \approx 45^\circ$ civarında gözlemlenen (022)/(200) düzlemlerine ait çift pik ayrışması, ortorombik fazın varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, Ca katkı oranı arttıkça iki stokiometrik oran için de bu ayrışma giderek belirsizleşmiş ve özellikle %1 mol katkılı örneklerde, ortorombik fazdan daha simetrik fazlara (tetragonal) geçiş eğilimi olduğu düşünülmektedir. Qi ve ark. yaptığı çalışmada, Ca katkı oranı arttıkça KNN tabanlı seramiklerde ortorombik fazdan daha simetrik fazlara (psödokübik/tetragonal) doğru bir geçiş eğilimi olduğunu rapor etmiştir. Ca oranı arttıkça bu ayrışmanın giderek belirsizleştiği ve karakteristik XRD piklerinin tek bir tepeye birleştiği belirtilmiştir [62].

5.3.2. Yoğunluk Analizi

50:50 ve 40:60 matrisli piezoelektrik seramiklerde %0,25, %0,5 ve %1 mol oranlarında gerçekleştirilen Ca katkısının yoğunluk üzerindeki etkileri **Şekil 5.16**'da verilmiştir. Her iki matris sisteminde de katkısız örnekler en yüksek yoğunluk değerlerine sahiptir. 50:50 matrisinde katkısız numunenin yoğunluğu $3,53 \text{ gr/cm}^3$ olup teorik yoğunluğa göre %78,27 göreceli yoğunluk göstermektedir. 40:60 matrisinde ise katkısız örneğin yoğunluğu $3,56 \text{ gr/cm}^3$ olup %78,94 oranında göreceli yoğunluğa ulaşılmıştır. %0,25 mol Ca katkısıyla birlikte yoğunluk değerlerinde her iki sistemde de düşüş gözlemlenmiştir. Bu katkı oranında 50:50 sisteminde $3,31 \text{ gr/cm}^3$ değerine karşılık %73,39, 40:60 sisteminde ise $3,07 \text{ gr/cm}^3$ değerine karşılık %68,07 göreceli yoğunluk elde edilmiştir. Bu azalma, özellikle Na içeriği daha yüksek olan 40:60 matrisinde daha belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. %0,5 mol Ca katkısı her iki matris için de minimum yoğunluk değerine yol açmış; her iki sistemde de $2,75 \text{ gr/cm}^3$ ölçülen yoğunluk, %60,98 oranında göreceli yoğunluğa denk gelmiştir. Ancak %1 mol Ca katkısında yoğunlukta tekrar bir artış eğilimi gözlemlenmiş; 50:50 matrisinde $3,43 \text{ gr/cm}^3$ ile %76,05, 40:60 matrisinde ise $3,14 \text{ gr/cm}^3$ ile %69,62 oranında göreceli yoğunluk elde edilmiştir.

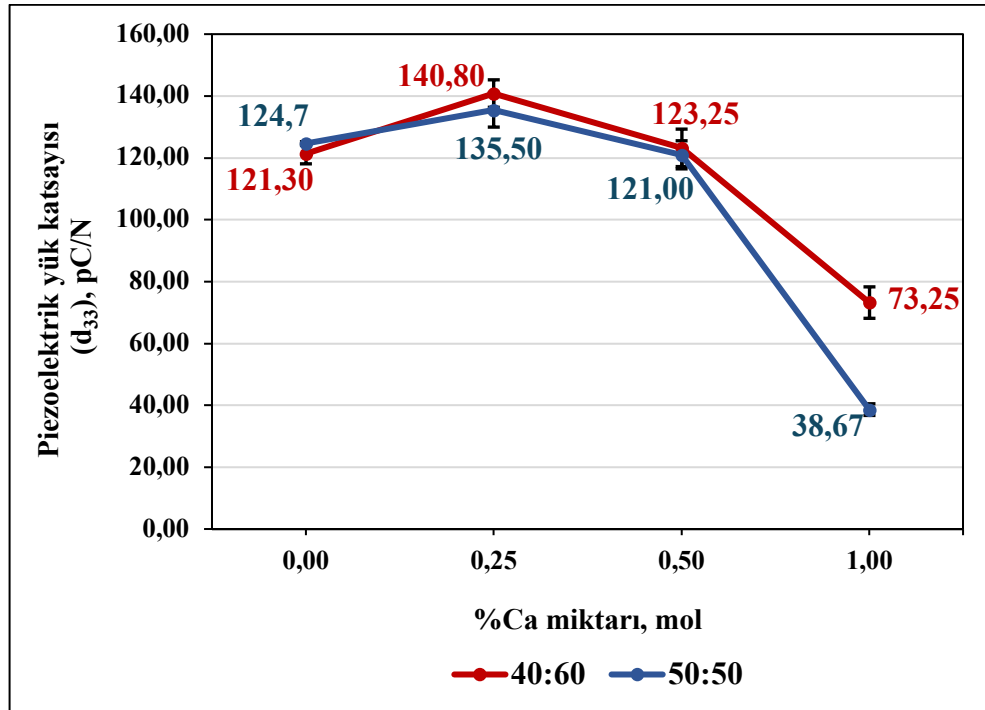


Şekil 5.16: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerin deneysel yoğunluk değerleri.

Genel eğilim değerlendirildiğinde, Ca katkı oranının artışıyla önce bir yoğunluk düşüşü, ardından toparlanma eğilimi gözlemlenmiştir. Bu değişim, Ca katkısının sinterleme davranışı üzerindeki karmaşık etkilerine işaret etmektedir. Özellikle %0,5 mol Ca katkısında gözlemlenen en düşük yoğunluk değeri, bu etkilerin sinterlenebilirliği olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Öte yandan, %1 mol Ca katkısı ile yoğunlukta gözlenen artış, bu katkı oranında Ca iyonlarının sinterleme mekanizmasını destekleyici bir rol üstlenmiş olabileceğini göstermektedir. Literatürde Malic ve ark. tarafından yürütülen bir çalışmada, %0,5 mol Ca katkılı KNN örneklerinde %93,8 teorik yoğunluğa ulaşıldığı ve Ca katkısının sinterlenebilirliği artırıcı etkisine vurgu yapılmıştır [61]. Ancak bu çalışmada, aynı katkı oranının aksine yoğunluğu düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu farklılığın, kullanılan sentez yöntemi, sinterleme sıcaklık profili ve katkı elementlerinin mikroyapıdaki dağılımı gibi işleme koşullarına bağlı olarak ortaya çıktığı değerlendirilmektedir.

5.3.3. Elektriksel Karakterizasyon

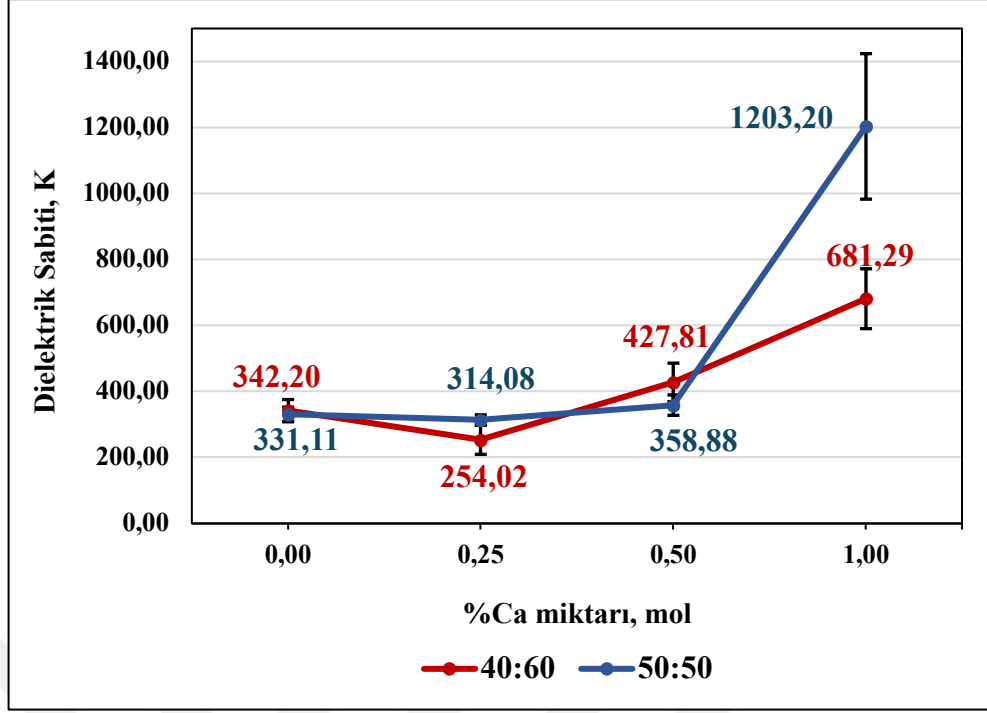
50:50 ve 40:60 K:Na oranına sahip piezoelektrik seramiklere Ca katkısı yapılmasıyla birlikte, d_{33} değerlerindeki değişimlere ilişkin sonuçlar Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.

Katkısız numunelerde ölçülen d_{33} değerleri, 50:50 matrisi için 124,7 pC/N, 40:60 matrisi için ise 121,3 pC/N olarak belirlenmiştir. Her iki sistemde de %0,25 mol Ca katkısı ile d_{33} değeri artış göstermiş ve en yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bu değerler, 50:50 matrisinde 135,5 pC/N, 40:60 matrisinde ise 140,8 pC/N olarak ölçülmüştür. Bu artış, düşük seviyedeki Ca katkısının domain yönelimi ve kristal simetrisini iyileştirerek piezoelektrik cevabı artırdığını göstermektedir. Benzer şekilde, Qi ve ark. çalışmasında Ca^{2+} iyonlarının K^+ ve Na^+ iyonlarının yerine geçerek A-bölgesi boşlukları ($V'_{\text{K/Na}}$) oluşturduğu, bu durumun ise $\text{Ca}_{\text{K/Na}}^{\bullet} - V'_{\text{K/Na}}$ çiftleri şeklinde defekt dipolleri meydana getirdiği belirtilmiştir. Bu defekt dipolleri, kristal yapı içinde yönlenmiş lokal elektrik alanlar oluşturarak domainlerin hizalanmasını kolaylaştırmakta ve net polarizasyonun artmasına katkı sağlayarak d_{33} değerinde anlamlı bir iyileşme sağlamaktadır [62]. Elde edilen bulgular, bu mekanizmanın her iki matris için de geçerli olabileceğini ve özellikle %0,25 mol katkı seviyesinde d_{33} artışının altında yatan olası nedeni desteklemektedir. Ancak katkı oranının %0,5 mol değerine çıkarılmasıyla birlikte her iki sistemde de d_{33} değerlerinde düşüş gözlemlenmiş, bu eğilim %1 mol Ca katkısında çok daha belirgin hale gelmiştir. Bu katkı oranında, piezoelektrik yanıt 50:50 matrisinde 38,67 pC/N'ye, 40:60 matrisinde ise 73,25 pC/N'ye kadar gerilemiştir. XRD analizleri, %1 mol Ca katkısında ortorombik faza ait karakteristik pik ayrışmasının belirgin şekilde azaldığını ve (022)/(200) yansımalarının tek pike yaklaştığını göstermiştir. Bu, yapının daha simetrik bir faza (tetragonal) geçiş eğiliminde olduğunu ve ortorombik faz oranının azaldığını göstermektedir. Ortorombik faz, piezoelektrik etkinlik için kritik önemdedir; daha simetrik yapılarda domain yönlenmesi zorlaştığı ve piezoelektrik yanıtın zayıfladığı bilinmektedir. Bu nedenle, %1 mol Ca katkısıyla elde edilen düşük d_{33} değerleri, yoğun mikroyapıya rağmen kristal faz değişimi ve sınırlı domain hareketiyle ilişkilendirilebilir.

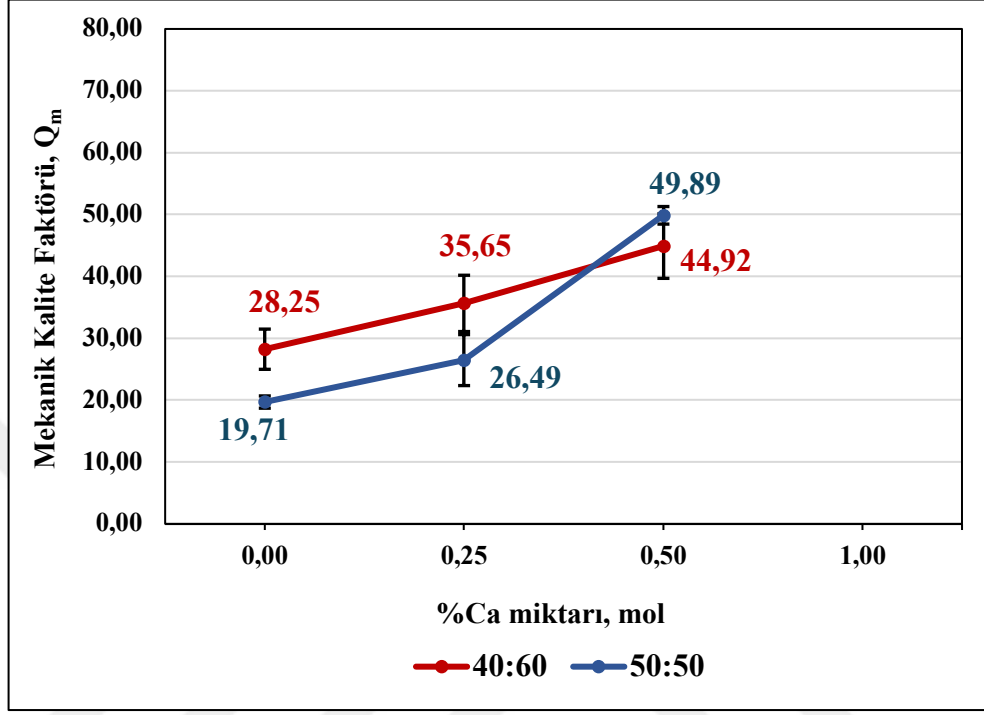
Şekil 5.18'de 50:50 ve 40:60 matrisli KNN seramiklerine yapılan Ca katkısı sonucu dielektrik sabitindeki değişim verilmiştir.



Şekil 5.18: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin dielektrik sabiti (K) değerleri.

Katkısız örneklerde ölçülen dielektrik sabiti, 50:50 matrisli seramikte 331,11, 40:60 matrisli seramikte ise 342,20 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, her iki sistemin başlangıç polarizasyon özelliklerinin birbirine oldukça yakın olduğunu göstermiştir. %0,25 mol Ca katkısıyla birlikte dielektrik sabiti değerleri 50:50 matrisli seramikte 314,08 değerine, 40:60 matrisli seramikte ise daha belirgin bir düşüşle 254,02 değerine gerilemiştir. Bu azalma, katkı sonrası yapıda oluşan iç gerilimler, defektler veya domain hareketliliğinde yaşanan kısıtlamalarla ilişkilendirilebilir. %0,5 mol katkı oranında ise dielektrik sabiti her iki matris için de yeniden artış göstermiştir. En yüksek katkı oranı olan %1 mol Ca seviyesinde ise 50:50 matrisli seramik, 1203,20 gibi oldukça yüksek bir dielektrik sabiti ile dikkat çekerken; 40:60 matrisli örnek de 681,29 değeriyle anlamlı bir iyileşme sergilemiştir. Bu fark, potasyum ve sodyum oranının dengede olduğu 50:50 matrisin daha stabil bir kristal yapı oluşturması ve Ca katkısını yapıya daha etkili şekilde dahil edebilmesiyle açıklanabilir. Literatürde Q_i ve ark. benzer şekilde, Ca katkısının sınırlı oranlarda uygulandığında dielektrik sabitini artırdığını, ancak belirli bir katkı oranının üzerine çıkıldığında bu etkinin azaldığını rapor etmiştir. Bu bağlamda, Ca katkısının dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi yalnızca katkı oranına değil, aynı zamanda matris bileşiminin yapısal kararlılığına da bağlıdır [62].

Şekil 5.19’da 40:60 ve 50:50 stokiyometrik oranlara sahip KNN seramiklerine farklı oranlarda Ca katkısı yapılmasıyla elde edilen mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri gösterilmiştir.

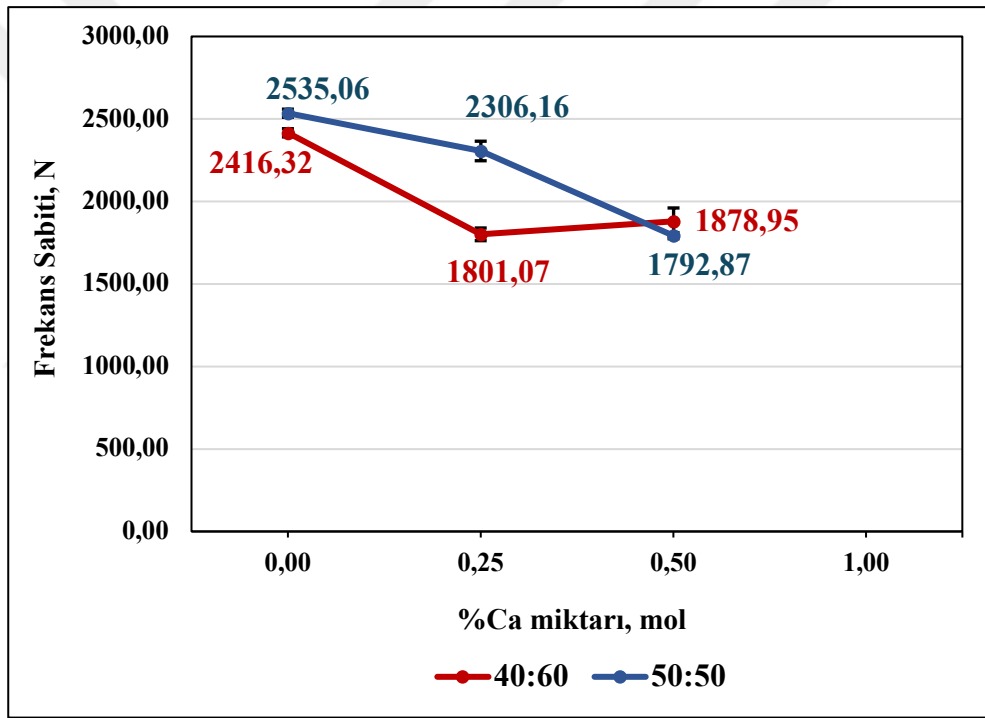


Şekil 5.19: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.

Grafik verilerine göre her iki stokiyometrik sistemde de Ca katkı miktarının artmasıyla birlikte Q_m değerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Katkısız durumda 40:60 matrisli sistem, 28,25 Q_m değeri ile 50:50 matrisli sisteme (19,71) kıyasla daha yüksek mekanik kararlılık göstermektedir. Ancak katkı miktarı arttıkça özellikle 50:50 matrisli sistemde Q_m değerinde daha belirgin bir yükselme eğilimi ortaya çıkmıştır. %0,5 mol Ca katkısı ile bu sistemde Q_m 49,89’a ulaşarak en yüksek değeri göstermiştir. Aynı katkı oranında 40:60 matrisli sistemde ise Q_m değeri 44,92 olarak ölçülmüştür. Bu artış eğilimi, Ca katkısıyla birlikte yapısal düzlemde meydana gelen defekt dipollerinin domain duvarlarının hareketliliğini sınırlandırarak mekanik enerji kayıplarını azalttığını göstermektedir. Nitekim literatürde de benzer şekilde, Ca^{2+} katkısıyla K^+/Na^+ yerlerine geçen iyonların oluşturduğu A-bölgesi defekt dipolleri ($Ca_{K/Na}^{\bullet} + V_{K/Na}'$) kristal yapı içerisinde domain duvarlarının serbest hareketini baskılayarak rezonans frekans kararlılığını ve Q_m değerlerini artırdığı belirtilmiştir.

[62]. Bu sonuçlar, Ca katkısının her iki matris sisteminde de mekanik enerji kayıplarını azalttığını ortaya koymaktadır. En belirgin etkinin 50:50 stokiometrisinde gözlenmesi, Ca iyonlarının bu matris içerisinde yapısal stabiliteyi daha etkili sağladığını ve domain hareketliliğini daha iyi optimize ettiğini düşündürmektedir. Her iki matris için de %1 mol Ca katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde kaybolması nedeniyle ölçüm alınamamış ve bu nedenle mekanik kalite faktörü hesaplanamamıştır. Bu durum, yüksek katkı oranlarının seramiğin rezonans karakteristiğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Şekil 5.20’de 40:60 ve 50:50 stokiometrik oranlara sahip KNN seramiklerine farklı oranlarda Ca katkısı yapılmasıyla elde edilen frekans sabiti değerleri verilmiştir.

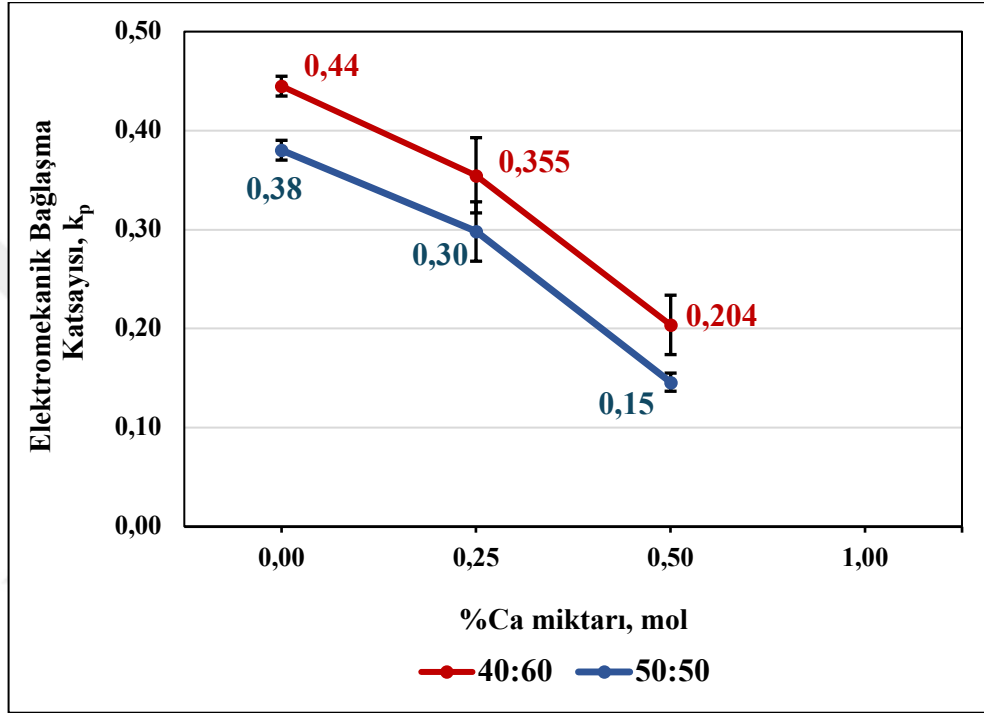


Şekil 5.20: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin frekans sabiti (N) değerleri.

Bu çalışmada, katkısız örneklerde her iki matris için de en yüksek frekans sabiti değerleri elde edilmiştir. 50:50 matrisinde katkısız örneğin frekans sabiti 2535,06 Hz.m olarak belirlenmişken, %0,5 mol Ca katkısı ile bu değer 1792,87 Hz.m’ye düşmüştür. 40:60 matrisinde ise katkısız örnekte 2416.32 Hz.m olan frekans sabiti, %0,25 mol Ca katkısıyla 1801,07 Hz.m’ye gerilemiş, ancak %0,5 mol Ca katkısında hafif bir artış göstererek 1878,95 Hz.m seviyesine çıkmıştır. Her iki matris için de %1 mol Ca katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde

kaybolması nedeniyle ölçüm alınamamış ve bu nedenle frekans sabiti hesaplanamamıştır.

Şekil 5.21'de 40:60 ve 50:50 stokiyometrik oranlara sahip KNN seramiklerine farklı oranlarda Ca katkısı yapılmasıyla elde edilen k_p değerleri verilmektedir. Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p), piezoelektrik seramiklerin elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürme verimliliğini yansıtan önemli bir parametredir.



Şekil 5.21: Ca katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.

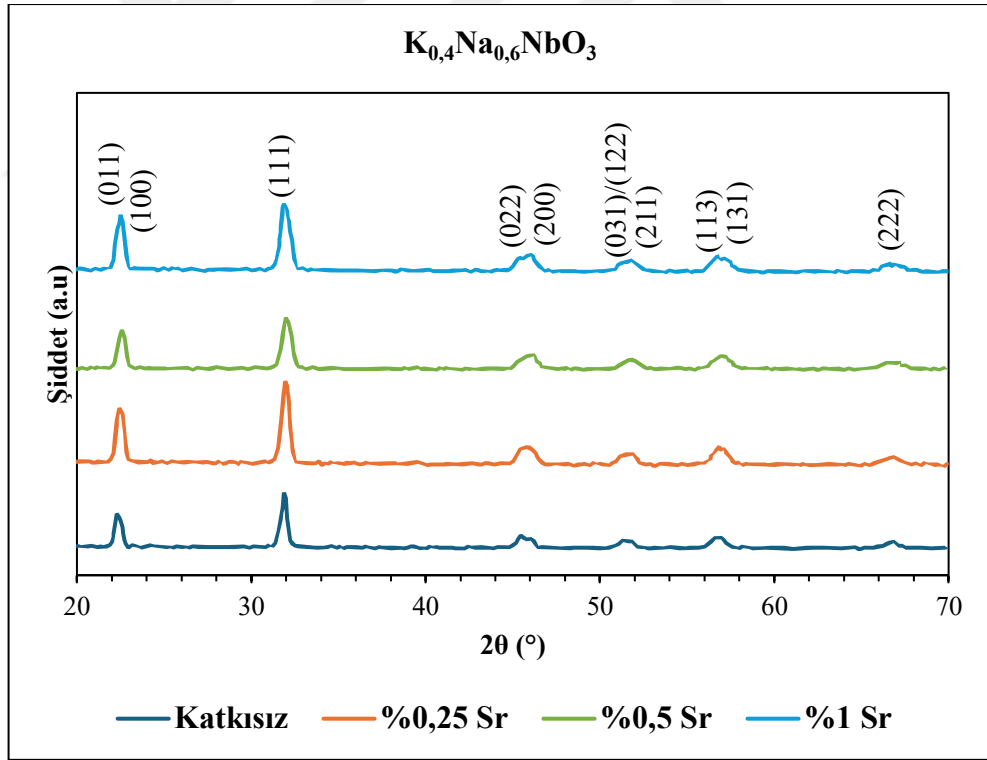
Sonuçlara göre, hem 50:50 hem de 40:60 matrislerinde Ca katkısı ile k_p değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Katkısız örneklerde sırasıyla 0,38 ve 0,44 olarak belirlenen k_p değerleri, %0,5 mol Ca katkısı ile 0,15 ve 0,204'e gerilemiştir. Bununla birlikte, %1 mol Ca katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde kaybolması nedeniyle frekans ölçümleri gerçekleştirilememiş ve dolayısıyla elektromekanik bağlaşma katsayısı hesaplanamamıştır. Bu durum, yüksek katkı oranlarının piezoelektrik yapının rezonans davranışını zayıflattığını göstermektedir. Söz konusu düşüş, Ca iyonlarının neden olduğu yapısal bozulmalar, kristal simetrideki artış ve domain hareketliliğinin sınırlanması ile ilişkilendirilmektedir.

5.4. Sr Katkılı KNN Piezoseramiklerinin Karakterizasyonu

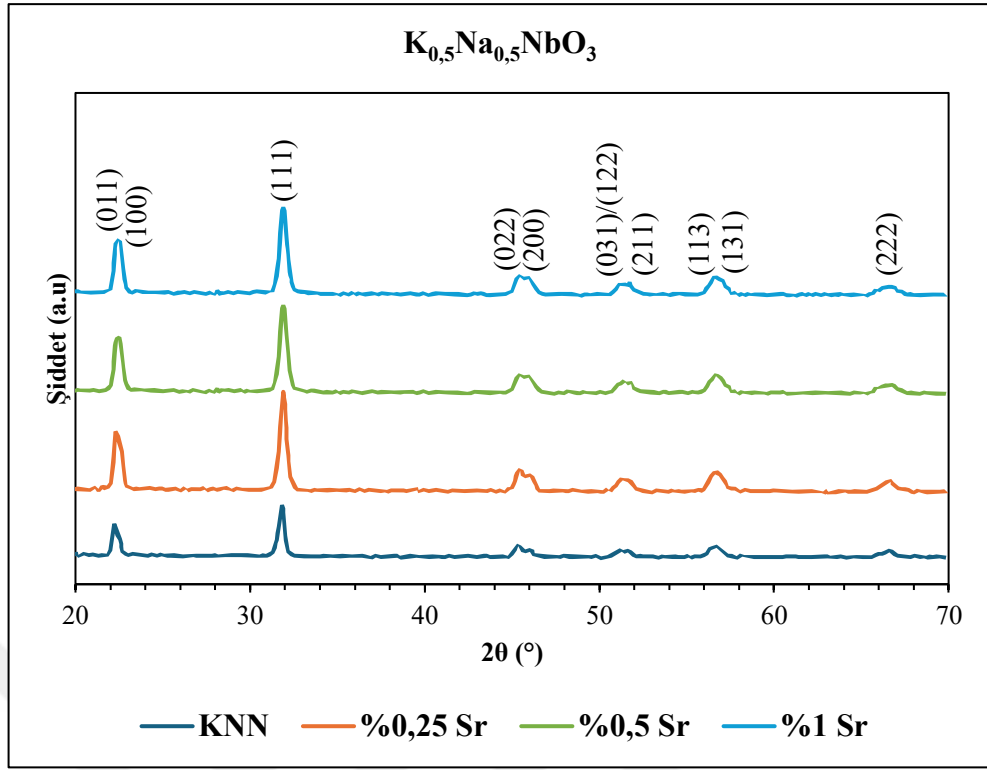
Bu bölümde, 40:60 ve 50:50 K:Na stokiyometrik oranlara sahip KNN bazlı seramiklere %0,25, %0,5 ve %1 oranlarda yapılan Sr katkısının etkileri incelenmiştir. Katkı sonrası elde edilen seramiklerin kristal yapısı, yoğunluk özellikleri ve elektriksel performansları sistematik olarak karakterize edilmiştir.

5.4.1. XRD Analizi

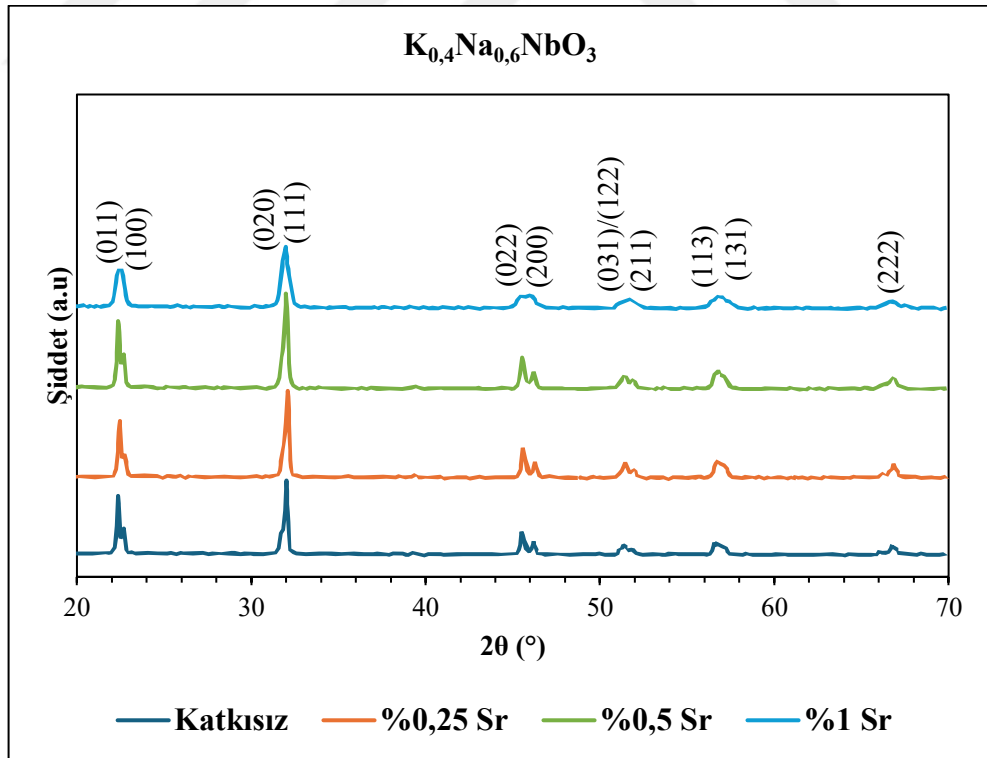
Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te, Sr katkılı 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklerin kalsinasyon sonrası XRD desenleri, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te ise sinterleme sonrası XRD desenleri verilmektedir. Şekil 5.26'te ise her iki stokiyometrik oran için $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki pik ayrışması yakından incelenmiştir.



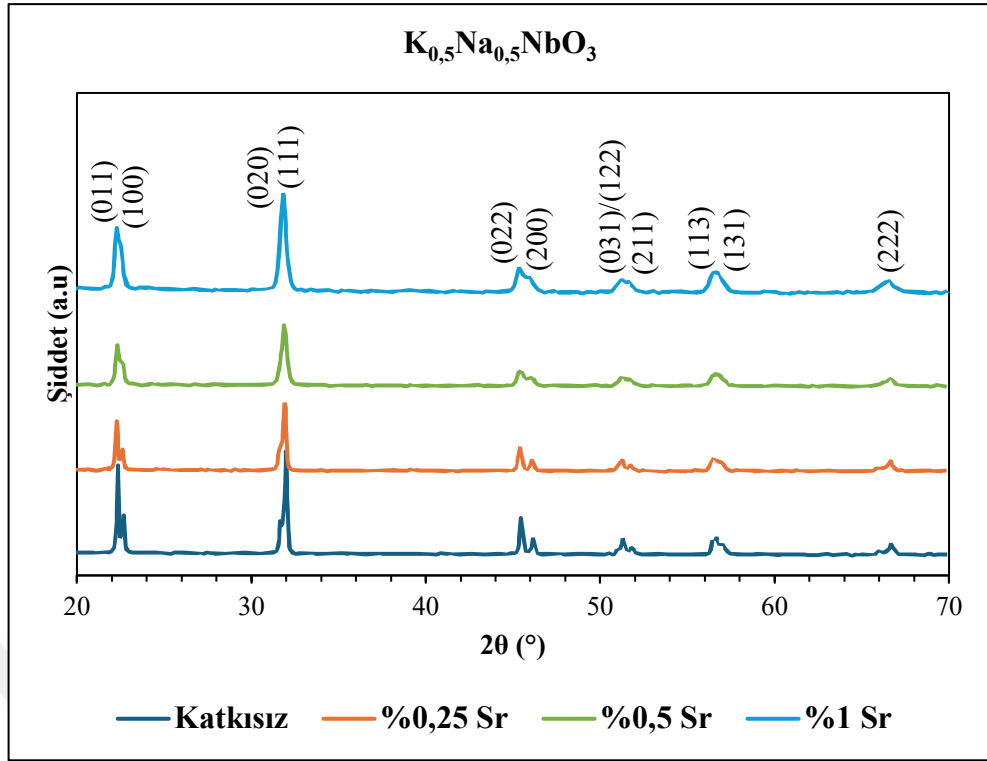
Şekil 5.22: Sr Katkılı 40:60 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.



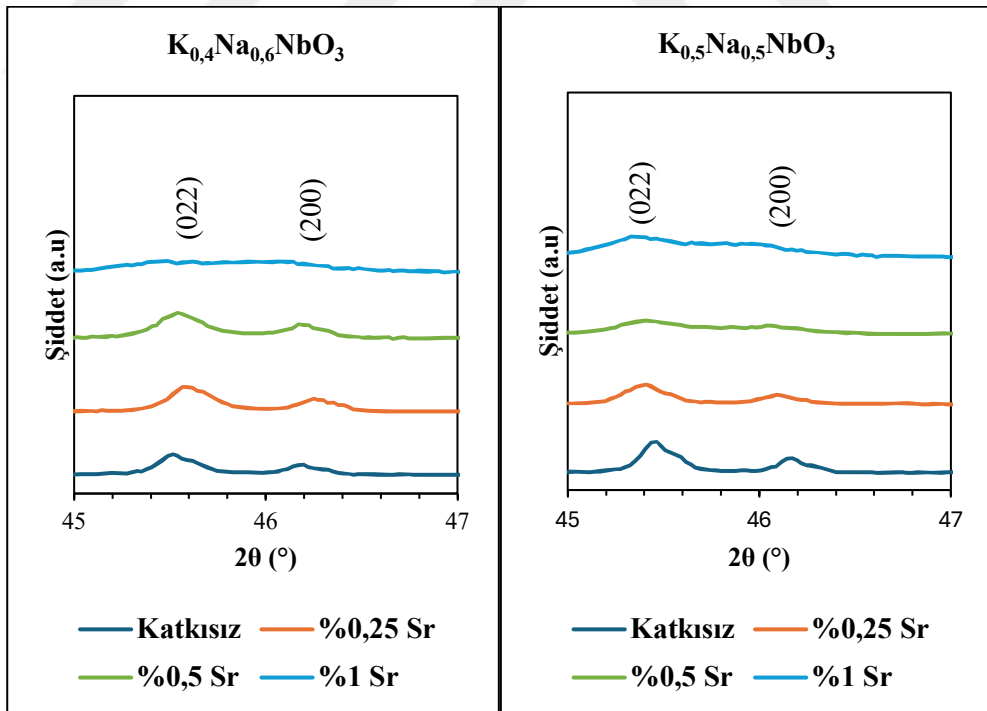
Şekil 5.23: Sr Katkılı 50:50 seramiklerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafiği.



Şekil 5.24: Sr Katkılı 40:60 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.



Şekil 5.25: Sr Katkılı 50:50 seramiklerine ait sinter sonrası XRD grafiği.

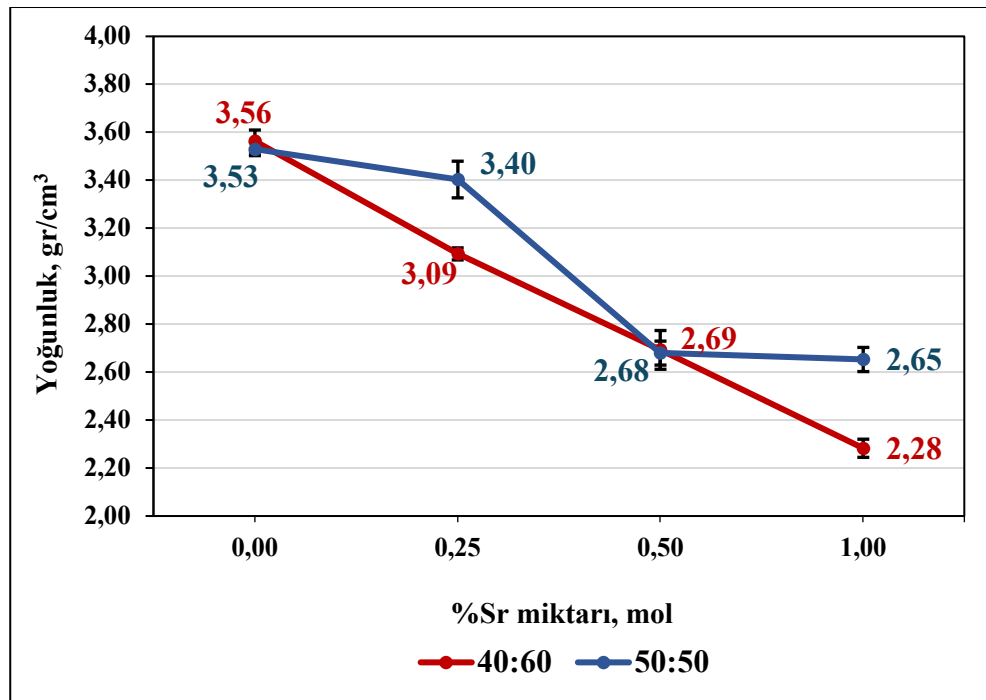


Şekil 5.26: Sr Katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerine ait $2\theta \approx 45^\circ$ pik ayrışması.

Tüm XRD desenleri, ortorombik faza sahip KNN perovskit yapısıyla uyum göstermekte olup, ikincil fazlara ait herhangi bir pik gözlenmemiştir (ICDD No 01-085-7128). Bu sonuçlar, Sr^{2+} iyonlarının KNN kafesine başarıyla difüze olarak katı çözelti oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Kalsinasyon sonrası XRD desenlerinde geniş ve zayıf pikler, düşük kristaliniteyi gösterirken; sinterleme sonrası piklerin keskinleşip şiddetlenmesi, kristalleşmenin arttığını ve yapının daha düzenli hale geldiğini göstermektedir. Özellikle sinterleme sonrası $20\sim 45^\circ$ civarında gözlenen (022)/(200) düzlemlerine ait çift tepe ayrışması, ortorombik fazın korunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Sr katkı oranı arttıkça iki stokiometrik oran için de bu ayrışma giderek belirsizleşmiş ve özellikle %1 mol katkılı örneklerde, ortorombik fazdan daha simetrik fazlara (tetragonal) geçiş eğilimi gözlemlenmiştir [62]. Bu durum, faz stabilitesinin katkı oranına ve matris bileşimine bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. 50:50 matrisinde 45° civarındaki pik ayrışması, %1 katkı oranında dahi daha belirgin şekilde korunmuştur.

5.4.2. Yoğunluk Analizi

Sr katkısının KNN seramiklerinin yoğunluğu üzerindeki etkisi, iki farklı alkali oranına sahip matris sistemlerinde Şekil 5.27’de incelenmiştir.

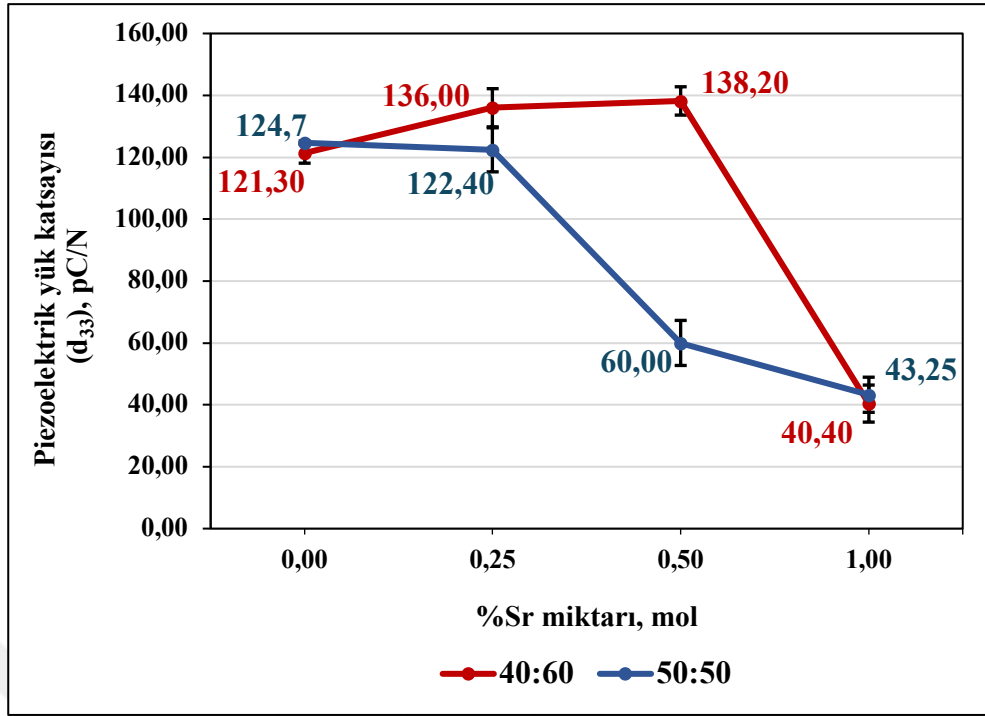


Şekil 5.27: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin deneysel yoğunluk değerleri.

50:50 matrisinde katkısız örneğin yoğunluğu $3,53 \text{ gr/cm}^3$ olup yaklaşık %78,27 göreceli yoğunluk göstermektedir. Sr katkısının artışıyla birlikte bu değer %0,25 mol Sr katkısında $3,40 \text{ gr/cm}^3$ 'ye düşerken, göreceli yoğunluk da %75,39 seviyesine gerilemiştir. %0,5 mol Sr katkılı numunede yoğunluk $2,68 \text{ gr/cm}^3$ olarak ölçülmüş ve %59,42 göreceli yoğunluk elde edilmiştir. %1 mol Sr katkısında ise $2,65 \text{ gr/cm}^3$ 'lük bir yoğunlukla %58,76 oranında göreceli yoğunluk sağlanmıştır. Benzer şekilde, 40:60 matrisli sistemde katkısız örnekte $3,56 \text{ gr/cm}^3$ olan yoğunluk %78,94 göreceli yoğunluğa karşılık gelmektedir. Sr katkı oranı %0,25'e yükseltildiğinde, yoğunluk $3,09 \text{ gr/cm}^3$ 'ye düşmüş ve göreceli yoğunluk %68,51 olmuştur. %0,5 mol Sr katkısında $2,69 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluk ile %59,64 göreceli yoğunluk gözlenmiş, %1 mol katkıda ise $2,28 \text{ gr/cm}^3$ 'ye kadar düşen yoğunluk %50,55 oranında göreceli yoğunlukla sonuçlanmıştır. Sr katkısının artışıyla birlikte her iki sistemde de yoğunlukta belirgin bir azalma meydana gelmiş; bu durum, sinterleme esnasında Sr iyonlarının yoğunluk düşürücü etkisinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Özellikle 40:60 matrisinde gözlenen daha keskin yoğunluk düşüşü, Sr katkısının bu matriste sinterleme davranışı üzerinde daha olumsuz bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Literatürde Sr katkısının KNN seramiklerinde düşük oranlarda sinterlenebilirliği artırarak yoğunluğu iyileştirdiği, ancak katkı oranı yükseldikçe yoğunlukta azalmaya neden olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada ise, hem 50:50 hem de 40:60 matris sistemlerinde Sr katkısı, düşük oranlardan itibaren yoğunlukta düşüşe yol açmıştır [61], [87].

5.4.3. Elektriksel Karakterizasyon

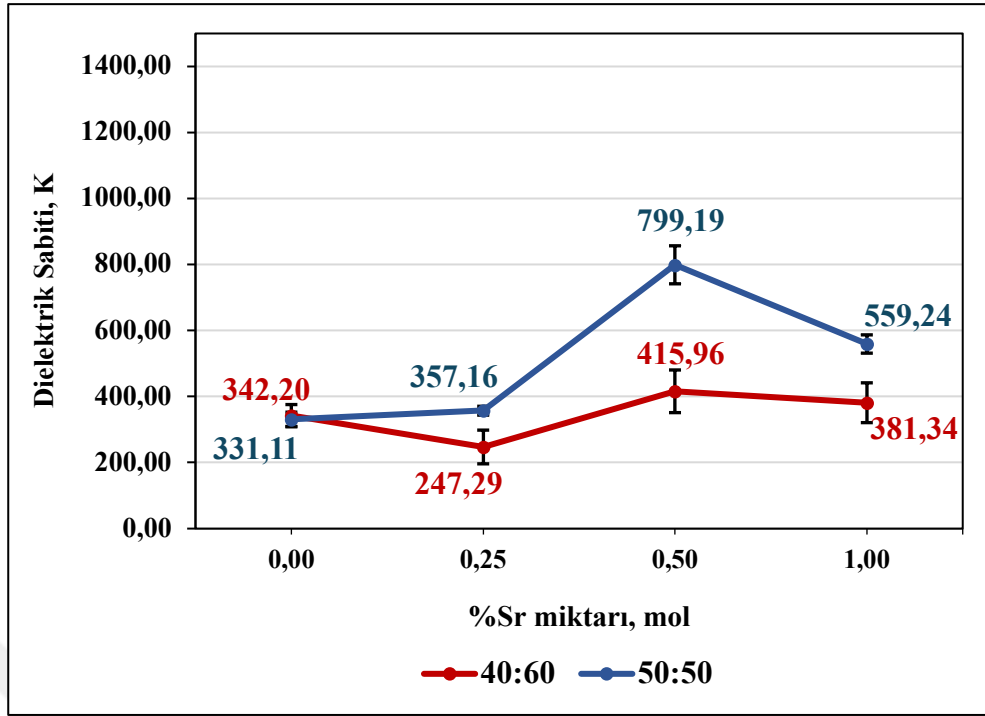
Sr katkısının d_{33} üzerindeki etkisi iki farklı K:Na oranına sahip KNN seramiğinde karşılaştırmalı olarak Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.

50:50 matrisinde katkısız örnekte 124,7 pC/N olan d_{33} değeri, %0,25 mol Sr katkısıyla belirgin değişim göstermemiş, ancak %0,5 ve %1 mol oranlarında ciddi düşüşler sergileyerek sırasıyla 60,0 ve 43,25 pC/N seviyelerine gerilemiştir. Buna karşın, 40:60 matrisli sistemde Sr katkısı, %0,5 mol seviyesine kadar d_{33} değerinde artış sağlamış ve bu değer katkısız durumda 121,3 pC/N iken 138,2 pC/N'ye yükselmiştir; ancak %1 mol Sr katkısında d_{33} değeri belirgin bir düşüş göstererek 40,4 pC/N'ye gerilemiştir. Bu sonuçlar, Sr katkısının düşük oranlarda domain yönlenmesini kolaylaştırarak piezoelektrik cevabı artırabildiğini, ancak yüksek oranlarda yapısal bozulmayla piezoelektrik performansı düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca Sr katkısının etkisinin matrisin stokiometrisine bağlı olarak değiştiği, 40:60 sisteminde daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

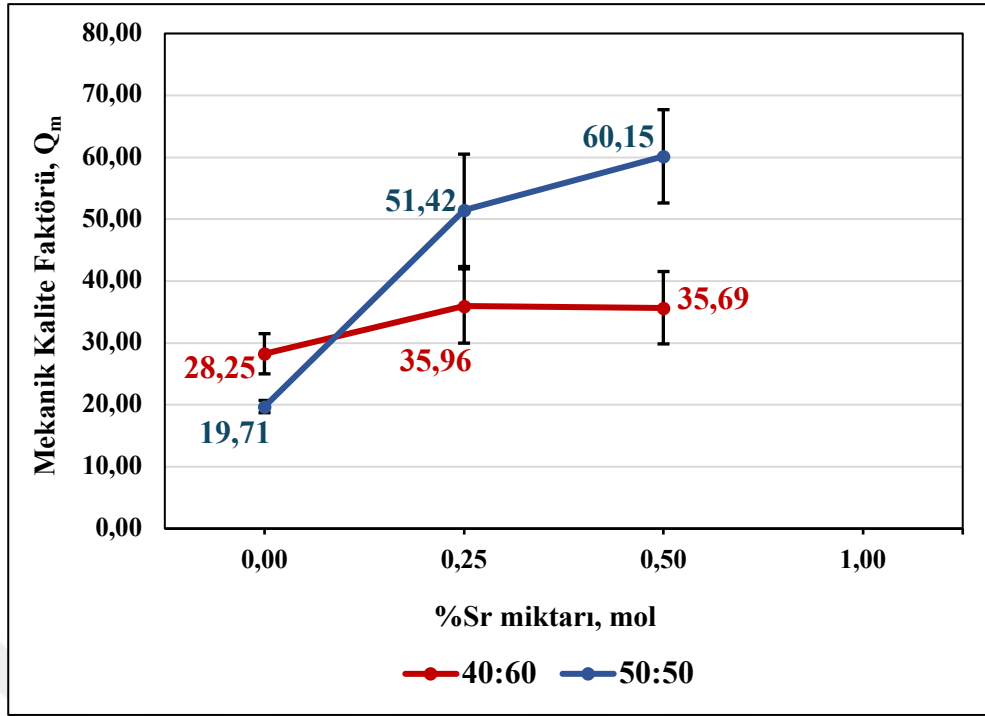
Şekil 5.29' da 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklere farklı oranlarda yapılan Sr katkısının dielektrik sabit (K) üzerindeki etkisi verilmiştir.



Şekil 5.29: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin dielektrik sabiti (K) değerleri.

50:50 matrisinde, katkısız örnekte 331,11 olan dielektrik sabiti, %0,5 Sr katkısıyla belirgin bir artış göstererek 799,19 değerine ulaşmış, bu katkı oranında maksimum performans sergilemiştir. Ancak %1 Sr katkısıyla birlikte değer 559,24'e gerileyerek katkı miktarının artmasıyla yapısal düzensizliklerin ve olası faz bozulmalarının dielektrik özellikleri olumsuz etkilediği anlaşılmıştır. 40:60 matrisinde ise katkısız örnekte 342,20 olarak ölçülen K değeri, %0,25 Sr katkısıyla 247,29'a düşmüş, %0,50 katkıda 415,96'ya yükselmiş, %1 katkıda ise 381,34'e gerilemiştir. Bu durum, Sr katkısının dielektrik özellikler üzerindeki etkisinin matris stokiyometrisine duyarlı olduğunu ve en uygun katkı oranının her iki matris için de %0,5 mol olduğunu göstermektedir. Özellikle 50:50 matrisinin daha yüksek K değerleri sergilemesi, katkının bu stokiyometrik yapı içerisinde daha homojen dağılabildiğini ve faz kararlılığını desteklediğini göstermektedir.

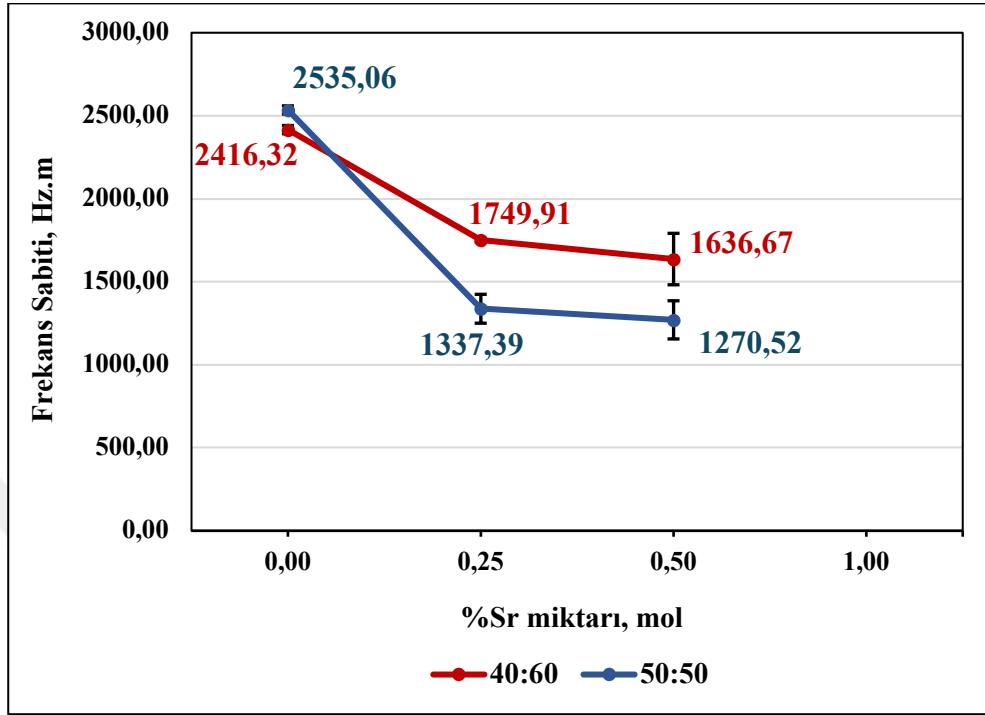
Şekil 5.30'da 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklerde Sr katkısının mekanik kalite faktörü (Q_m) üzerindeki etkisi verilmiştir.



Şekil 5.30: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.

50:50 matrisinde katkısız örnek 19,71 Q_m değeri sergilerken, %0,25 Sr katkısı ile bu değer 51,42'ye, %0,5 katkı ile ise 60,15'e yükselmiştir. Bu belirgin artış, Sr^{2+} iyonlarının A-konumuna uygun şekilde yerleşerek kristal kafes rijitliğini artırması, iç gerilmeleri baskılaması ve mekanik kayıpları azaltmasıyla açıklanabilir. Bu durum, katkının rezonans koşullarındaki enerji kaybını düşürdüğünü ve seramiğin titreşim davranışını iyileştirdiğini göstermektedir. Öte yandan, 40:60 matrisinde katkısız örnek 28,25 Q_m değerine sahipken, %0,25 ve %0,5 Sr katkılarında değer sırasıyla 35,96 ve 35,69 olarak ölçülmüştür. Bu matris yapısında Sr katkısının etkisi sınırlı kalmış; artış eğilimi gözlenirse de belirgin bir iyileşme sağlanamamıştır. Bu farklılık, Sr iyonlarının 40:60 matrisinde kristal yapı içine yeterince homojen dağılmaması veya katkı toleransının daha düşük olmasıyla ilişkili olabilir. Sonuç olarak, mekanik kalite faktörü açısından en yüksek performans %0,5 Sr katkılı 50:50 örneğinde elde edilmiştir. Her iki matris için de %1 mol Sr katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde kaybolması nedeniyle ölçüm alınamamış ve bu nedenle mekanik kalite faktörü hesaplanamamıştır.

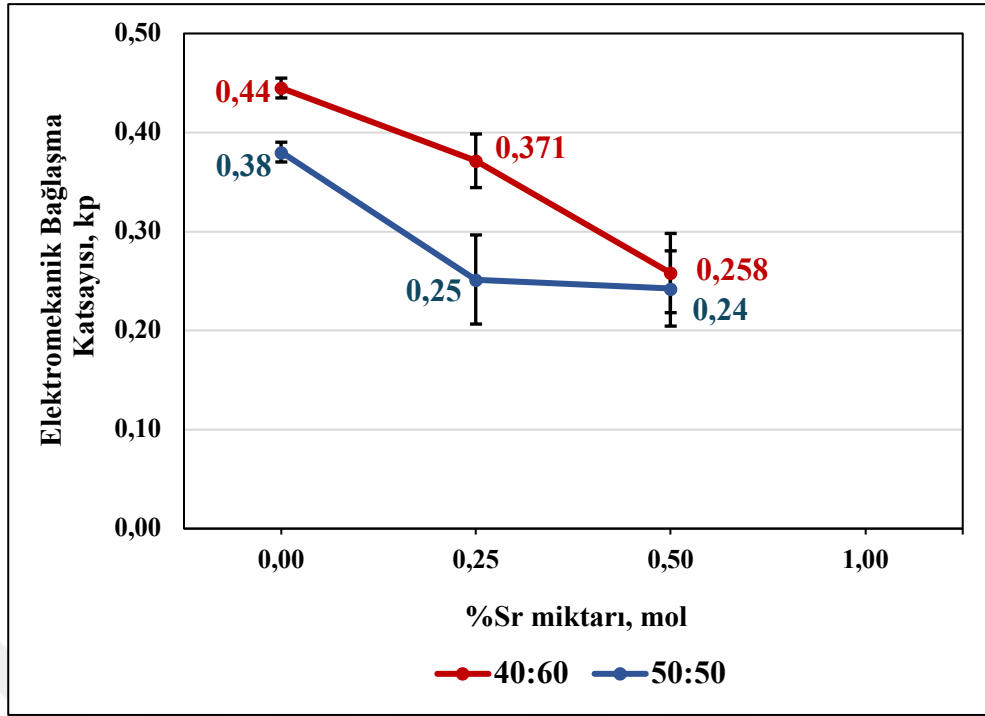
Şekil 5.31’de, 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklerde Sr katkısının frekans sabiti üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 5.31: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin frekans sabiti (N) değerleri.

Her iki matris için de katkısız örnekler en yüksek frekans sabiti değerlerine sahip olup, sırasıyla 2416,32 Hz·m ve 2535,06 Hz·m olarak belirlenmiştir. Sr katkı oranı arttıkça değerler her iki sistemde de belirgin şekilde azalarak sırasıyla 1636,67 Hz·m ve 1270,52 Hz·m olarak ölçülmüştür. Sr katkısıyla, özellikle kristal simetrisindeki bozulmalar ve faz kararsızlıkları, rezonans özelliklerini zayıflatmış olabilir. Bununla birlikte, her iki matris için de %1 mol Sr katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde kaybolması nedeniyle ölçüm alınamamış ve bu yüzden frekans sabiti hesaplanamamıştır. Bu durum, yüksek katkı oranlarının yapısal bütünlüğü bozarak rezonans davranışını tamamen bastırdığını göstermektedir.

Şekil 5.32’de, 40:60 ve 50:50 matrisli seramiklerde Sr katkısının elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) üzerindeki etkisi verilmiştir.



Şekil 5.32: Sr katkılı 40:60 ve 50:50 seramiklerinin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.

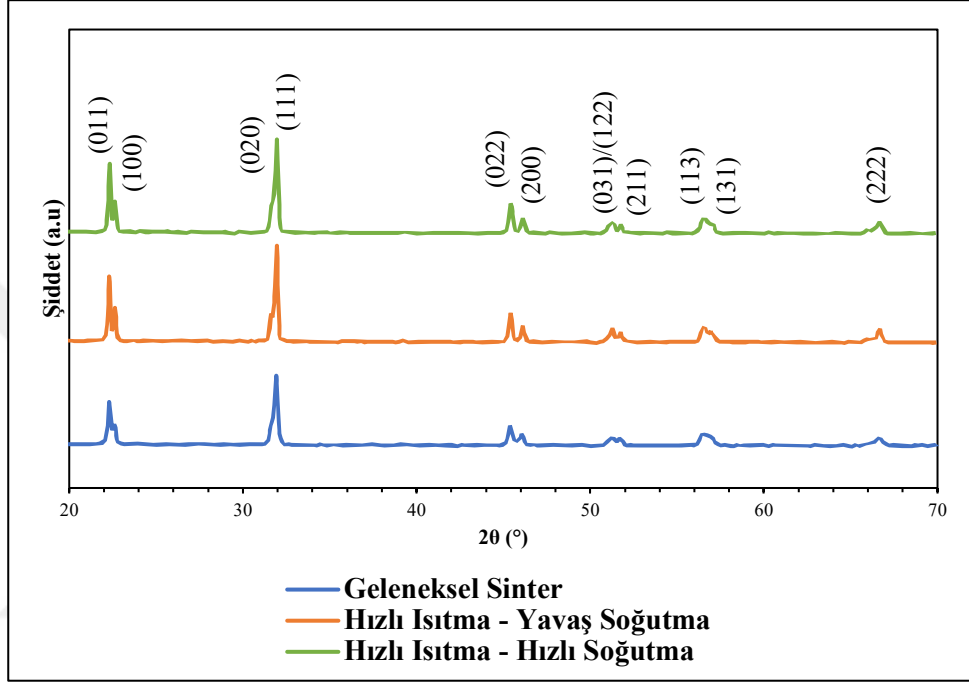
Her iki matris için de katkısız örnekler en yüksek k_p değerlerine sahip olup sırasıyla 0,38 ve 0,44 olarak belirlenmiştir. Sr katkısı yapıldığında ise her iki sistemde de k_p değerlerinde belirgin düşüşler gözlenmiştir. 50:50 matrisinde %0,25 ve %0,50 Sr katkıları ile elde edilen k_p değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,24 olurken, 40:60 matrisinde aynı katkı oranlarıyla değerler 0,371 ve 0,258'e gerilemiştir. Sonuçlar, Sr katkısının her iki matris sisteminde de elektromekanik bağlaşma davranışını olumsuz etkilediğini ortaya koymaktadır. %1 mol Sr katkılı örneklerde rezonans ve anti-rezonans frekanslarının belirgin şekilde kaybolması nedeniyle ölçüm alınamamış ve bu yüzden k_p hesaplanamamıştır. Bu durum, yüksek katkı oranlarının yapısal bütünlüğü bozarak rezonans davranışını tamamen bastırdığını göstermektedir.

5.5. Sinterleme Çalışması Karakterizasyonu

Bu bölümde 50:50 matrisli %0,5 Ca katkılı KNN esaslı piezoseramik numune grubuna uygulanan geleneksel sinter, hızlı ısıtma yavaş soğutma ve hızlı ısıtma hızlı soğutma sinterleme teknikleri etkileri incelenmiştir. Sinterleme teknikleri sonrası elde edilen seramiklerin kristal yapısı, yoğunluk özellikleri ve elektriksel performansları sistematik olarak karakterize edilmiştir.

5.5.1. XRD Analizi

Şekil 5.33'te, %0,5 mol Ca katkılı 50:50 matrisli seramik numunelere uygulanan geleneksel sinterleme, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma tekniklerine ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



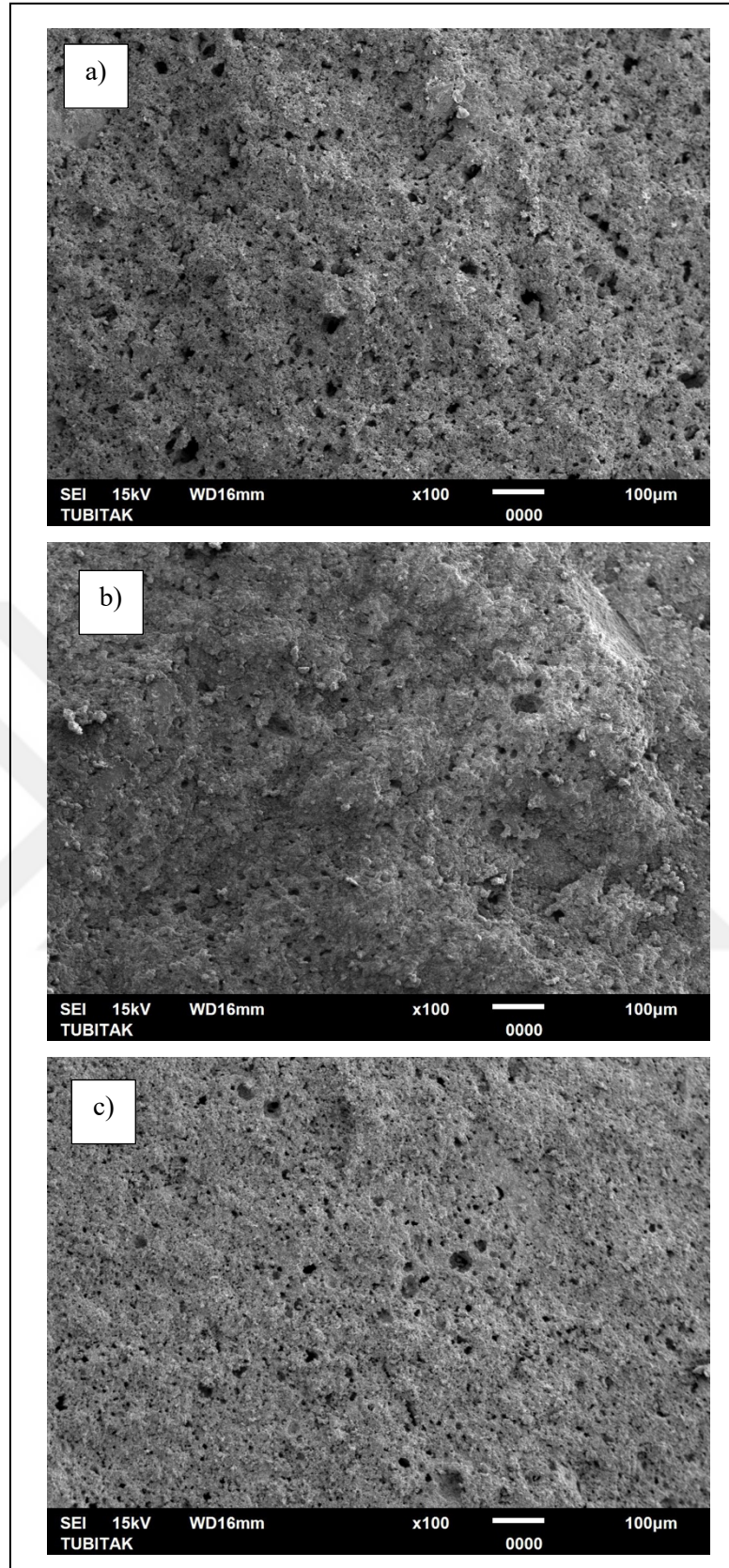
Şekil 5.33: %0,5 Ca katkılı 50:50 seramiğine ait üç farklı sinter tekniği sonrası XRD grafiği.

Tüm desenler, ortorombik faza sahip KNN perovskit yapısıyla yüksek uyum göstermekte olup, ikincil fazlara ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir (ICDD No: 01-085-7128). Bu bulgular, Ca^{2+} iyonlarının KNN kafes yapısına başarıyla difüze olarak katı çözelti oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Kırınım desenlerinde gözlemlenen tepe ayrışmaları ve genişlemeleri, ortorombik simetriye sahip perovskit yapıyı desteklemektedir. Özellikle $2\theta \approx 45^\circ$ de yer alan (022) ve (200) yansımalarının ayrışması ve (022) düzleminin daha yüksek şiddette kırınım göstermesi, ortorombik kafesin varlığını doğrulamaktadır. XRD analizinde 45° civarındaki çift pik ayrışması, tüm sinterleme türlerinde gözlemlenmiştir; bu durum, ortorombik fazın her üç yöntemde de oluştuğunu göstermektedir. Ancak pik ayrışmasının belirginliği ve şiddeti yöntemler arasında farklılık göstermektedir. Geleneksel sinterleme yöntemiyle elde edilen numunede pik ayrışması mevcut olmakla birlikte, nispeten daha geniş ve

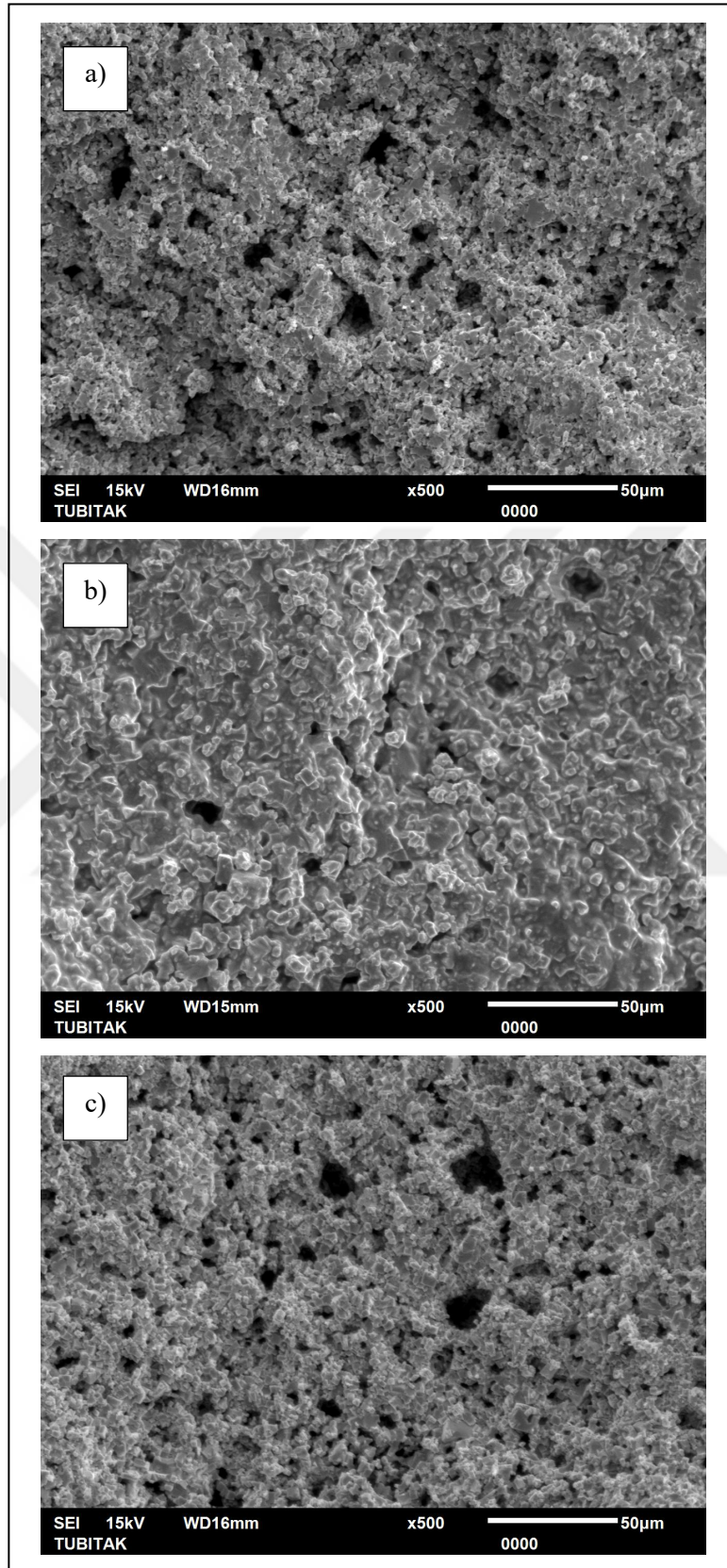
düşük şiddetlidir. Buna karşılık, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma yöntemiyle elde edilen numunelerde çift pik ayrışması daha belirgin şekilde ortaya çıkmıştır.

5.5.2. SEM Analizi

SEM görüntüleri, uygulanan sinterleme yöntemlerine bağlı olarak gözeneklilikte belirgin farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur. **Şekil 5.34** ve **Şekil 5.35**'te üç sinterleme tekniğine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Geleneksel sinterleme yöntemiyle elde edilen numunelerde gözenek miktarının en yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenen numunelerde ise gözeneklilik minimum seviyeye inmiş ve daha yoğun bir yapı elde edilmiştir. Hızlı ısıtma-hızlı soğutma yöntemiyle hazırlanan numunelerde gözeneklilik geleneksel yöntemle kıyasla azalmış olmakla birlikte, yavaş soğutmalı gruba göre bir miktar daha yüksek kalmıştır.



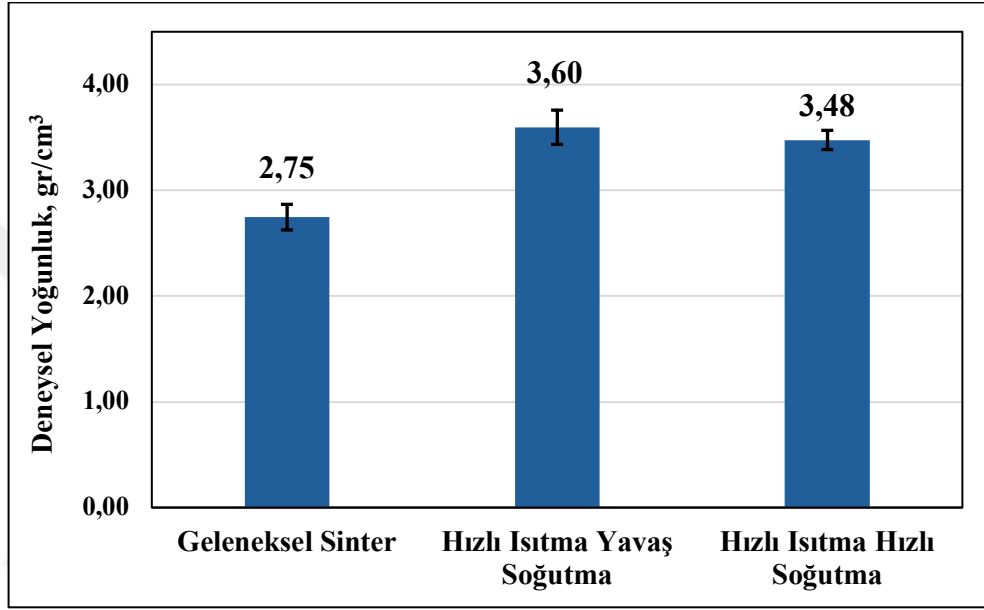
Şekil 5.34: a) Geleneksel sinter b) Hızlı ısıtma-yavaş soğutma c) Hızlı ısıtma-hızlı soğutma kırık yüzey SEM görüntüleri (100µm).



Şekil 5.35: a) Geleneksel sinter b)Hızlı ısıtma-yavaş soğutma c)Hızlı ısıtma-hızlı soğutma kırık yüzey SEM görüntüleri (50µm).

5.5.3. Yoğunluk Analizi

Şekil 5.36’da üç sinterleme tekniğine ait elde edilen deneysel yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Göreceli yoğunluk değerleri geleneksel sinterleme için %60,98, hızlı ısıtma-yavaş soğutma için %79,82 ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma için %77,16 olarak belirlenmiştir.



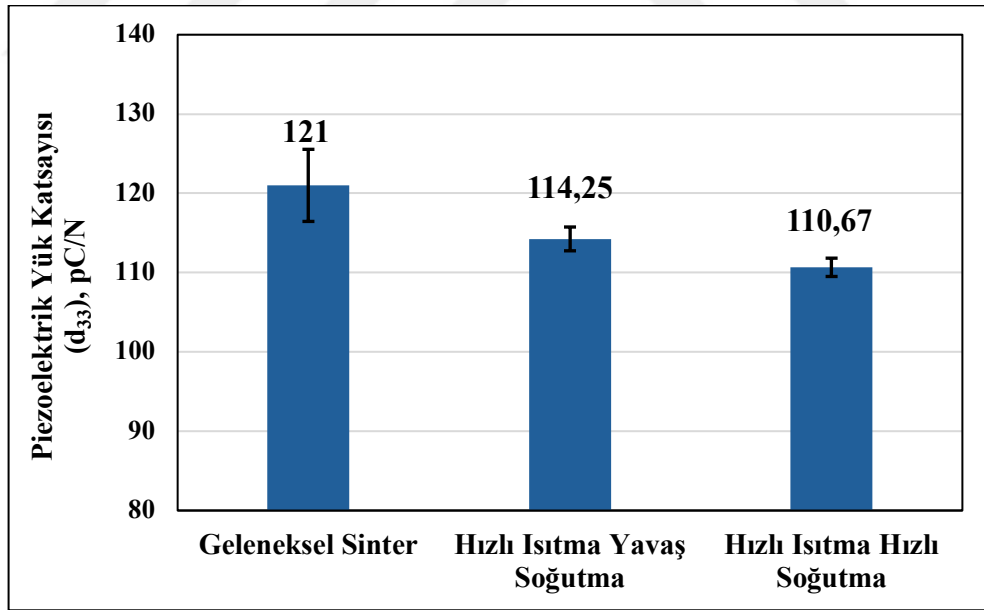
Şekil 5.36: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu deneysel yoğunluk değerleri.

Geleneksel sinterleme yöntemiyle elde edilen numunelerde, yüksek sıcaklıkta uzun süreli bekletmenin K ve Na gibi alkali elementlerin buharlaşmasına neden olduğu, bunun da artan gözeneklilik ve dolayısıyla düşük yoğunluk değerleriyle sonuçlandığı değerlendirilmektedir. Buna karşılık, hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenen numunelerde daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiş; bu durum, yöntemin alkali elementlerin buharlaşmasını sınırlayarak sinterleme verimliliğini artırdığına işaret etmektedir. Hızlı ısıtma-hızlı soğutma yöntemiyle hazırlanan numunelerde ise yoğunluk, geleneksel yönteme kıyasla belirgin şekilde artmış, ancak yavaş soğutmalı gruba göre bir miktar düşük kalmıştır. Bu farkın, hızlı soğutmanın taneciklerin yeniden düzenlenmesini sınırlayarak mikroyapıdaki boşluk oranını artırmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak hızlı ısıtmalı sinter teknikleri, geleneksel sinterlemeye kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürelerde işlem görmesi sayesinde alkali elementlerin buharlaşmasını sınırladığı, böylece

sinterleme verimliliğini artırarak daha yüksek göreceli yoğunluk değerlerinin elde edilmesine olanak sağladığı değerlendirilmektedir. Bölüm 5.4.2’de verilen mikroyapı görüntüleri de yoğunluk değerlerini doğrular niteliktedir. Karacasulu ve ark. çalışmasında, hızlı sinterleme ve geleneksel sinterlemenin KNN seramiklerinin yoğunluğu, mikroyapısı ve bileşim bütünlüğü üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelemiştir. Hızlı sinterleme yöntemiyle üretilen KNN örneklerinde, geleneksel sinterleme yöntemine kıyasla daha yüksek yoğunluk elde edildiği rapor edilmiştir. Geleneksel sinterlemede uzun bekletme süresi ve yüksek sıcaklık nedeniyle K ve Na’nın buharlaşmasının yoğunluk kaybına ve ikincil faz oluşumuna yol açtığı belirtilmiştir. Hızlı sinterleme ise bu olumsuz etkileri azaltarak daha yüksek yoğunluk sağladığı rapor edilmiştir [55].

5.5.4. Elektriksel Karakterizasyon

Şekil 5.37’de, geleneksel sinterleme, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma teknikleriyle hazırlanan numunelere ait d_{33} değerleri verilmiştir.

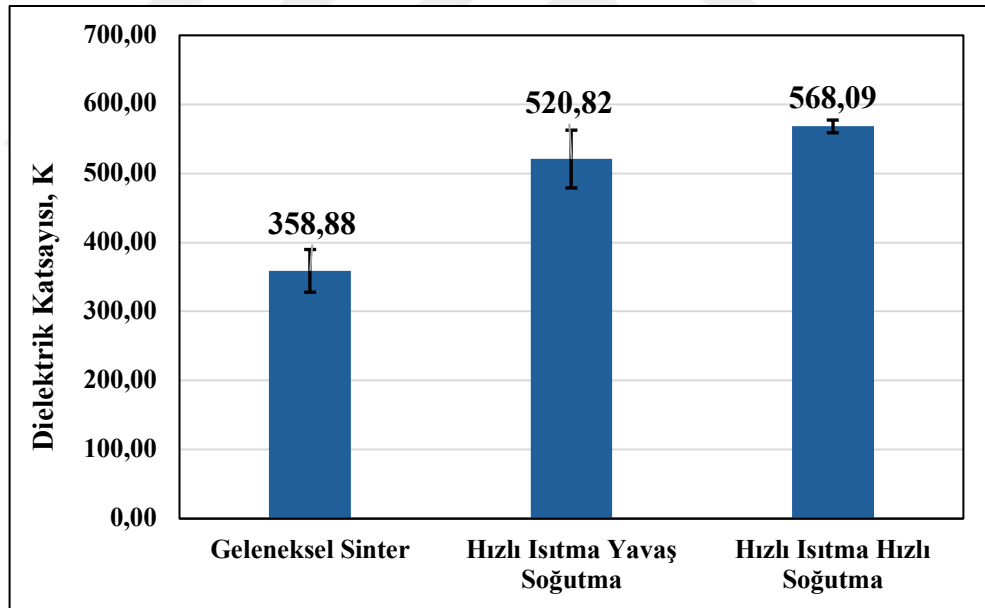


Şekil 5.37: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri.

Elde edilen d_{33} değerleri sırasıyla 121 pC/N, 114,24 pC/N ve 110,67 pC/N olarak ölçülmüştür. En düşük yoğunluğa ($2,75 \text{ gr/cm}^3$) sahip olan geleneksel sinterleme grubunun, diğerlerine kıyasla daha yüksek bir piezoelektrik yanıt göstermesi,

piezoelektrik performansın yalnızca yoğunlukla sınırlı olmadığını göstermektedir. Karacasulu ve ark. çalışmasına göre, hızlı sinterleme sonrası uygulanan hızlı soğutma, seramikte daha yüksek kusur konsantrasyonuna yol açabilmekte ve bu durum ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Özellikle yüksek soğutma hızlarında, kusurların giderilmesi sınırlı kalmakta; bu da domain duvarlarının hareketini engelleyerek d_{33} 'ün azalmasına neden olabilmektedir. Buna karşılık, hızlı sinterleme ile yavaş soğutma uygulandığında, kusur konsantrasyonu azalmakta ve domain duvarlarının hareketliliği artarak d_{33} değerinde iyileşme sağlanmaktadır. Bu sonuçlar, sinterleme ve soğutma parametrelerinin mikroyapı üzerinden piezoelektrik performansa doğrudan etki ettiğini göstermektedir. Genel olarak tüm sinter teknikleri sonucu elde edilen d_{33} değerleri literatürde bildirilen değerlerin (80 pC/N) üzerinde elde edilmiştir [55].

Şekil 5.38'de, uygulanan üç farklı sinterleme tekniği için hesaplanan dielektrik katsayısı değerleri verilmiştir.

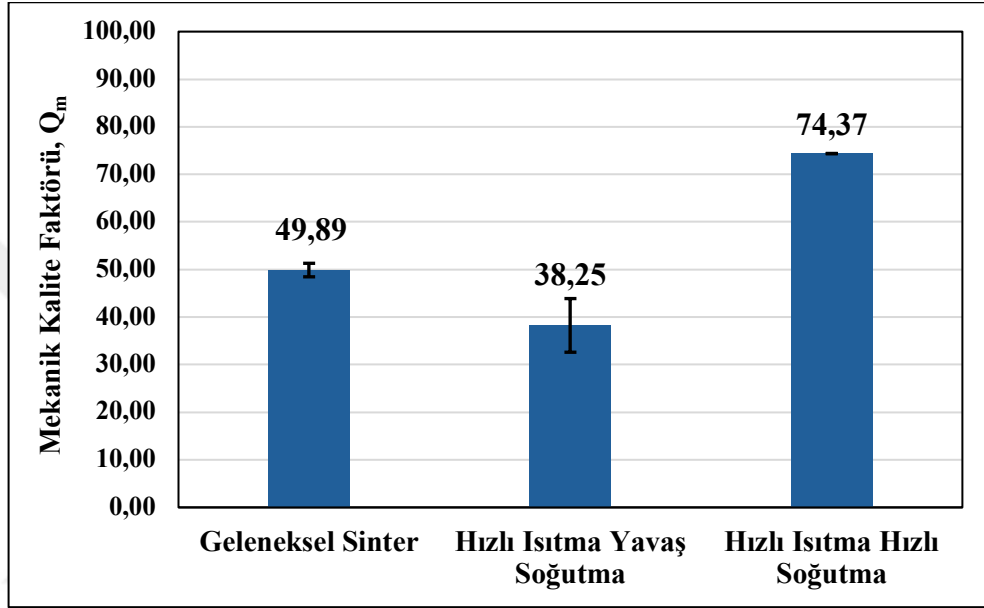


Şekil 5.38: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu dielektrik katsayısı (K) değerleri.

Geleneksel sinterleme yöntemiyle elde edilen numunede dielektrik katsayısı 358,88, hızlı ısıtma-yavaş soğutma tekniğinde 520,82 ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma yönteminde ise 568,09 olarak hesaplanmıştır. Karacasulu ve ark. çalışmasına göre, hızlı sinterleme yöntemleriyle elde edilen yüksek yoğunluklu ve homojen mikroyapı, seramiklerin dielektrik özelliklerini iyileştirmiştir. Özellikle hızlı sinterleme ile

gözenek miktarının azalması ve yoğunluğun artması, dielektrik sabitinin yükselmesinde temel rol oynadığı rapor edilmiştir [55]. Buna göre hızlı ısıtma-yavaş soğutma tekniğinde elde edilen dielektrik katsayısı artışı literatürle uyum göstermektedir.

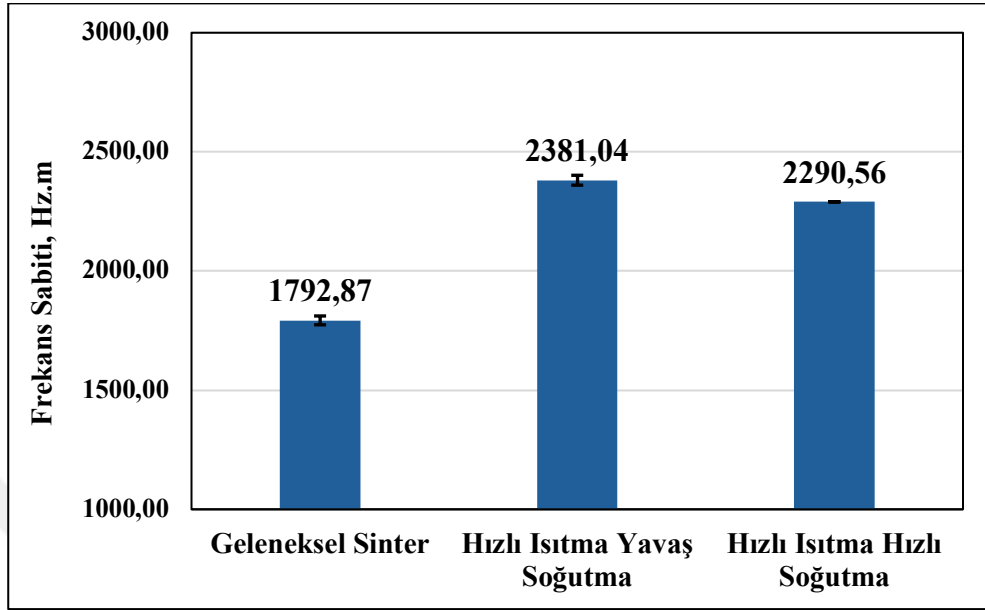
Şekil 5.39'da üç farklı sinterleme yöntemine göre hesaplanan mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.39: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu mekanik kalite faktörü (Q_m) değerleri.

Geleneksel sinterleme uygulanan numunede Q_m değeri 49,89 olarak belirlenirken, hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle hazırlanan numunede bu değer 38,25'e düşmüştür. Öte yandan, hızlı ısıtma-hızlı soğutma yöntemi en yüksek kalite faktörü olan 74,37 değerini vermiştir. Deneysel olarak, hızlı ısıtma-hızlı soğutma yöntemiyle elde edilen KNN seramiklerinde en yüksek Q_m değeri gözlemlenmiştir. Karacasulu ve ark. çalışmasına göre, hızlı sinterleme ile daha ince taneli, yoğun ve gözeneksiz bir mikroyapı elde edilmektedir. Literatürde, bu tür bir mikroyapının domain duvarı hareketliliğini sınırlandırabileceği ve mekanik kayıpları azaltarak kalite faktörünü artırabileceği kabul edilmektedir. Ancak, bu mekanizmanın doğrulanabilmesi için domain yapısı, iç gerilme dağılımı ve taneler arası etkileşimlerin daha ileri yapısal analizlerle desteklenmesi gerekmektedir [55], [88], [89].

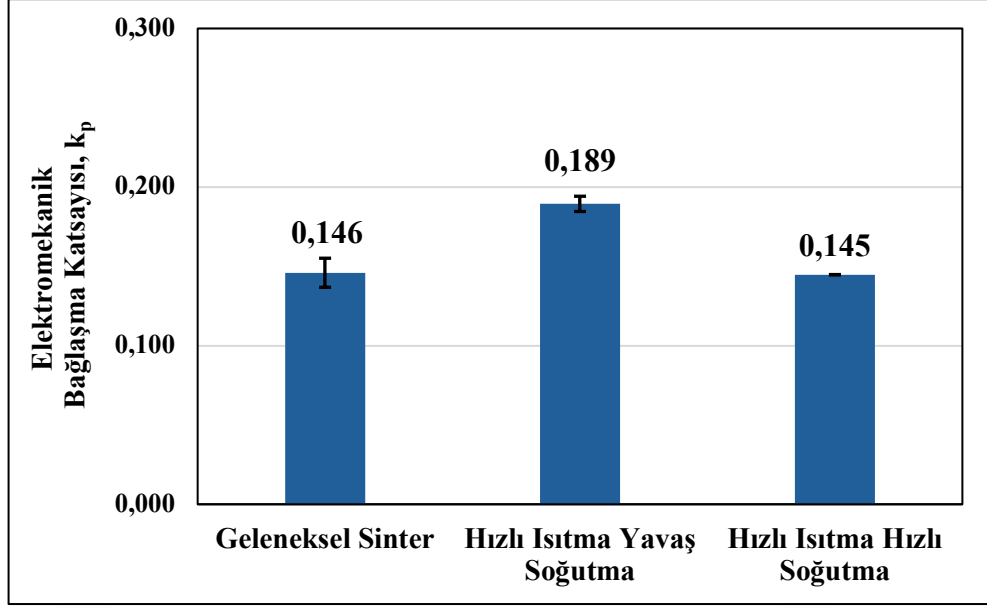
Şekil 5.40'ta, üç farklı sinterleme yöntemine göre hesaplanan frekans sabiti değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.40: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu frekans sabiti değerleri.

Hızlı ısıtma grubuna ait örneklerin geleneksel sinterlemeye kıyasla daha yüksek frekans sabiti değerleri gösterdiği görülmektedir. Bu durum, hızlı ısıtmanın mikro yapıda daha yoğun bir yapı oluşumunu desteklemesiyle birlikte rezonans özelliklerini de iyileştirdiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 5.41'de, üç farklı sinterleme yöntemine göre hesaplanan elektromekanik bağlaşma katsayısı değerleri verilmiştir. En yüksek değer hızlı ısıtma–yavaş soğutma yöntemiyle elde edilmiştir. Bu durum, bu yöntemin piezoelektrik enerji dönüşüm verimliliğini artırdığını göstermektedir. Geleneksel sinterleme ve hızlı soğutmalı yöntem ise benzer ve daha düşük değerler sergilemiştir.

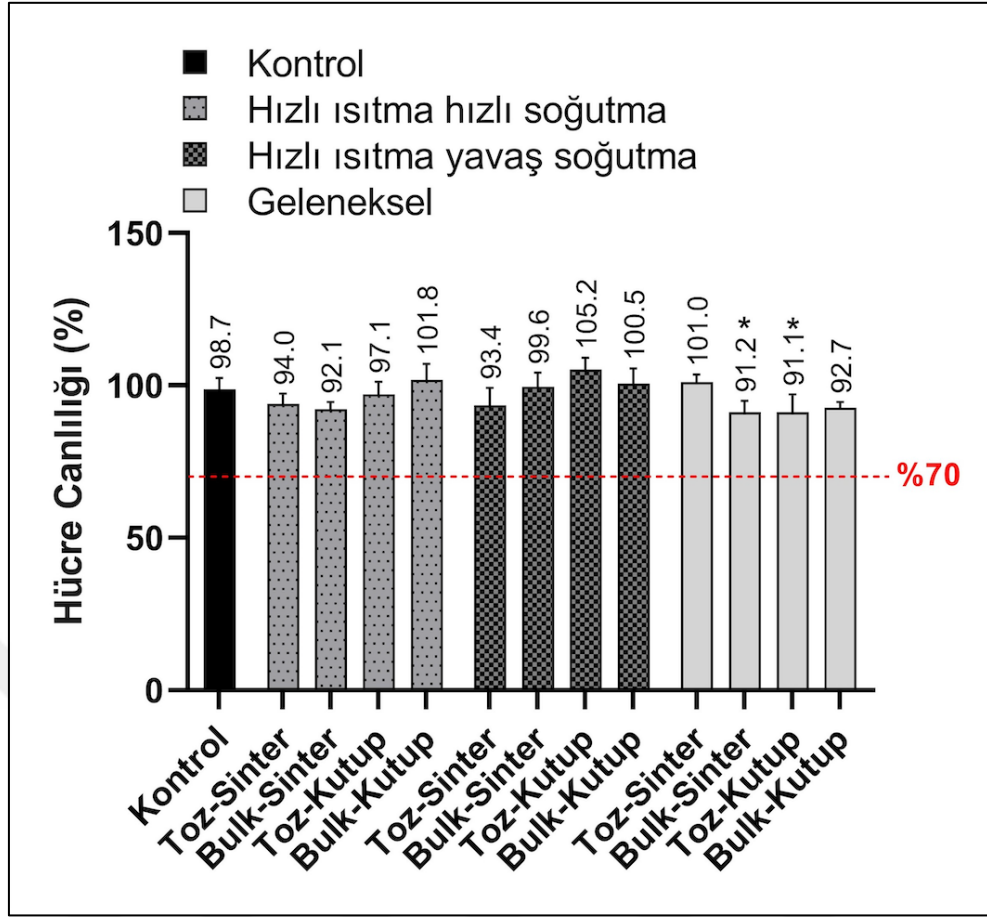


Şekil 5.41: Üç farklı sinterleme tekniği sonucu elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_p) değerleri.

5.6. Biyouyumluluk Özelliklerinin Değerlendirilmesi

5.6.1. Hücre Canlılığı Analizi (MTT Testi)

Şekil 5.42’de, %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN esaslı piezoseramiklerin geleneksel sinter, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma teknikleriyle üretilmiş formlarına ait hücre canlılığı (%) sonuçları verilmiştir. Her sinterleme tekniği için sinterlenmiş toz (toz-sinter), sinterlenmiş bulk (bulk-sinter), kutuplanmış toz (toz-kutup) ve kutuplanmış bulk (bulk-kutup) numunelerine ait hücre canlılığı değerleri karşılaştırılmıştır.



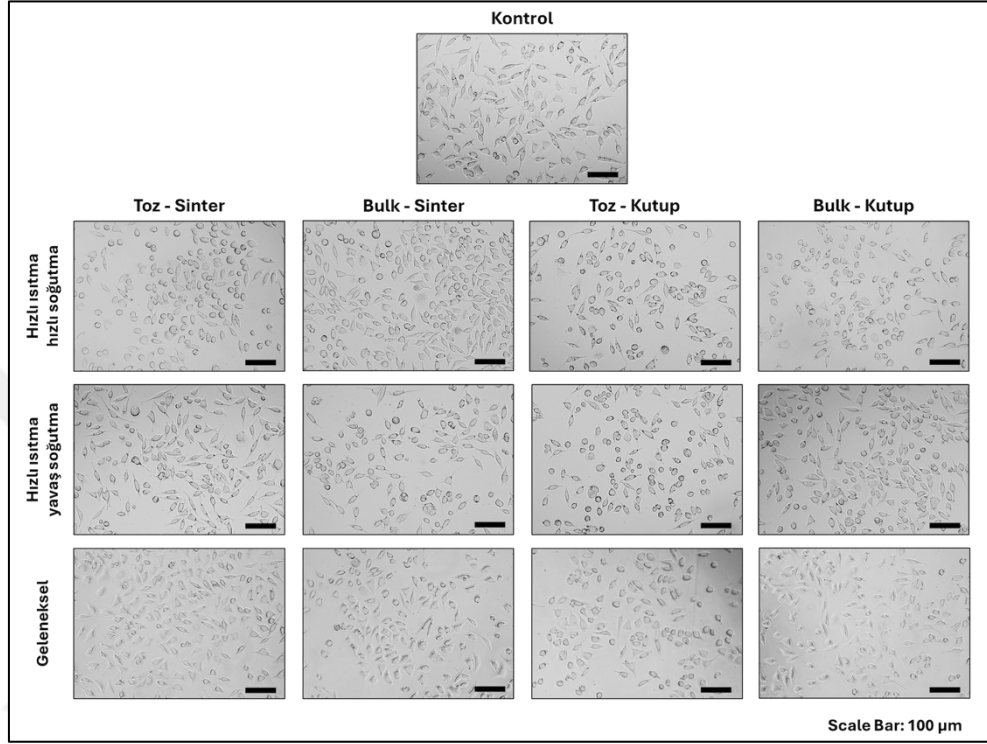
Şekil 5.42: Kontrol ve farklı sinterleme teknikleriyle hazırlanmış %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN esaslı seramiklerin hücre canlılığı değerleri (%).

Tüm numunelerde hücre canlılığı değerlerinin %70 eşik sınırının üzerinde olması, seramiklerin/tozların sitotoksik olmadığını ve biyolojik sistemlerle uyumlu olduğunu göstermektedir. En düşük hücre canlılığı değeri %91,1 ile geleneksel sinterleme grubunda elde edilen kutuplu bulk numuneye aitken; en yüksek değer %105,2 ile hızlı ısıtma-yavaş soğutma grubunda sinterlenen kutuplu toz numunede gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Ca katkılı KNN esaslı seramiklerin hem bulk hem toz formda, farklı sinterleme koşulları altında üretildiğinde genel olarak biyoyumlu bir yapı sergilediğini ortaya koymaktadır. Farklı sinterleme tekniklerinin seramiklerin mikroyapısal bütünlüğü ve dolayısıyla biyoyumluluk özellikleri üzerinde belirgin etkiler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Özellikle hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenen numuneler, hem en yüksek hücre canlılığı değerlerine (%105,2 ve %101,8) hem de en yüksek yoğunluk değerine (3,60 gr/cm³) ulaşmıştır. Bu sonuç, hızlı ısıtma ve kontrollü soğutma içeren ısıtma işlem koşullarının, seramik yapıda daha kompakt ve homojen bir mikroyapı oluşumunu destekleyerek, seramik yüzeyinden ortama salınan

iyon miktarını sınırlayarak hücrelerle olan biyolojik etkileşimin daha olumlu gerçekleşmesine katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir. Buna karşılık, geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen numunelerde hem yoğunluk ($2,75 \text{ gr/cm}^3$) hem de hücre canlılığı değerlerinin (%91,1) nispeten düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta uzun süreli sinterleme sonucunda gözenekli yapı oluşumunun arttığını ve bu yapının ortama daha fazla iyon salınımına neden olarak hücrelerle olan biyolojik etkileşimleri olumsuz yönde etkilediğini düşündürmektedir. Hızlı ısıtma-hızlı soğutma tekniğiyle elde edilen numunelerde ise hücre canlılığı yüksek kalmakla birlikte (%100,5), yoğunluk değeri hızlı ısıtma-yavaş soğutma grubuna göre bir miktar daha düşüktür ($3,48 \text{ gr/cm}^3$). Bu, her iki hızlı sinterleme yönteminin biyoyumluluk açısından avantajlı olduğunu, ancak yavaş soğutmanın mikroyapısal bütünlüğü iyileştirerek iyon salınımını daha da sınırladığını ve böylece hücre canlılığını maksimum seviyeye taşıdığını ortaya koymaktadır. Kutuplu ve kutupsuz numuneler arasında da hücre canlılığı açısından dikkat çekici farklar olduğu görülmüştür. Hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenen kutuplu toz ve bulk numunelerde hücre canlılığı değerleri sırasıyla %105,2 ve %101,8 gibi oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bu sonuçlar, kutuplanmış piezoelektrik yüzeylerin hücrelerle olan biyolojik etkileşimleri destekleyebileceğini ortaya koymaktadır. Kutuplama işlemi sonrası yüzeyde oluşan elektriksel yük dağılımı ve kalıcı dipol momentlerinin, hücre zarında bulunan iyon kanallarını uyararak hücre metabolizmasını ve proliferasyonunu teşvik ettiği literatürde de ifade edilmektedir [90]. Bu bağlamda, kutuplu yüzeylerin hücre canlılığını artırıcı etkisi, piezoelektrik malzemelerin biyomedikal uygulamalardaki potansiyelini güçlendirmektedir. İlerleyen çalışmalarda, bu etkinin daha net anlaşılabilmesi için hücrelerin malzeme yüzeyiyle doğrudan temas ettirildiği temas bazlı biyoyumluluk testlerinin gerçekleştirilmesi faydalı olacaktır.

Bu çalışmada elde edilen MTT testi sonuçları, KNN esaslı piezoelektrik seramiklerin hem kutuplu hem kutupsuz formlarda, farklı sinterleme teknikleri altında yüksek biyoyumluluk özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Hücre canlılığı üzerindeki bu olumlu etkiler, literatürde KNN seramiklerinin L929 hücreleriyle uyumlu olduğu, kutuplanmış yüzeylerde ise hücre proliferasyonunu teşvik eden elektriksel yük dağılımı sayesinde biyolojik etkileşimin arttığı yönündeki bulgularla örtüşmektedir [91].

Şekil 5.43'te, kontrol ve %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN esaslı seramik örneklerinin farklı sinterleme teknikleriyle üretilmiş çeşitli formlarına ait ekstraktlarıyla 24 saat inkübe edilen L929 fibroblast hücrelerinin morfolojik görüntüleri verilmiştir.

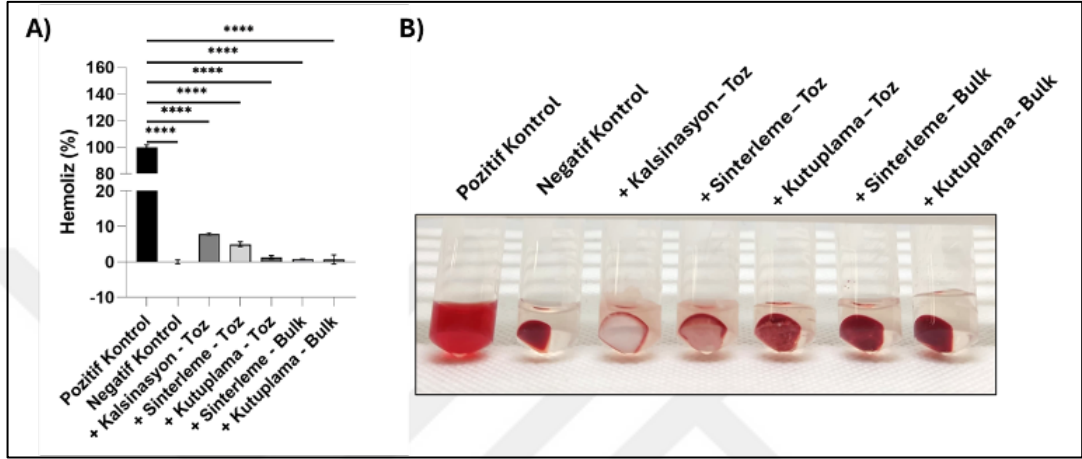


Şekil 5.43: Kontrol ve %0,5 Ca katkılı KNN seramik ekstraktlarına 24 saat maruz bırakılan L929 hücrelerinin morfolojileri.

Görsellerdeki hücre dağılımı, şekli ve tutunma durumu, MTT analizinden elde edilen hücre canlılığı sonuçlarıyla paralel şekilde değerlendirilmiştir. Kontrol grubunda hücreler yaygın, mekik biçimli ve tipik fibroblast morfolojisine uygun olarak sağlıklı bir dağılım göstermektedir. Hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenen kutuplu numunelerde (özellikle toz-kutup ve bulk-kutup) hücreler yüksek oranda yüzeye yayılmış, mekik biçimini korumuş ve yoğun olarak gözlemlenmiştir. Bu durum, bu grupta elde edilen yüksek hücre canlılığı değerlerini (%105,2 ve %101,8) desteklemektedir. Hızlı ısıtma-hızlı soğutma grubunda da hücrelerin yayılımı genel olarak iyidir; ancak bazı örneklerde hücre sayısının görece daha düşük olduğu görülmektedir. Geleneksel sinterleme grubundaki görüntülerde ise özellikle bulk-kutup numunesinde hücrelerin daha seyrek yerleştiği ve bir kısmının yuvarlaklaşarak hücre stresine işaret eden morfolojik değişiklikler gösterdiği dikkat çekmektedir.

5.6.2. Hemolitik Etki Analizi (Hemoliz Testi)

Şekil 5.44a’da, %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN piezoseramik örneklerinin kırmızı kan hücreleriyle temas sonrası elde edilen % hemoliz değerleri ve temsili görsel verilmiştir.



Şekil 5.44: Pozitif ve negatif kontroller ile KNN örneklerine ait; a) hemoliz (%) değerleri ve b) tüplerin temsili görüntüsü (Tek yönlü varyans analizi, ****: $P \leq 0,0001$, veriler ortalama $\pm$ standart sapmayı temsil eder, $n=5$).

Kalsine toz grubunda ölçülen %7,86 hemoliz değeri, sınır değerin üzerinde olup hafif hemolitik olarak değerlendirilmiştir. Buna karşılık, sinterlenmiş toz (%4,97), kutuplanmış toz (%1,28), sinterlenmiş bulk (%0,79) ve kutuplanmış bulk (%0,71) numunelerde hemoliz oranı %5’in altında kalarak, yüksek hemouyumluluk kriterini karşılamıştır. Literatürde %5’in altındaki hemoliz, biyomalzemeler için yüksek hemouyumluluk göstergesi olarak kabul edilmektedir [92]. Bu sonuçlar, sinterleme ve özellikle kutuplama işlemlerinin yüzey etkileşimini düzenleyerek kan hücreleriyle teması güvenli hale getirdiğini göstermektedir. Elde edilen veriler, Ca katkılı KNN seramiklerin kan ile temas eden biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 5.44b’de, %0,5 Ca katkılı 50:50 matrisli KNN piezoseramik örneklerinin eritrosit süspansiyonu ile etkileşimleri sonrasında elde edilen temsili hemoliz tüp görüntüleri verilmiştir. Tüplerin üst kısmındaki süpernatant sıvının rengi, ortamdaki serbest hemoglobinin miktarını dolayısıyla hemoliz düzeyini yansıtmaktadır. Pozitif kontrol grubunda süpernatantın belirgin şekilde kırmızıya dönmesi, tam hemoliz durumunu

göstermektedir. Buna karşılık, negatif kontrol grubunda süpernatanın berrak ve renksiz olması, kan hücrelerinin bütünlüğünü korunduğunu ve hemolizin gerçekleşmediğini doğrulamaktadır. Kalsinasyon sonrası toz ile muamele edilen grupta süpernatanın renginin daha kırmızı olması, bu grubun hafif hemolitik özellik gösterdiğine işaret etmektedir. Sinterleme ve kutuplama işlemlerinin ardından elde edilen toz ve bulk numunelerde ise süpernatanın rengi neredeyse renksiz hale gelmiştir. Bu durum, hemoliz oranlarının %5'in altına düştüğünü ve bu örneklerin hemouyumlu olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Görsel bulgular, grafiksel hemoliz verileriyle tutarlılık göstermekte olup, piezoseramiklerin üretim süreci boyunca uygulanan sinterleme ve kutuplama işlemlerinin biyouyumluluğu önemli ölçüde artırdığını ortaya koymaktadır.



6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk aşamasında, $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ matrisi için $x=0,4-0,45-0,5-0,55-0,6$ olacak şekilde farklı stokiyometrilere KNN piezoseramikleri üretilmiştir. 40:60 ve 50:50 matrisleri esas alınarak, bu matrislere Ca ve Sr elementleri molar olarak %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında katkılanmıştır. Daha sonra, (50:50 + %0,5 mol Ca) katkılı seramiği geleneksel sinter, hızlı ısıtma-yavaş soğutma ve hızlı ısıtma-hızlı soğutma olmak üzere üç farklı sinterleme tekniği ile sinterlenmiştir.

- Farklı K:Na stokiyometrik oranlarda üretilen KNN esaslı seramiklerde optimum özellikler 40:60 ve 50:50 stokiyometrik oranlarda elde edilmiştir. 50:50 oranında göreceli yoğunluk %78,27, d_{33} 124,7 pC/N olarak elde edilmiştir. 40:60 oranında ise göreceli yoğunluk %78,94, d_{33} 121,3 pC/N olarak elde edilmiştir.
- Çalışmada uygulanan Ca katkısının, her iki stokiyometrik oran (50:50 ve 40:60) için sinterleme üzerinde olumlu etkisi olmamış; katkı, yoğunluk değerlerinde artış sağlamamış ve sinterlemeyi desteklememiştir. Bununla birlikte, elektriksel özellikler açısından her iki matriste de iyileşme gözlemlenmiştir. Özellikle %0,25 mol Ca katkısıyla, her iki stokiyometrik oranda da d_{33} artış göstermiştir. 50:50 oranında d_{33} değeri 135,5 pC/N'ye, 40:60 oranında ise 140,8 pC/N'ye ulaşmıştır. Dielektrik sabiti değeri ise her iki stokiyometrik matris için %0,5 mol Ca katkısından itibaren artış eğilimi sergilemiştir. Ayrıca, Ca katkısı her iki kompozisyonda da frekans sabiti ve elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerinde düşüşe neden olurken, mekanik kalite faktörü değerinde artış sağlamıştır. Bu bulgular, Ca katkısının sinterlenebilirlik açısından sınırlı katkı sağlasa da elektriksel performansı iyileştirme potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.
- Çalışmada uygulanan Sr katkısının, her iki stokiyometrik oran (50:50 ve 40:60) için sinterlenebilirlik üzerinde olumlu bir etkisi olmamış; katkı sonrası yoğunlukta belirgin bir artış elde edilememiştir. Ancak, Sr katkısı piezoelektrik ve dielektrik özelliklerde anlamlı iyileşmeler sağlamıştır. 40:60 oranında %0,5 mol Sr katkısıyla d_{33} değeri 138,20 pC/N'ye yükselirken, 50:50 oranında

%0,25 mol Sr katkısı ile d_{33} değeri 122,4 pC/N'ye ulaşmıştır. Her iki stokiyometrik oran için dielektrik sabiti %0,5 mol Sr katkısıyla maksimum seviyeye çıkmıştır. Bununla birlikte, Sr katkısı her iki matris yapısında da frekans sabiti ve elektromekanik bağlaşma katsayısı değerlerinde azalmaya yol açarken, mekanik kalite faktörü değerlerinde artış sağlamıştır.

- Sinterleme çalışmaları sonucunda en yüksek yoğunluk, hızlı ısıtma-yavaş soğutma tekniğiyle elde edilmiş olup, göreceli yoğunluk değeri %60,98'den %79,82'ye yükselmiştir.
- Biyouyumluluk değerlendirmeleri kapsamında gerçekleştirilen MTT analizinde, tüm numune gruplarında hücre canlılığı %90'nın üzerinde bulunmuştur. En yüksek hücre canlılığı değeri ise %105,2 ile hızlı ısıtma-yavaş soğutma yöntemiyle sinterlenmiş toz formunda kutuplu numune grubunda elde edilmiştir.
- Hemoliz testi sonuçlarına göre ise KNN seramiklerinin yüksek hemouyumluluk sergilediği belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen düşük yoğunluk değerleri, sinterleme koşullarının iyileştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Yapılan sinterleme çalışmaları, özellikle hızlı ısıtma-yavaş soğutma tekniğinin yoğunluk artışı sağlamada potansiyel taşıdığını göstermiştir. Sinterlemeyi destekleyecek uygun katkı elementlerinin kullanımıyla, literatürde bildirilen KNN yoğunluk değerlerine ulaşılacağı değerlendirilmektedir. Öte yandan, hücre canlılığı sonuçları, kutuplanmış piezoelektrik yüzeylerin hücrelerle olan biyolojik etkileşimi destekleyebileceğini göstermektedir. Bu etkinin daha iyi anlaşılabilmesi için, hücrelerin malzeme yüzeyiyle doğrudan temas ettirildiği temas bazlı biyouyumluluk testlerinin uygulanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Li J. F., Wang K., Zhu F. Y., Cheng L. Q., Yao F. Z., (2013), “(K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges”, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (12), 3677-3696.
- [2] Rödel J., Jo W., Seifert K. T., Anton E. M., Granzow T., Damjanovic D., (2009), “Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, 92 (6), 1153-1177.
- [3] Carter C. B., Norton M. G., (2007), “Ceramic Materials: Science and Engineering”, 1st Edition, Springer.
- [4] Barsoum M. W., (2003), “Fundamentals of Ceramics”, CRC Press.
- [5] Setter N., Waser R., (2000), “Electroceramic materials”, *Acta Materialia*, 48 (1), 151–178.
- [6] Bharadwaj S. R., Varma S., Wani B.N., (2011), “Electroceramics for Fuel Cells, Batteries and Sensors”. In: S. Banerjee, A. K. Tyagi, Editors, “Functional Materials: Preparation, Processing and Applications” Elsevier.
- [7] Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H., (1971), “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, New York.
- [8] Callister W. D., Rethwisch D. G., (2014), “Materials Science and Engineering”, 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [9] Li J. F., (2021), “Lead-Free Piezoelectric Materials”, Wiley VCH.
- [10] Uchino K., Debus J., (2017), “Advanced Piezoelectric Materials Science and Technology”, 2nd Edition, Elsevier.
- [11] Kao C. K., (2004), “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, 1st Edition, Elsevier Academic Press, 213-279.
- [12] Haertling G.H., (1999), “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818.
- [13] Moulson A. J., Herbert J. M., (2003), “Electroceramics Materials Properties and Applications”, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd.
- [14] Jong M., Chen W., Geerlings H., Asta M., Persson K. A., (2015), “A Database To Enable Discovery and Design of Piezoelectric Materials”, *Scientific Data*, 2 (1), 1-13.
- [15] Moure C., Peña O., (2015), “Recent advances in perovskites: Processing and properties”, *Progress in Solid State Chemistry*, 43 (4), 123–148.

- [16] Glazer A. M., (1975), "Simple ways of determining perovskite structures", *Acta Crystallographica Section A*, 31 (6), 756–762.
- [17] Zhang S., & Li F., (2012), "High Performance Ferroelectric Relaxor-PbTiO₃ Single Crystals: Status and Perspective". *Journal of Applied Physics*, 111(3).
- [18] Bayındır H., (2020), "Kurşunsuz Knn Esaslı Piezoelektrik Seramiklerden Yeni Nesil Deniz Kabuğu Dönüştürücülerinin Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [19] Panda P. K., Sahoo B., (2015), "PZT to lead free piezo ceramics: A review", *Ferroelectrics*, 474 (1), 128–143.
- [20] Panda P. K., (2009), "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", *Journal of Materials Science*, 44 (19), 5049–5062.
- [21] Leontsev S. O., Eitel R. E., (2010), "Progress in engineering high strain leadfree piezoelectric ceramics", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(4), 044302.
- [22] Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., (1954b), "Dielectric properties and phase transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃", *Physical Review*, 96 (3), 581–588.
- [23] Ahtee M., Hewat A. W., (1978), "Structural phase transitions in sodium–potassium niobate solid solutions by neutron powder diffraction", *Foundations of Crystallography*, 34 (2), 309–317.
- [24] Wang K., Li J. F., (2007), "Analysis of crystallographic evolution in (Na,K) NbO₃-based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction", *Applied Physics Letters*, 91 (26), 10-13.
- [25] 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.
- [26] Egerton L., Dillon D. M., (1959), "Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate", *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (9), 438-442.
- [27] Tennery V. J., Hang K. W., (1968), "Thermal and X-Ray diffraction studies of the NaNbO₃-KNbO₃ system", *Journal of Applied Physics*, 39 (10), 4749-4753.
- [28] Cousin P., Ross R. A., (1990), "Preparation of mixed oxides: a review", *Materials Science and Engineering: A*, 130 (1), 119-125.
- [29] Shin H., Lee S., Jung H. S., Kim J. B., (2013), "Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill", *Ceramics International*, 39 (8), 8963-8968.

- [30] Safari A., Hejazi M., (2012), “Lead-Free KNN-based Piezoelectric Materials”. In: S. Priya, S. Nahm, “Lead-Free Piezoelectrics”, Springer.
- [31] 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.
- [32] Feizpour M., Ebadzadeh T., Jenko D., (2016), “Synthesis and characterization of lead-free piezoelectric (K_{0.50}Na_{0.50})NbO₃ powder produced at lower calcination temperatures: A comparative study with a calcination temperature of 850 °C”, Journal of the European Ceramic Society, 36 (7), 1595–1603.
- [33] Pişkin C., (2022), “Comparison of Powder Synthesis Methods for Production of Potassium Sodium Niobate (KNN)”, Master’s Thesis, İzmir Institute of Technology.
- [34] Chowdhury A., O’Callaghan S., Skidmore T. A., James C., Milne S. J., (2009), “Nanopowders of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ prepared by the Pechini method”, Journal of the American Ceramic Society, 92 (3), 758-761.
- [35] Huo S., Yuan S., Tian Z., Wang C., Qiu Y., (2012), “Grain size effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ ceramics prepared by Pechini method”, Journal of the American Ceramic Society, 95 (4), 1383-1387.
- [36] Dávila L. F., Quintero M. C., Londoño F. A., (2021), “Influence of synthesis process on the structural and microstructural behavior of neodymium doped sodium and potassium niobate powders”, Journal of Physics: Conference Series, 2046 (1), 012054, IOP Publishing, Orlando, FL, USA, 18-21 October.
- [37] Suryanarayana C., Ivanov E., (2013), “Mechanochemical synthesis of nanocrystalline metal powders”. In: M. Gupta, Editor, Advances in Powder Metallurgy, Woodhead Publishing.
- [38] Singh R., Patro P. K., Kulkarni A. R., Harendranath C. S., (2014), “Synthesis of nano-crystalline potassium sodium niobate ceramic using mechanochemical activation”, Ceramics International, 40 (7), 10641-10647.
- [39] Zeng J. T., Kwok K. W., Chan H. L. W., (2007), “K_xNa_{1-x}NbO₃ powder synthesized by molten-salt process”, Materials Letters, 61 (2), 409-411.
- [40] Li Y., Wang J., Liao R., Huang D., Jiang X., (2010), “Synthesis and piezoelectric properties of K_xNa_{1-x}NbO₃ ceramic by molten salt method”, Journal of Alloys and Compounds, 496 (1-2), 282-286.
- [41] Kumar S., Shandilya M., Thakur S., Thakur N., Anit Kaur G., (2019), “Effect of sol-gel synthesis method on the structural, electrical, and ferroelectric properties of lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramic”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 92, 215-223.
- [42] Bernier J. C. (1989), “Chemical processing for electronic ceramics: a challenge”, Materials Science and Engineering: A, 109, 233-241.

- [43] Nunes D., Pimentel A., Santos L., Barquinha P., Pereira L., Fortunato E., Martins R., (2019), “Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures”. In: F. L. Deepak, Ed., *Metal Oxide Nanostructures*, pp. 21–57, Elsevier.
- [44] Malwal D., Packirisamy G., (2018), “Recent advances in the synthesis of metal oxide (MO) nanostructures”. In: K. Lokanathan and B. Viswanathan, Eds., *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, pp. 255–281, Elsevier.
- [45] Einarsrud M. A., Grande T., (2014), “1D oxide nanostructures from chemical solutions”, *Chemical Society Reviews*, 43 (7), 2187–2199.
- [46] Acker J., Kungl H., Hoffmann M. J., (2010), “Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$)”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (5), 1270–1281.
- [47] Malič B., (2024), “Sodium–potassium–niobate based piezoelectric ceramics: processing—microstructure—properties”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 63 (10), 100801.
- [48] Zhang S., Lee H. J., Ma C., Tan X., (2011), “Sintering effect on microstructure and properties of (K,Na)NbO₃ ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (11), 3659–3665.
- [49] Kosec M., Malič B., Benčan A., Rojac T., Tellier J., (2010), “Alkaline niobate-based piezoceramics: crystal structure, synthesis, sintering and microstructure”, *Functional Materials Letters*, 3 (1), 15–18.
- [50] Fang J., Wang X., Tian Z., Zhong C., Li L., Zuo R., (2010), “Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (11), 3552–3555.
- [51] Zhou J. J., Cheng L. Q., Wang K., Zhang X. W., Li J. F., Liu H., Fang J. Z., (2014), “Low-temperature sintering of (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics with addition of LiF”, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (5), 1161–1167.
- [52] Malič B., Benčan A., Rojac T., Kosec M., (2008), “Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure”, *Acta Chimica Slovenica*, 55 (4).
- [53] Li J. F., Zhen Y., Zhang B. P., Zhang L. M., Wang K., (2008), “Normal sintering of (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics”, *Ceramics International*, 34 (4), 783–786.
- [54] Du H., Li Z., Tang F., Qu S., Pei Z., Zhou W., (2006), “Preparation and piezoelectric properties of ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering”, *Materials Science and Engineering: B*, 131 (1–3), 83–87.
- [55] Karacasulu L., Karakaya M., Adem U., Sglavo V. M., Biesuz M., Vakifahmetoglu C., (2024), “Fast-firing of potassium sodium niobate (KNN)”, *Open Ceramics*, 17, 100541.

- [56] Zhang D., Zhang Z., (2014), “Effects of K excess on the preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics”, *Ferroelectrics*, 466 (1), 8-13.
- [57] Tian A., Li C., Fan J., Li L., Xu Z., Du H., (2016), “Effects of Na excess on the preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics”, *Ferroelectrics*, 491 (1), 87-94.
- [58] Yu Y., Zheng T., Zhang N., Wu J., (2022), “Review of sintering aids in lead-free $(K,Na)NbO_3$ -based ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 69 (11), 3003-3012.
- [59] Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S. I., (2004), “Sinterability and piezoelectric properties of $(K,Na)NbO_3$ ceramics with novel sintering aid”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (10R), 7159.
- [60] Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S. I., (2005), “Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (1R), 258.
- [61] Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M., (2005), “Alkaline-earth doping in $(K,Na)NbO_3$ based piezoceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), 2707-2711.
- [62] Qi X., Ren P., Tong X., (2023), “Effect of heterovalent-ion doping and oxygen-vacancy regulation on piezoelectric properties of KNN based lead-free ceramics”, *Ceramics International*, 49 (22), 34795-34804.
- [63] Malic B., Bernard J., Bencan A., Kosec M., (2008), “Influence of zirconia addition on the microstructure of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (6), 1191-1196.
- [64] Ramajo L., Taub J., Castro M. S., (2014), “Influence of zirconium addition on final properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based ceramics”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 168-173.
- [65] Pang X., Qiu J., Zhu K., Du J., (2012), “Effect of ZnO on the microstructure and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 1083-1086.
- [66] 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).
- [67] Rosso J. M., Volnistem E. A., Santos I. A., Bonadio T. G. M., Freitas V. F., (2022), “Lead-free $NaNbO_3$ -based ferroelectric perovskites and their polar polymer-ceramic composites: fundamentals and potentials for electronic and biomedical applications”, *Ceramics International*, 48 (14), 19527–19541.
- [68] Bai Y., Meng H., Li Z., Wang Z. L., (2024), “Degradable piezoelectric biomaterials for medical applications”, *Med Mat*, 1 (1), 40-49.

- [69] Fukada E., Yasuda I., (1957), "On the piezoelectric effect of bone", *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 (10), 1158-1162.
- [70] Haugen H. J., Lyngstadaas S. P., Rossi F., Perale G., (2019), "Bone grafts: which is the ideal biomaterial?", *Journal of Clinical Periodontology*, 46, 92-102.
- [71] Saeidi B., Derakhshandeh M. R., Delshad Chermahini M., Doostmohammadi A., (2020), "Novel porous barium titanate/nano-bioactive glass composite with high piezoelectric coefficient for bone regeneration applications", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 5420-5427.
- [72] Zhang Y., Chen L., Zeng J., Zhou K., Zhang D., (2014), "Aligned porous barium titanate/hydroxyapatite composites with high piezoelectric coefficients for bone tissue engineering", *Materials Science and Engineering: C*, 39, 143-149.
- [73] Sugimoto H., Biggemann J., Fey T., Singh P., Khare D., Dubey A. K., Kakimoto K. I., (2021), "Lead-free piezoelectric (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ scaffolds for enhanced antibacterial property", *Materials Letters*, 297, 129969.
- [74] Khare D., Basu B., Dubey A. K., (2020), "Electrical stimulation and piezoelectric biomaterials for bone tissue engineering applications", *Biomaterials*, 258, 120280.
- [75] Tandon B., Blaker J. J., Cartmell S. H., (2018), "Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair", *Acta Biomaterialia*, 73, 1-20.
- [76] Jacob J., More N., Kalia K., Kapusetti G., (2018), "Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering", *Inflammation and Regeneration*, 38 (1), 2.
- [77] Nilsson K., Lidman J., Ljungstrom K., Kjellman C., (2003), "Biocompatible Material for Implants", U.S. Patent 6,526,984.
- [78] Yao T., Chen J., Wang Z., Zhai J., Li Y., Xing J., Ning C., (2019), "The antibacterial effect of potassium-sodium niobate ceramics based on controlling piezoelectric properties", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 175, 463-468.
- [79] Dubey A. K., Kakimoto K., Obata A., Kasuga T., (2014), "Enhanced polarization of hydroxyapatite using the design concept of functionally graded materials with sodium potassium niobate", *RSC Advances*, 4 (47), 24601-24611.
- [80] Thangaraju P., Varthya S. B., (2022), "ISO 10993: biological evaluation of medical devices". In: *Medical Device Guidelines and Regulations Handbook*, pp. 163–187, Springer International Publishing, Cham.
- [81] Özkahraman B., Torkay G., Özbaş Z., Bal-Öztürk A., (2023), "The effect of vitamin C in the formulation of pectin/thiolated alginate buccal adhesive patches: In vitro and ex vivo evaluation", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 120, 103276.

- [82] Suneetha M., Rao K. M., Han S. S., (2019), “Mussel-inspired cell/tissue-adhesive, hemostatic hydrogels for tissue engineering applications”, *ACS Omega*, 4 (7), 12647-12656.
- [83] Sharma J. P., Kumar D., Sharma A. K., (2021), “Structural and dielectric properties of pure potassium sodium niobate (KNN) lead free ceramics”, *Solid State Communications*, 334, 114345.
- [84] Malič B., Koruza J., Hreščak J., Bernard J., Wang K., Fisher J. G., Benčan A., (2015), “Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics”, *Materials*, 8 (12), 8117-8146.
- [85] Tran U. T. L., Nguyen T. T. T., Dung T. H. T., Vo T. T., (2020), “Influence of K/Na component ratio on physical properties of KNN ceramics”, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 9 (4), 413-416.
- [86] Zhu L. F., Liu D., Shi X., Deng S., Liu J., Wei L. Y., Li J. F., (2025), “Ultrahigh piezoelectric performances of (K,Na)NbO₃ based ceramics enabled by structural flexibility and grain orientation”, *Nature Communications*, 16 (1), 901.
- [87] Malic B., Bernard J., Holc J., Kosec M., (2005), “Strontium doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ based piezoceramics”, *Ferroelectrics*, 314 (1), 149–156.
- [88] Wu Y., Cheng Y., Guan S., Wang X., Shi W., Xu H., Chen Q., (2023), “KNN-Based lead-free piezoelectric ceramics with high Q_m and enhanced d₃₃ via a donor–acceptor codoping strategy”, *Inorganic Chemistry*, 62 (37), 15094-15103.
- [89] Chen Y., Guo F., Zhou H., Bai W., Qiu R., Long W., Xi Z., (2024), “Regulation of domain wall motion in PZT-based ceramics through the introduction of local stress fields”, *Ceramics International*, 50 (8), 13812-13819.
- [90] Chen W., Yu Z., Pang J., Yu P., Tan G., Ning C., (2017), “Fabrication of biocompatible potassium sodium niobate piezoelectric ceramic as an electroactive implant”, *Materials (Basel)*, 10, 18-21.
- [91] Yu S. W., Kuo S. T., Tuan W. H., Tsai Y. Y., Wang S. F., (2012), “Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics”, *Ceramics International*, 38 (4), 2845-2850.
- [92] Ul-Islam M., Alabbosh K. F., Manan S., Khan S., Ahmad F., Ullah M. W., (2024), “Chitosan-based nanostructured biomaterials: synthesis, properties, and biomedical applications”, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 7 (1), 79-99.

ÖZGEÇMİŞ

Nazlı AKCAN, 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde başladığı lisans eğitimini 2022 yılında onur öğrencisi olarak tamamladı. Aynı sene Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Akcan N., Güzel A.S., Torkay G., Öztürk Bal A., Öztürk Y., Usta M., (2025), “Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Piezoseramiklerin Sinterleme Koşullarına Bağlı Piezoelektrik ve Biyouyumluluk Özelliklerinin İncelenmesi” Poster Sunum, 9. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu.

