T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE DOSTU KNN FERROELEKTRİK SERAMİKLERİN YÜKSEK GÜÇ ULTRASONİK UYGULAMALAR İÇİN MODİFİKASYONU

ERDEM AKÇA
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE DOSTU KNN FERROELEKTRİK SERAMİKLERİN YÜKSEK GÜÇ ULTRASONİK UYGULAMALAR İÇİN MODİFİKASYONU

ERDEM AKÇA

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MODIFICATION OF KNN FERROELECTRIC CERAMICS FOR HIGH POWER ULTRASONIC APPLICATIONS

ERDEM AKÇA

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/06/2016 tarih ve 2016/35 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem AKÇA'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ
ÜYE	: Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR
ÜYE	: Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL
ÜYE	: Prof. Dr. Sedat ALKOY
ÜYE	: Prof. Dr. Cihangir DURAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu doktora çalışmasının amacı, çevre dostu kabul edilen $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) esaslı ferroelektrik seramiklerin sinterleme davranışlarını ve elektrik ve elektromekanik özelliklerini katkılandırma ile geliştirmek, Langevin tipi yüksek güç ultrasonik uygulamalar için kullanılabilirliğini sonlu elemanlar yöntemini kullanarak araştırmak, prototip cihazlar üretmek ve bunları karakterize etmektir. Üsten sınırlı ve dar bir sinterleme rejimine sahip KNN seramiklerinin saf halde yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç nedeniyle tekrar üretilebilirliklerinin düşük olması endüstriyel olarak yaygın şekilde kullanılmakta olan kurşun esaslı $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) piezoseramiklerine alternatif olabilmesi önündeki en büyük engellerdendir. Bu nedenle sıvı faz yapıcı $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN) ile ZnO, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılarının KNN piezoseramiklerin sinterlenme davranışları üzerine etkileri dinamik ve izotermal olarak çalışılmıştır. Özellikle $ZnO+SnO_2$ katkılarının KNN-KCN seramiğinin sinterleme kinetiğini kayda değer şekilde değiştirdiği ve sistemin sinterleme sıcaklığını ~40°C aşağıya çektiği saptanmıştır. Yapılan tüm katkıların KNN piezoseramiğinin elektriksel ve elektromekanik özelliklerini ve bunların sıcaklığa bağlı davranışlarını nasıl etkiledikleri detaylı şekilde incelenmiştir. Elektriksel sert karaktere sahip KNN-KCN seramiğinin $ZnO+SnO_2$ ile modifiye edildiğinde (KNN-KCN-ZnSn) yüksek güç karakteristiğinin önemli ölçüde geliştiği ve PZT'ye nazaran daha geniş güvenli çalışma sıcaklık aralığına sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, sisteme sert karakter kazandıran Cu^{2+} iyonları nedeniyle KNN'de oluşan kusurlar da analiz edilmeye çalışılmıştır. Seramiklerin IEEE standardına göre ölçülen tensör özellikleri sonlu elemanlar analiz yazılımına girdi yapılarak, 30-40 kHz civarı frekansta çalışan Langevin tipi ultrasonik kesme ve karıştırma cihazları modellenmiş ve daha sonra bunların prototipleri üretilmiştir. Sonuç olarak, doğa dostu kurşunsuz KNN seramiklerinin yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kurşunlu PZT seramiklerine alternatif olarak kullanılabilme potansiyeli ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz piezoseramikler, KNN, Sinterleme, Elektriksel ve elektromekanik özellikler, Sonlu elamanlar analizi, Prototip cihaz üretimi.

SUMMARY

The motivation of this study was to enhance sintering behavior and electrical and electromechanical properties of eco-friendly lead-free $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ferroelectric ceramics by doping and liquid phase sintering. Then Langevin-type high-power ultrasonic devices were designed by using finite element analysis (FEA) method, prototype devices were made and characterized. The most important drawback in the widespread commercial use of environmentally friendly lead-free KNN ceramics, instead of lead-based $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) counterparts, was its poor sinterability associated with the upper bound narrow sintering temperature window and, therefore, poor reproducibility. The effects of ZnO, SnO_2, Yb_2O_3 or Sb_2O_5 doping in the presence of a liquid phase provider, $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN), on the sintering behavior of KNN piezoceramics were systematically investigated from dynamic and isothermal sintering study. It was found that ZnO+SnO_2 co-doping improved the sintering kinetics of KNN-KCN considerably and decreased the sintering temperature by ~40°C. Effects of doping on the electrical/electromechanical properties and temperature dependence of these properties were studied as well. High-power characteristics of electrically hard KNN-KCN ceramics were enhanced dramatically by co-doping with ZnO and SnO_2. The defect complexes due to dissolution of Cu^{2+} ions in the matrix were responsible for inducing the hard character in KNN ceramics. KNN-KCN based ceramics also had wider service temperature interval than that of PZT. Langevin-type ultrasonic transducers with working frequencies between 30-40 kHz were designed and prototype devices for ultrasonic cutting and homogenization were made. In conclusion, eco-friendly lead-free KNN ferroelectric ceramics are potential candidates for lead-based PZT ones, especially for high-power ultrasonic applications.

Key words: Lead-free piezoceramics, KNN, Sintering, Electrical and electromechanical properties, Finite element analysis, Prototype production.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve bugüne kadar ki akademik hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz'a,

Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca yoluma ışık tutan, beni aydınlatan saygıdeğer öğretmenlerime ve hocalarıma,

Lisansüstü çalışmalarım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Sinan Dursun, M. Yunus Kaya, Mehmet Konyar ve Ayşe Berksoy-Yavuz'a,

Benim bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan ve eğitim öğretim hayatım boyunca vermiş oldukları maddi-manevi sonsuz desteklerinden dolayı başta sevgili annem Ferizan Akça ve babam Ahmet Akça olmak üzere tüm aile üyelerine,

Ve son olarak her zaman ve her şartta yanımda olan ve göstermiş olduğu desteklerinden dolayı sevgili eşim Ülkü Akça ile aile hayatımızda çok önemli bir yeri olan sevgili kızımız Zeynep Akça'ya en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLOLAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı, İçeriği ve Özgün Değeri	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1. Elektroseramikler	6
2.2. Dielektrik Özellikler	6
2.3. Kutuplanma Mekanizmaları	8
2.4. Piezoelektrik Özellikler	11
2.5. Ferroelektrik Özellikler	14
2.5.1.Kristal Simetrileri	14
2.5.2. Kendiliğinden Kutuplanmanın Orijini	15
2.5.3. Faz Dönüşümü ve Curie Sıcaklığının Özellikler Üzerindeki Etkisi	19
2.5.4. Ferroelektrik Histerisiz ve Domainler	22
2.6. Elektriksel ve Elektromekanik Parametrelerin Temelleri ve Matris Olarak İfadeleri	30
2.7. Kurşun Esaslı Prototip Ferroelektrik Katı Çözelti Sistemi: Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT)	37
2.8. Kurşun İçermeyen Doğa Dostu Piezoseramiklere Genel Bakış	43
2.9. Kurşunsuz Piezoseramik Araştırmalarının Dünü, Bugünü ve Yarını	45
2.10. Perovskit Yapıya Sahip Kurşunsuz Piezoseramikler	47
2.11. Potasyum Sodyum Niobat (KNN) Esaslı Kurşunsuz Piezoseramikler	48

2.12. KNN Piezoseramiklerinin Proses ve Sinterleme Zorlukları 50
2.13. KNN Piezoseramiklerinin Proses ve Sinterleme Çözümleri 52
2.14. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hatalar ve Etkileri 58
2.14.1. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Termodinamik Temelleri 59
2.14.2. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Deneysel Olarak Belirlenmesi ve Kröger-Vink Notasyonları 62
2.14.3. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Domain Duvarları İle Etkileşimleri 64
2.15. Çeşitli Katkıların KNN'nin Sinterleme Davranışı ve Elektriksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri 67
2.16. Ultrasonik Uygulamalar 70
2.16.1. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Uygulamalar ve Kullanım Alanları 71
2.16.2. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazların Anatomisi 73
2.16.3. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazlarla İlgili Yapılmış Çalışmalar 76
2.16.4. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazlara Yönelik Malzeme Seçimi ve Tasarım Kriterleri 77
2.17. Sıvı Faz Sinterleme ve Sinterleme Kinetiği 85
2.17.1. Sıvı Faz Sinterlemenin Başlangıç Aşaması: Yeniden Düzenlenme 86
2.17.2. Sıvı Faz Sinterlemenin Ara Aşaması: Çözünme-Çökelme 88
2.17.3. Sıvı Faz Sinterlemenin Son Aşaması: Ostwald Olgunlaşması (Ripening) 90
2.17.4. Sinterleme Kinetiği 90
3. DENEYSEL YÖNTEMLER 94
3.1. Toz Sentezi ve Karakterizasyonları 95
3.2. Sinterleme Çalışmaları 96
3.2.1. Numune Hazırlama ve Bağlayıcı Uzaklaştırma 96
3.2.2. Dinamik Sinterleme Çalışmaları 97

3.2.3. İzotermal Sinterleme Çalışmaları 98
3.2.4. Faz Oluşumları ve Mikroyapıların İncelenmesi 99
3.3. Elektriksel Karakterizasyonlar 100
3.3.1. Elektriksel ve Elektromekanik Malzeme Katsayılarının Belirlenmesi 100
3.3.2. Dielektrik ve Ferroelektrik Özelliklerin Belirlenmesi 108
3.4. Yapıdaki Kusurların Analiz Edilmesi 110
3.4.1. Kompleks Elektriksel Özelliklerin ve İletkenliğin Sıcaklığa Bağlı Davranışlarının Belirlenmesi 110
3.4.2. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi 110
3.5. ATILA Sonlu Elemanlar Yazılımı ile Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Modellemesi 111
3.6. Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Prototip Üretimi ve Karakterizasyonları 111
4. SONUÇLAR VE İREDELEME 113
4.1. KNN Esaslı ve KCN Tozların Faz Oluşumlarının İncelenmesi 113
4.2. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin Dinamik Sinterleme Davranışlarına Ektileri 120
4.3. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin Sinterleme Kinetiğine Etkileri 126
4.4. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin İzotermal Sinterleme Davranışlarına Ektileri 131
4.5. KNN-KCN Seramiklerinin Faz Oluşumları, Yoğunlaşma ve Mikroyapı Gelişim Analizleri 136
4.6. KNN-KCN Esaslı Seramiklerinin Elektriksel Karakterizasyonları 151
4.6.1. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Dielektrik Davranışları 151
4.6.2. Unipolar ve Bipolar Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) ve Gerinme-Elektrik Alan (S-E) Histerisiz Döngüleri 161
4.6.3. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekanik Malzeme Katsayıları 178
4.6.4. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Kompleks Empedans Spektroskopisi ve İletkenlik Analizleri 192
4.7. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektrumları 207

4.8. Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Tasarlanması, Modellenmesi, Prototip Üretimi ve Karakterizasyonları 209
5. GENEL SONUÇLAR 236

KAYNAKLAR 240
ÖZGEÇMİŞ 257

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
°	:	Derece
°C	:	Santigrat derece
°K	:	Kelvin
2θ	:	XRD yatay ekseni
A	:	Plaka alanı
Å	:	Angström (10^{-10} m)
a, b, c	:	Kafes parametreleri
B_0	:	Manyetik Alan
C	:	Kapasitans
C_0	:	Eş değer devredeki numunenin elektriksel kapasitansı
C_1	:	Eş değer devredeki kapasitans
c_{ij}	:	Elastik esneklik (compliance)
C_w	:	Curie sabiti
d	:	Plakalar arası mesafe
D	:	Yük yoğunluğu
dB	:	Desibel
d_{ij}	:	Piezoelektrik yük katsayısı
d_{33}^*	:	Dinamik piezoelektrik yük katsayısı
E	:	Elektrik Alan
$\acute{E}$	:	Akustik enerji yoğunluğu
e'	:	Elektron kusurları
E_a	:	Sinterleme aktivasyon enerjisi
E_c	:	Zorlayıcı elektrik alan
$\overline{E_c}$	:	Ortalama zorlayıcı elektrik alan
E_c^+	:	Pozitif eksendeki zorlayıcı elektrik alan
E_c^-	:	Negatif eksendeki zorlayıcı elektrik alan.
E_{int}	:	İçsel dipolar elektrik alan
e_{mak}	:	Gerinme enerji yoğunluğu

f_0	:	Admitansın faz açısının sıfır olduğu frekans
f_1, f_2	:	Rezonans/antirezonans frekansları pikinin 3dB sağı ve solundaki frekanslar
$f_1^{-45^\circ}$	:	Admitans faz açısının -45°'deki frekans değeri
$f_2^{+45^\circ}$	:	Admitans faz açısının +45°'deki frekans değeri
f_a	:	Anti-rezonans frekansı
f_m, f_n	:	Empedans değerinin minimum ve maksimum olduğu frekanslar
f_r	:	Rezonans frekansı
f_s, f_p	:	seri ve paralel rezonans frekansları
G_{ij}	:	Kayma modülü
Hz	:	Hertz
k_{eff}	:	Etkin elektromekanik bağlaşma katsayısı
kHz	:	Kilohertz
k_{ij}	:	Tensörel elektromekanik bağlaşma faktörleri
k_p	:	Düzlemesel elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_t	:	Kanlık elektromekanik bağlaşma katsayısı
l	:	Numune boyu
L_1	:	Eş değer devredeki indüktans
M*	:	Kompleks elektriksel modül
MHz	:	Megahertz
mT	:	Mili Tesla
Ø	:	Numune çapı
P	:	Polarizasyon
$P_{akustik}$	:	Akustik güç yoğunluğu
P_D	:	Elektriksel dipol polarizasyonu yaratmaktadır
$P_{kayıp}$	:	Piezoelektrik elemanın birim hacimdeki ısıya dönüşen güç
P_p	:	Doyum polarizasyonu
P_r	:	Kalıcı polarizasyon
P_s	:	Kendiliğinden polarizasyon
Q	:	Elekrtositriktif sabit
Q_m	:	Mekanik kalite faktörü
r	:	Efektif iyonik yarı çap
R	:	Gaz sabiti

R_1	:	Eş değer devredeki direnç
S:	:	Isıtma hızı
s_{ij}	:	Elastik katılık (stiffness)
$S_{max:}$	:	Maksimum elektrik alan altındaki gerinme
$S^{+}_{\max}$	:	Pozitif elektrik alan altındaki maksimum gerinme
$S^{-}_{\max}$	:	Negatif elektrik alan altındaki maksimum gerinme
S^{+}_{min}	:	Pozitif elektrik alan altındaki minimum gerinme
S^{-}_{min}	:	Negatif elektrik alan altındaki minimum gerinme
t	:	Numune kalınlığı
tanδ	:	Dielektrik kayıp
$\tan\delta_m$	:	Mekanik kayıp
T_c	:	Curie sıcaklığı
T_{cw}	:	Dielektrik sabitin Curie-Weiss kuralına uymaya başladığı sıcaklık
T_d	:	Depolarizasyon sıcaklığı.
T_f	:	Doğrusal çekmenin maksimum değere ulaştığı sıcaklık
T_{max}	:	Maksimum dielektrik sabitin elde edildiği sıcaklık
$T_{O\rightarrow T}$	:	Ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı
T_{onset}	:	Doğrusal çekmenin başladığı sıcaklık
T_θ	:	Curie-Weiss sıcaklığı
v_0	:	Titreşim hızı
$V_O^{\bullet\bullet}$	:	Oksijen Boşluğu
$V_A^{'}$	:	A-konumu boşlukları
w	:	Numune genişliği
W	:	Watt
$W_{kayıp}$	:	Rezonanstaki güç kaybı
x	:	Mekanik gerinme
X	:	Mekanik gerilme
x_{mak}	:	Elektrik alanın tetiklediği maksimum gerinme
x_s	:	Kendiliğinden gerinme
Y^{mak}	:	Admitans
Y_i^E	:	Elastik modül
Z	:	Empedans
Z^*	:	Kompleks empedans.

Z_m	:	Rezonanstaki empedans
γ	:	Yayınma sabiti
γ_{LV}	:	Sıvı-gaz ara yüzeyi enerjisi
γ_S	:	Gerinme asimetrisi
γ_{SL}	:	Katı-sıvı ara yüzeyi enerjisi
γ_{SS}		Katı-katı ara yüzey enerjisi
γ_{SV}	:	Katı-gaz ara yüzeyi enerjisi
δ_{dep}	:	Eğilme
ΔG	:	Serbest enerji farkı
Δh	:	Kalınlıkta meydana gelen değişim
ΔS^+	:	Pozitif elektrik alan altındaki gerinme farkı
ΔS^-	:	Negatif elektrik alan altındaki gerinme farkı
$\Delta\mu$	:	Kimyasal potansiyel
ε	:	Dielektrik geçirgenlik
ε'	:	Dielektrik sabitin gerçek kısmı
ε''	:	Dielektrik sabitin sanal kısmı
ε^*	:	Kompleks dielektrik sabit
ε_0	:	Vakumun geçirgenliği
ε_{max}	:	Maksimum dielektrik sabit
θ	:	Kontak açısı
μ_e	:	Elektronik kimyasal potansiyeli
ρ	:	Yoğunluk
υ_{ij}	:	Poisson oranı
Φ	:	Dihedral açı
χ_{die}	:	Dielektrik duygunluk
AC	:	Alternatif akım
bkz.	:	Bakınız
DC	:	Doğru akım
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi
DTA-TG	:	Diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz
EPR	:	Elektron paramanyetik rezonans
JCPDS	:	Difraksiyon data kartı
KCN	:	$K_4CuNb_8O_{23}$

KDP	:	KH_2PO_4
KN	:	$KNbO_3$
KNN	:	$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$
MA	:	Mol ağırlığı
MFS	:	Morfotrofik faz sınırı
NN	:	$NaNbO_3$
ppm	:	Milyonda bir birim
PZT	:	$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$
RoHS	:	Zararlı maddelerin elektrik-elektronik ekipmanlarındaki kullanımının kısıtlanması yönergesi
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
TCF	:	Rezonans frekansının sıcaklık katsayısı
TGS	:	Triglisin sülfat
T_{sinter}	:	Sinterleme sıcaklığı
WEEE	:	Elektrik-elektronik cihazlardaki atıklar yönergesi
YSZ	:	Y_2O_3 stabilize ZrO_2

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	a) Paralel plakalar arasında vakum olan kapasitör, b) Dielektrik bir malzeme olan kapasitör voltaj kaynağına bağlanmıştır.	7
2.2:	Kutuplanma mekanizmaları.	10
2.3:	Kompleks bir katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizması.	11
2.4:	a) Kutuplanmamış malzeme, b) Düz piezoelektrik etki, c) Ters piezoelektrik etki ile oluşan kısalma, d) Ters piezoelektrik etki ile oluşan uzama.	12
2.5:	Simetri merkezi olmayan kristallerdeki mekanik, elektriksel ve ısıl özellikler arasındaki ilişkiler (Heckmann diyagramı).	13
2.6:	a) Simetri-merkezli kristal, b) Üzerine gerilim uygulanmış simetri merkezli kristal, c) Simetri-merkezli olmayan kristal (piezoelektrik), d) Üzerine gerilim uygulandığında net bir polarizasyon oluşan kristal.	15
2.7:	a) Perovskit kristal yapısı, b) Oktahedronun merkezinde birkaç katyon yerleşebilen basit kübik yapı ile perovskit birim hücrelerin çarpılması (distorsion) ile oluşan tetragonal, ortorombik ve rombohedral yapılar.	16
2.8:	Kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi. a) Birinci derece değişim, (b) İkinci derece dönüşüm.	19
2.9:	$BaTiO_3$ kristal yapısındaki. a) $T > T_c$ stabil olan polar olmayan kübik faz, b) $T < T_c$ stabil olan polar tetragonal faz ve iyonların yer değişimi, c) Kübik-tetragonal çarpılma neticesinde iyonlarda meydana gelen yer değişimi, d) P_s'nin sıcaklığa bağlı değişimi.	20
2.10:	$BaTiO_3$'ün dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. a-ekseni ve c-ekseni boyunca ölçülen değerlerin karşılaştırılması.	22
2.11:	Tipik ferroelektrik histerisiz döngüsü.	24
2.12:	a) $BaTiO_3$ seramik ve tek kristaline ait P-E davranışları, b) Rochelle tuzunun P-E davranışının sıcaklığa olan bağımlılığı.	24
2.13:	Mekanik gerinmenin elektrik alana göre değişimi, a) elektrositriktiflik, b) ideal piezoelektriklik, c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektriklik.	25

2.14: Domainlerin şematik gösterimi. 27
2.15: Domainlerin kristal yapılarının şematik gösterimi. a) $\pm Z_3$ yönünde kutuplanmış tetragonal $BaTiO_3$'deki180° domainler, b) Z_2 ve Z_3 yönünde kutuplanmış tetragonal $BaTiO_3$'deki 90° domainler. 28
2.16: Elektrik alan altında ferroelektrik domainlerin gelişimi. 30
2.17: Elasto-piezo-dielektrik matrisi. a) 6mm kristal sınıfa ait matris, b) kutuplanmış bir piezoseramiğe ait matris. 33
2.18: PZT katı çözeltisinin faz diyagramı. 37
2.19: PZT seramiğinin k_p ve ε_r değerlerinin bileşime göre değişimi. 38
2.20: Rydberg iyonun şematik gösterimi. 39
2.21: PZT'de meydana gelen kusurlar. a) Alıcı katkı, b) Verici katkı. 41
2.22: Kurşunsuz piezoseramikler üzerine yapılan araştırmaların evrimi. 46
2.23: $(1-x)KNbO_3$- $xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait faz diyagramı. 48
2.24: $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ seramiğinin dielektrik sabit ve kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri. 49
2.25: KN-NN faz diyagramında likidüs ve solidüs çizgileri civarında meydana gelen faz ayrışması. 51
2.26: %0.4 mol CuO ihtiva eden KNN seramiklerinin yoğunluk ve sinterleme sıcaklıklarına (K+Na)/Nb oranının etkisi. 56
2.27: (K+Na)/Nb oranı 1 olan KNN seramiklerinin yoğunluklarının KCN miktarına bağlı olarak değişimi. %0.5 mol KCN içeren KNN seramiğine ait mikroyapı. 57
2.28: Cu^{+2} iyonlarının KNN kafesine yerleşme senaryoları. 59
2.29: a) KNN'nin faz kararlılığı diyagramı. Cu iyonunun K^+, Na^+ ve Nb^{5+} konumlarına yerleştiği durumlarda hesaplanan kusur oluşma enerjileri. 60
2.30: KNN sisteminde (Cu_{Nb}-V_O) ve (V_O -Cu_{Nb}-V_O) kusurları oluşabilmesi için gereken bağ enerjilerinin elektronik kimyasal potansiyele ilişkisi. 62
2.31: %0.25 mol Cu ile katkılanmış olan KNN seramiğine ait 20 °K'de ölçülen Q-bant (34.1 GHz) EPR spektrumu. 63
2.32: Cu ile katkılanmış KNN'deki dipoller. 65
2.33: Kusur komplekslerinin 180° ve 180° olmayan domain duvarları ile etkileşiminin pseudo-tetragonal yapı içerisindeki şematik gösterimi. 67
2.34: Çeşitli yüksek güç ultrasonik cihazlar. 74

2.35: Langevin tipi ultrasonik bir cihazın anatomisi. 75
2.36: PZT4, PZT8 ve KNN-KCN seramiklerinin k_p değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. 83
2.37: Sıvı faz sinterlemenin üç aşması ve her aşamada etkin olan mekanizma ve prosesler. 86
2.38: a) Kontak açısı ve ıslatma, b) Dihedral açı ve sıvının tane sınırlarına nüfuzu. 87
2.39: Sıvı faz sinterlemede yoğunlaşmanın zaman bağlı olarak değişimi ve sıvı faz sinterleme aşamalarının yoğunlaşmaya olan katkıları. 89
2.40: Ostwald olgunlaşması süreci. 90
2.41: a) Farklı ısıtma hızlarında ölçülen göreceli doğrusal çekme değerlerinin sıcaklığın tersi ile olan ilişkisi, b) Belirli göreceli yoğunluk değerleri için ısıtma hızının sıcaklığın tersi ile olan ilişkisi. 91
3.1: Çalışmanın genel akım şeması. 94
3.2: Tipik bir empedans-frekans spektrumu. 100
3.3: a) Rezonansta titreşen piezoelektrik bir numunenin eşdeğer devresi, b) Piezoelektrik numunenin empedansının eş değer seri bileşeni. 101
3.4: Admitans-frekans spektrumundaki rezonans piki. 107
3.5: Admitans faz açısı-frekans spektrumu. 107
4.1: DTA-TG eğrileri. a) KCN, b) KNN. 113
4.2: DTA-TG eğrileri, a) KNN-ZnSn, b) KNN-Sn, c) KNN-Yb, d) KNN-Sb. 115
4.3: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş KCN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri. a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C, d) 750°C, e) 850°C. 116
4.4: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş stokiyometrik KNN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri. a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C. 117
4.5: 700°C'de 2'şer saat kalsine edilmiş KNN esaslı tozlara ait X-ışını kırınım desenleri. a) KNN, b) KNN-ZnSn, c) KNN-Sn, d) KNN-Yb, e) KNN-Sb. 119
4.6: KNN-KCN esaslı seramiklerin dilatometrik doğrusal çekme davranışları. 121
4.7: KNN-KCN esaslı seramiklerin dilatometrik doğrusal çekme oranı davranışları. 125

4.8: KNN-KCN esaslı seramiklerin farklı ısıtma hızlarında ölçülmüş dilatometrik doğrusal çekme davranışları. 127
4.9: KNN-KCN esaslı seramiklerin ısıtma hızlarının sıcaklığın tersiyle olan ilişkileri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 129
4.10: KNN-KCN esaslı seramiklerin izotermal göreli yoğunluk ve doğrusal çekme oranı davranışları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 132
4.11: Her seramik kompozisyonun kendine özgü düşük, optimum ve yüksek izotermal sinterleme şartlarındaki yüzey mikroyapıları. 137
4.12: Yaş numunelerin (sol sütun) ve optimum şartlarda sinterleme sonrası ısıl olarak dağlanmış numunelerin (sağ sütun) mikroyapıları. 142
4.13: Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin X-ışını kırınım desenleri ve $2\theta \approx 45°$ civarındaki (002)/(200) ve (020) pik ayrışmaları. 145
4.14: Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin SEM-EDX analizleri. a-b) KNN-KCN, c-d) KNN-KCN-ZnSn, e-f) KNN-KCN-Sn, g-h) KNN-KCN-Yb, i-j) KNN-KCN-Sb. 147
4.15: Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. 152
4.16: Modifiye edilmiş Curie-Weiss denklemine göre oluşturulmuş a-e) log $(1/\varepsilon-1/\varepsilon_{max})$'nin log$(T-T_{max})$'ye göre değişimi,f-j) $\varepsilon_{max}/\varepsilon$'nun $(T-T_{max})^{\gamma}$ göre değişimi. 157
4.17: Ferroelektrik-paraelektrik faz geçişi civarındaki dielektrik sabitin tersinin sıcaklığa göre değişimi. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 159
4.18: KNN-KCN esaslı seramiklerdeki sıcaklığa bağlı faz geçişleri ve DSC analizleri. a) Ortorombik-Tetragonal faz geçişi, b) Tetragonal-Kübik faz geçişi, c) DSC analizi ile belirlenmiş faz geçişleri. 161
4.19: Bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 163
4.20: Bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. 169
4.21: Unipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri. 172

4.22: Unipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb, f) Histerisiz hesabında kullanılan değerler. 174

4.23: KNN-KCN esaslı seramiklerde uygulanan elektrik alana bağlı olarak gerinme (%), d_{33}^{*} ve histerisiz (%) değerlerinin değişimi. 176

4.24: İnce disk şeklindeki standart numunelerden elde edilmiş radyal titreşim moduna ait olan ana empedans pikleri ve faz açıları. 179

4.25: İnce disk şeklindeki standart numunelerden 42 Hz ila 5 MHz arası frekanslarda elde edilmiş empedans spektrumları. 184

4.26: İnce disk şeklindeki standart numunelerin ana radyal titreşim modu empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimleri. 186

4.27: Elektromekanik bağlaşma katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 190

4.28: Elastik katsayılar (s_{11}^{E}) ve piezoelektrik yük katsayılarının (d_{31}) sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 191

4.29: Reel empedans (Z') ve sanal empedans (Z") değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri. 194

4.30: 723-798 °K arasındaki Z"-frekans eğrilerinden elde edilmiş olan sıcaklığın tersine karşı ln τ grafikleri. 196

4.31: Kompleks empedans Cole-Cole eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 198

4.32: Sanal elektriksel modüllerin (M") sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişimleri ile gevşeme frekansları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 202

4.33: 798 °K'deki reel empedansa (Z') karşı sanal empedans (-Z") deneysel verileri ile RC eşdeğer devreleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 204

4.34: İletkenliğin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb. 206

4.35: KNN-KCN esaslı seramiklere ait X-bant (9.8 GHz) EPR spektrumu. a) 0.1 ila 700 mT arası tam spektrum, b) 1 ila 2 mT arası spektrum, c) 280 ila 370 mT arası spektrum. 208

4.36: a) Honda USW-334 Ultrasonik Kesici, b) Cihazın ultrasonik dönüştürücü aksamı, c) Dönüştürücünün belirlenen tahmini boyutları (mm). 212

4.37: Nihai ultrasonik dönüştürücü boyutları (mm) ve malzeme ataması yapılan bölgeler. 215

4.38: Modellenen dönüştürücülerin 1-100 kHz arası empedans-frekans spektrumları. KNN-KCN-ZnSn içeren dönüştürücü (K-6) ve PZT4 içeren dönüştürücü (P-6). 216

4.39: K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin ana rezonans frekanslarındaki a-b) X-eksenindeki deplasmanlar. c-d) Y-eksenindeki deplasmanlar, e-f) Toplam deplasmanlar, g-h) Von Misses stresleri. 217

4.40: K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin 1-100 kHz arasındaki ilk üç rezonans frekanslarındaki şekilsel değişimleri. 220

4.41: Üretimi yapılacak metal parçaların teknik resimleri (mm). a) Ultrasonik karıştırıcı ön kütlesi, b) Arka kütle, c) Ultrasonik kesici ön kütlesi. 221

4.42: Ultrasonik dönüştürücü parçaları. 223

4.43: Halka şeklindeki piezoseramiklerinin frekansa bağlı empedans ve faz açıları davranışları. a-c) KNN-KCN-ZnSn, b-d) PZT4. 224

4.44: Langevin tipi yüksek güç ultrasonik cihaz prototipleri, a) Standart ultrasonik dönüştürücü, b) Ultrasonik kesme cihazı, a) Ultrasonik karıştırıcı cihazı. 224

4.45: Standart ultrasonik dönüştürücü cihaz için deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumları., a) K-6, b) P-6. 226

4.46: Standart ultrasonik dönüştürücülerin ön kütle uçlarındaki deplasmanların ölçümleri için hazırlanan deneysel düzenek. 226

4.47: Standart ultrasonik dönüştürcülere uygulanan elektriksel potansiyele karşılık ön kütle uçlarında oluşan deplasmanlar. 227

4.48: Ucuna bıçak monte edilmiş ve edilmemiş olan ultrasonik kesici cihazlara ait deneysel empedans-frekans spektrumları. 229

4.49: a) Ultrasonik kesici cihazın performansının test edildiği deneysel düzenek, b) kullanılan bıçağın yakından görünümü, c) Cihaza 30.5 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen plastik kesme. 230

4.50: Ultrasonik kesici cihaz ile elde edilen yüksek güç ultrasonik titreşimler ile a) Seramik kesme işlemi, b) Kesilmiş olan halka şeklindeki PZT4 seramiği. 230

4.51: Prototip ultrasonik karıştırıcı cihazı için deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumlarının karşılaştırılması. 231

4.52: Ön kütle ucuna çelik monte edilmiş ultrasonik karıştırıcıya ait modelleme sonuçları. 232

4.53: a) Ultrasonik karıştırıcı cihaz performansının test edildiği deneysel test düzeneği, b) Cihaza 36 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen karıştırma performansı. 233

4.54: a) Üzerinde 40 g halka bulunan ultrasonik motor cihazı, b) 35-36 kHz arası frekanslarda takometre ile ölçülen dönme hızları, c) Cihaza 35 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen döndürme. 234

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	PZT sistemine yapılan farklı katkılar ve katkıların özelliklerine etkileri.	40
2.2:	PZT4 ve PZT5A'nın elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	43
2.3:	Farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	50
2.4:	KNN seramikleri için kullanılan bazı sıvı faz yapıcıların sinterleme sıcaklığı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri.	53
2.5:	CuO esaslı bileşikler ilave edilmiş KNN seramiklerin özellikleri.	55
2.6:	Bazı katkıların KNN'nin yoğunluk ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri.	69
2.7:	Çeşitli piezoseramikler için hesaplanmış olan e_{mak}, É, $P_{akustik}$ ve v_o değerleri.	81
3.1:	Malzeme özelliklerinin belirlenebilmesi için kullanılan titreşim modları ve gerekli geometrik boyutlar.	102
4.1:	Optimum şartlarda sinterlenmiş KNN-KCN esaslı seramiklerin EDX spektrumları kullanılarak belirlenmiş elementel kompozisyonları.	148
4.2:	ABO_3 stokiyometrisine göre hesaplanan teorik kimyasal formüller.	150
4.3:	KNN-KCN seramiklerinin faz geçiş sıcaklıkları ve geçiş sıcaklıklarındaki maksimum dielektrik sabit değerleri.	154
4:4:	KNN-KCN seramiklerinin T_{cw}, T_m, ΔT_m ve T_θ değerleri.	160
4.5:	KNN-KCN seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altındaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.	164
4.6:	KNN-KCN seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altındaki gerinme, gerinme asimetrisi, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.	171
4.7:	KNN-KCN esaslı seramiklerinin rezonans metodu ile belirlenmiş elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	181
4.8:	KNN-KCN esaslı seramiklerin artan sıcaklığa göre TCF değerlerinde meydana gelen değişimler.	188
4.9:	KNN-KCN esaslı seramiklerinin R_b, C_b ve f_{max} değerleri.	200

4.10: Kurşunsuz KNN-KCN esaslı ve kurşunlu sert PZT seramiklerin çeşitli yüksek güç karakteristikleri. 210
4.11: Farklı tasarım değişkenlerine göre elde edilen bazı modelleme sonuçları. 214

1. GİRİŞ

Ferroelektrik malzemeler, bulundukları ortamda meydana gelen değişimleri, malzemenin fiziksel özelliklerinde veya çevreyle etkileşiminde oluşan değişimlerden yola çıkarak algılayan ve buna uygun, kullanışlı bir tepki vererek çevrede değişim yaratabilen akıllı malzemeler ve sistemleri de içine alan bir çok uygulama alanında kullanılmaktadırlar [Newnham and Ruschau, 1991], [Shrout and Swartz, 1992]. Ferroelektrik malzemeler, üzerlerine mekanik bir gerilim uygulanınca bir potansiyel farkın oluşmasını ya da uygulanan elektrik alanla birlikte malzemede sıkışma yahut genleşmenin meydana gelmesini sağlayan piezoelektrik etki adı verilen bir davranış sergileyebilmektedirler [Chang et al., 2000]. Eyleyici, algılayıcı ve dönüştürücü gibi uygulamalarda kullanılabilen bu tür akıllı malzemeler, modern toplumlar için çok önem arz eden bilişim, iletişim, endüstriyel otomasyon, tıp gibi alanlardaki gelişme ve ilerlemeler için oldukça önem arz etmektedirler. Günümüzde kurşun içeren piezoseramikler, özellikle kurşun zirkonat-kurşun titanat (PZT) esaslı olanlar, gösterdikleri üstün piezoelektrik özelliklerden dolayı askeri ve sivil uygulamalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Doğa ve insan sağlığı üzerinde kalıcı zararlı etkiler bırakan kurşunun (ve kurşun esaslı malzemelerin) kullanımı çıkarılan yasalarla sınırlandırılmaya çalışılmaktadır. Bu yüzden, son yıllarda piezoseramikler konusundaki çalışmalar, kurşun içermediği için çevre dostu kabul edilen ve göreceli olarak yüksek elektrik ve elektromekanik özellikler gösteren perovskit yapısına sahip malzemeler üzerine yoğunlaştırılmıştır [Li et al., 2013b]. PZT esaslı olanlar hala önemini sürdürmesine rağmen kurşun içermeyen piezoseramik araştırmaları artık meyvelerini vermeye başlamışlardır. Öyle ki, artık üretilen kurşunsuz piezoseramikler yüksek güç ultrasonik cihazlar gibi uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [Rödel et al., 2015]. Langevin tipi dönüştürücülerden müteşekkil yüksek güç cihazlar, yüksek ultrasonik titreşimlere gereksinim duyulan ultrasonik kesme, temizleme, karıştırma gibi alanlarda sıkça kullanılan 20 ila 100 kHz arası frekanslarda çalışan tipik uygulamalardandır. Adı geçen cihazlar, halihazırda PZT başta olmak üzere kurşun esaslı seramikler kullanılarak zaten yapılmaktadır. Bu bağlamda, PZT'ye alternatif doğa dostu kurşunsuz piezoseramiklerin geliştirilmesi ve bunların endüstriyel yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kullanılabilirliğinin incelenmesi araştırılmaya değer bir çalışma olacaktır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı, İçeriği ve Özgün Değeri

Bu doktora çalışmasındaki temel amaç kurşun ihtiva etmediği için çevre dostu kabul edilen $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) esaslı ferroelektrik seramiklerinin elektrik ve elektromekanik özelliklerini katkılandırma ile geliştirmek ve endüstriyel yüksek güç ultrasonik uygulamalar için kullanılabilirliğini sonlu elemanlar yöntemini kullanarak araştırmak ve bu cihazların prototipini üretmektir. Yüksek güç uygulamalar (veya enerji yoğun uygulamalar) denilince akla ilk gelenler ultrasonik kesiciler, ultrasonik karıştırıcılar (homogenizer), ultrasonik kaynaklayıcılar, ultrasonik deliciler, ultrasonik temizleyiciler vesairedir. Adı geçen cihazlar halihazırda kurşun esaslı olan ve dünyada sivil amaçlı kullanımları gittikçe sıkı kurallara bağlanan başta PZT olmak üzere kurşun esaslı seramikler kullanılarak zaten yapılmaktadır. PZT seramiğinin çok önemli olmasının nedeni ise devam eden yoğun araştırmalara rağmen kurşunsuz piezoseramiklerin özelliklerinin halen kurşun ihtiva edenlerden çok daha düşük olmasıdır. Ancak, kurşun ihtiva eden piezoseramiklerde özellikle gerek sinterlenme sırasında yüksek kurşun buhar basıncından dolayı gerekse atık cihazlarda kullanılan piezoseramiklerdeki geri dönüşümü çok zor olan kurşunun doğaya karşıma riskinden dolayı, insan sağlığına ve çevreye verilen zararlar ağırdır. Bu nedenle kurşunsuz piezoseramikler yoğun olarak çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda faz ayrımına uğradığı için üstten sınırlı dar bir sinterleme sıcaklık penceresine sahip olması, kurşunsuz çevre dostu KNN piezoseramiklerinin ticarileşmesi önündeki en büyük iki engelden bir tanesidir. Diğeri ise elektrik ve elektromekanik özelliklerinin PZT'ye nazaran henüz yeterince iyi olmamasıdır. KNN esaslı piezoseramiklerin sinterlenme mekanizmalarını detaylı ve sistematik çalışmak bu araştırmanın motivasyonlarından bir tanesi olacaktır.

KNN piezoseramiklerin sinterlenebilirliğine, sıvı faz sinterlemesi yapmak için ilave edilen $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN)'nin yanı sıra ZnO, Yb_2O_3, Sb_2O_5 ve/veya SnO_2 katkılarının etkisini detaylı olarak çalışılması ve sinterlenme kinetiğinin modellemesi amaçlanmaktadır. Seçilen her bir kompozisyon için optimum yoğunlaşma şartları bulunacaktır. Yapılacak olan detaylı sinterleme çalışması kritiktir çünkü KNN normal şartlarda yüksek yoğunlukta sinterlenmesi zor bir malzemedir, dahası sinterleme sıcaklıklarında 10°C'lik küçük bir fark bile mikroyapı ve özelliklerde önemli değişikliklere neden olmaktadır.

Yukarıda adı sayılan katkılar seramiğin sinterlenme davranışının yanı sıra elektrik ve elektromekanik özelliklerini de şekillendirmektedirler. Literatürde var olan araştırmalarda genellikle KNN seramiklerinin pek çok piezoelektrik uygulama için uygun olabileceği somut veriler ışığında sistematik olarak irdelenmeden iddia edilmiştir. Bunun nedenlerinden bir tanesi malzeme davranışlarını simüle (benzetim) etmek için malzeme özelliklerinin tamamının bilinmiyor olmasıdır. Biliniyor olsa bile takip edilen seramik sürecine göre farklı mikroyapılar oluşmakta bunun sonucu olarak seramiğin özellikleri geniş bir aralıkta dağılım göstermektedir. Yapılan bu araştırma ile benzer seramik süreçlerine tabi olmuş katkılanmış KNN seramiklerinin elektrik ve elektromekanik özellikleri IEEE standardında tarif edildiği gibi tam olarak ortaya konacaktır. Standart numune geometrilerinden elektrik ve elektromekanik katsayıları (dielektrik geçirgenlik, mekanik ve elektriksel kayıplar, piezoelektrik ve elastik katsayılar vb.) ölçülecektir. Bu şekilde malzeme özellikleri aynı mikroyapı üzerinden belirleneceği için bütün özellikler birbirleri ile uyumlu ve güvenilir olacaktır. Katkılama ve sinterleme çalışmaları sonucu özellikle 115 pC/N'dan daha yüksek piezoelektrik katsayıya ulaşmayı ve mekanik kalite faktörünü 400 değerinin üzerinde tutmayı planlamaktayız. Bu rakamlar gerçekçidir ve ulaşılabilirdir.

Bu çalışmada KNN esaslı piezoseramiklerin ultrasonik dönüştürücü olarak yüksek güç uygulamalarına uygunluğunun sonlu elemanlar analiz yöntemi kullanılarak araştırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, yüksek güç ultrasonik uygulamalara (ultrasonik temizleyici, kesici, karıştırıcı) yönelik olarak 20 ila 100 kHz arasındaki bir frekansta çalışacak, cıvata ile kenetlenmiş Langevin tipi (sandviç) dönüştürücülerin (Bolt-clamped Langevin Type Tranducers) sonlu elemanlar analiz yazılımı ile modellenmesi ve üretilmesi amaçlanmaktadır. Yukarıda bahsedilen çalışmalardan elde edilecek elektrik ve elektromekanik malzeme özellikleri ATILA® sonlu elemanlar programına girdi olarak kullanılacaktır. Malzeme özellikleri aynı seramik süreçlerinden geçmiş piezoseramiklerden elde edileceği için sonlu elemanlar ile modelleme daha anlamlı hale gelecektir. Hedeflenen frekansta çalışacak cihazlarda kullanılacak seramik, metal ve polimer malzeme ve geometrileri sonlu elemanlar yazılımı ile deney yapmadan belirlenecektir. Böylece hem zaman hem de harcanılacak emekten önemli ölçüde tasarruf edilecektir. Metal ön ve arka kütle arasına cıvata ile sıkıştırılan iki (veya daha fazla) piezoseramik halkadan oluşan Langevin tipi dönüştürücülerin seramikleri kendi sentezleyeceğimiz kurşunsuz KNN

esaslı kompozisyonlar kullanılarak üretilecektir. Spesifik bir frekansta çalışacak olan cihazın, 2 ve/veya 3 boyutlu tasarımı, malzeme seçimi ve tahsisi, sınır koşulları, ağ yapısı tahsisi (meshing) ve benzetim koşulları ile empedans, rezonans modları, mekanik gerilme ve deplasman gibi armonik analizleri vb. işlemler ATILA-GiD ara yüzü kullanılarak yapılacaktır. Böylece piezoseramik halkalar ile ön-arka metal kütleler ve mekanik dalga yükseltici akustik uçların (acoustic horn) nihai boyutları ve geometrileri optimize edilecektir. En son aşamada ise uygun şekilde üretilip işlenen malzemeler bir araya getirilerek üretimi yapılacak olan prototip yüksek güç cihazın benzetim sonuçları ile karşılaştırması yapılacaktır.

Bunun yanında cihazın çalışması sırasında meydana gelecek içsel ısınmalar nedeniyle elektriksel ve elektromekanik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri ölçülecektir. Böylece cihazın güvenli çalışma sıcaklık aralığı da belirlenecektir.

Bununla birlikte yapılacak olan elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri ile katkılar nedeniyle malzemede oluşan kusurlar analiz edilemeye çalışılacaktır.

Yüksek piezoelektrik katsayı, mekanik kalite faktörü ve eşleşme faktörüne sahip KNN esaslı piezoseramiklerinden endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek ultrasonik kesici, ultrasonik karıştırıcı ve ultrasonik temizleyici gibi enerji yoğun cihazların yapılabilirliği araştırmaya değer bir çalışma olacaktır. Gelecekte kurşunlu piezoseramikleri hayatımızın bir parçası olmaktan çıkaracak bir çalışma olması ve kurşun içermeyen piezoseramiklerin ultrasonik uygulamalarda kullanıma sokulması veya kullanılabilme potansiyelinin araştırılması bu çalışanın özgün taraflarından bir tanesidir. Bu çalışmada elde edilecek bilgi birikimi ve tecrübe ile gerek sivil amaçlar gerekse de askeri amaçlar gibi kritik uygulamalarda kullanılabilecek cihazları tasarlama kabiliyeti de kazanılacaktır.

Bu çalışmalar sonucunda KNN piezoseramiklerinin hangi ultrasonik uygulamalar için elverişli olduğu, değil ise eksik taraflarının neler olduğu ve ilgili piezoseramiklerin açmazları veya minimum sağlanması gereken piezoelektrik özellikleri sistematik olarak ortaya konacaktır. Piezoelektrik özelliklerin hangi seviyelere kadar tolere edilebildiği araştırılacaktır. Bu çalışmanın çıktılarının çevre dostu elektroseramik araştırmalarına yön verme potansiyeli yüksektir. Kurşun ihtiva etmeyen çevre dostu KNN piezoelektrik seramiklerin elektrik ve elektromekanik özelliklerini geliştirmeyi ve potansiyel endüstriyel kullanım alanlarının araştırılmasının (cihaz modellemesi ve prototip üretimi) hedeflenmiş olması bu

çalışmanın özgün değeridir. Elde edilecek bilgiler benzer çalışmalar yapmak isteyen başka araştırıcılara, uyumlu tam malzeme özelliklerine ulaşma imkanı sunacaktır. Çalışmanın hedeflerinden bir tanesi de KNN üzerine gerek teorik gerekse de deneysel çalışan araştırıcılara önemli ve güvenilir bir bilgi kaynağı sunmaktır. Bu bakımdan, başka araştırmaları tetikleme imkanı da vardır.

Bu çalışmanın var olan benzerlerinden farkı (literatürde dolduracağı boşluk) ise aşağıda özetlenmiştir:

- KCN ilavesinin yanı sıra ZnO, Yb_2O_3, Sb_2O_5 ve/veya SnO_2 katkılarıyla KNN piezoseramiklerin elektrik ve elektromekanik özelliklerin IEEE standardında tarif edildiği gibi ölçülmesi ve matrisin ortaya çıkarılması,
- KNN piezoseramiklerin sinterleme kinetiğinin çalışılması ve sinterleme üzerine katkılandırmanın etkilerinin irdelenmesi,
- Sonlu elemanlar analiz yöntemiyle Langevin tipi dönüştürücülerin tasarlanması ve kendi sentezleyeceğimiz KNN esaslı tozlardan üreteceğimiz çok kristalli seramikleri kullanarak yüksek ultrasonik cihazların prototipinin üretilmesi,
- Üretilen KNN seramiklerinin sıcaklığa bağlı kompleks elektriksel davranışlarının belirlenmesi,
- Üretilen KNN seramiklerinin dolayısıyla cihazın güvenli çalışma sıcaklık aralığının belirlenmesi,
- Özellikle sisteme sert karakter kazandıran Cu^{2+} iyonlarını nedeniyle KNN esaslı piezoseramiklerinde oluşan kusurların analiz edilmesidir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Elektroseramikler

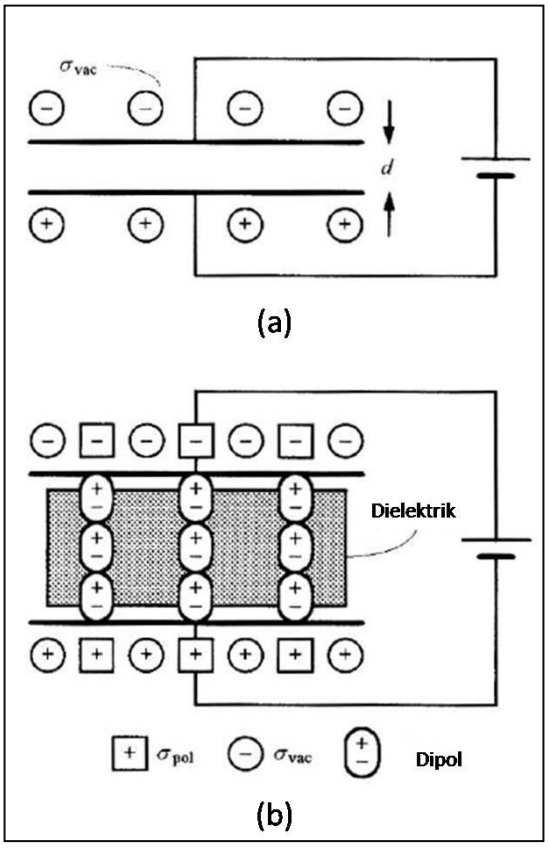
Seramik, insanoğlunun yüzyıllar önce toprak, su ve ateşi bir araya getirmesiyle oluşmuş ve zaman içerisinde gelişerek günümüze ulaşmış bir bilim ve sanat dalıdır. Terim olarak seramik; pişmiş kil, toprak anlamına gelen Yunanca "keramos" kelimesinden türemiştir. Seramikler, basit bir ifadeyle "çömlekçilik" olarak yorumlanmış olsa da binlerce yıllık bilgi ve birikim neticesinde türemiş olduğu kelimenin sözlük anlamının çok ötesine geçmiş, günümüzde çok geniş bir malzeme çeşidini kapsayan bir olgu haline gelmiştir. Seramikler, özellikle 1940-50'li yıllardaki endüstriyel gelişmeler neticesinde "geleneksel" ve "ileri" seramikler olarak iki ana gruba ayrılmıştır. Geleneksel seramikler ilk medeniyetlerden beri var olan ve günümüzde seramik endüstrisinin bel kemiği olan özellikle kil bazlı ürünler, refrakterler, çimento, beton ve camlar olarak örneklenebilir. Elli yılı aşkın süredir teknik ve mühendislik gelişmeler nedeniyle üstün ısıl, mekanik, elektriksel, optik veya kimyasal özellikler sergileyen ileri (fonksiyonel) seramikler ortaya çıkmış ve bunlar endüstride elektrik-elektronik, manyetik, optik uygulamalarda ciddi olarak kullanılır hale gelmiştir [Kingery et al., 1976], [Rahaman, 2003], [Moulson and Herbert, 2003]. Elektroseramikler ilk etapta, sahip oldukları yüksek elektrik dirençleri ve uç hava koşullarında bile sergiledikleri üstün stabilite nedeniyle elektrik dağıtım ağlarında elektrik yalıtımı için kullanılmıştır**.** Daha sonraları, mikrodalga elamanları, yüksek sıcaklık ısıtma elemanları, detektörler, kapasitörler gibi çeşitli elektriksel uygulama alanlarında kullanılmıştır. 1940'ların sonlarında ise yüksek dielektrik sabite (ε~2000—10000) sahip olan baryum titanat ($BaTiO_3$) esaslı seramiklerin keşfi ile ferroelektrik davranış ilk defa gözlemlenmiştir [Moulson and Herbert, 2003].

2.2. Dielektrik Özellikler

Bütün malzemeler elektriksel olarak yüklü parçacıklar içerir. İletken ve yalıtkan arasındaki fark esasen yüklerin malzeme içerisindeki bağıl hareketliliği ile ilişkilidir. Dielektrik ve yalıtkanlar yüksek elektriksel dirence sahip olduklarından

çoğunlukla terim olarak birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Genel olarak dielektrikler elektriksel olarak yalıtkan olmakla birlikte aynı zamanda yüksek dielektrik sabite (ε_r) de sahiptirler. ε_r önemli bir özellik olup elektrik alana maruz kalan malzemenin yükleri depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bunun yanında mükemmel bir dielektrik yoktur çünkü dielektriklerdeki enerjinin bir kısmı dielektrik kayıp (tanδ) nedeniyle ısı olarak zayi olmaktadır [Carter and Norton, 2007].

Şekil 2.1.a'da A alana sahip iki metal plaka arasında d mesafesi kadar vakum olan durum gösterilmiştir. Bu metal yüzeyler basit bir elektrik akımına bağlandığında devredeki elektrik akımın hızla yükselip sıfıra düştüğü geçici bir durum oluşacaktır [Barsoum, 2002]. Eğer Şekil 2.1.b'deki gibi kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik (katı, sıvı veya gaz) yerleştirilirse (ve daha önceden bahsedildiği gibi basit bir elektrik akımına bağlanırsa), akım dış devreden geçer böylece kapasitörün plakalarında yük depolanır. Eşitlik 2.1 ε_r ile dielektrik bir malzemenin kapasitansı (C) arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.1: a) Paralel plakalar arasında vakum olan kapasitör, b) Dielektrik bir malzeme olan kapasitör voltaj kaynağına bağlanmıştır.

$$\varepsilon_r = (C \cdot d)/(\varepsilon_0 \cdot A) = {}^{\varepsilon}/_{\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

ε_0: Vakumun geçirgenliği ($8.85x10^{-12}$ F/m), A: Plaka alanı (m^2), ε: Dielektrik malzemenin geçirgenliği (F/m), d: Plakalar arası mesafe (m). ε her zaman ε_0'dan daha büyük değere sahiptir. ε_r direkt olarak polarizasyon (kutuplanma) ile ilişkili olup Eşitlik 2.2'deki gibi ifade edilmektedir [Newnham, 2005].

$$P = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \mathrm{E} = \chi_{die}\varepsilon_0 \mathrm{E} \quad (2.2)$$

P: Polarizasyon (kutuplanma) (C/m^2), E: elektrik alan (V/m), χ_{die}, dielekrik duygunluk (suseptibility) olarak tanımlanmakta olup dielektrik malzemenin ne kadar kolay kutuplanabileceğin bir ölçüsüdür ve bu değer ne kadar büyük ise dielektrik malzemede o kadar büyük miktarda yük depolanabilir [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005], [Barsoum, 2002]. Dielektrik malzemeler için genelde ε_r belli bir kritik elektrik alana kadar elektrik alan şiddetinden bağımsız olmasına rağmen kritik değer aşıldığında malzemedeki taşıyıcılar devreye girmektedir. Havanın $\varepsilon_r \approx 1$, birçok seramiğin $\varepsilon_r \approx$ 2-10'dur. İyonik bağa sahip Al_2O_3 ve NaCl gibi malzemelerde $\varepsilon_r \approx$ 6-10 arasında değişmektedir. Su ($\varepsilon_r \approx 80$) ve $BaTiO_3$ ($\varepsilon_r \approx 1000$) yüksek ε_r değerine sahip malzemelere örnektir. Bunlar yönlenmiş dipol veya ferroelektrik faz dönüşümüne sahip bazı polarizasyon mekanizmalarına sahiptir [Newnham, 2005].

2.3. Kutuplanma Mekanizmaları

Dielektrik malzemeler elektrik alana maruz kaldıklarında hiçbir yük transferi olmaksızın elektriksel dipollerinin oluşumu gerçekleşir ve bunların hareketleri sayesinde yükler yeniden düzenlenir. Negatif ve pozitif yüklerin birbirlerinden belirli bir mesafe ile ayrılması ile dipol moment adı verilen belirli bir şiddet ve doğrultuya sahip bir vektör oluşumu meydana gelir. Bir dielektrik malzeme elektrik alana maruz kalırsa indüklenmiş ve kalıcı dipoller hizalandığı için malzeme kutuplanmış hale gelir. Polarizasyon miktarı ise birim hacimdeki dipol momentlerin sayısı ile yakından ilişkilidir.

Bir dielektrik malzemede dört olası polarizasyon mekanizması mevcuttur. Bunlar, elektronik, iyonik, dipolar (moleküler veya yönlenmiş) ve uzay (ara yüz)

yükleridir. Bu mekanizmalar şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005].

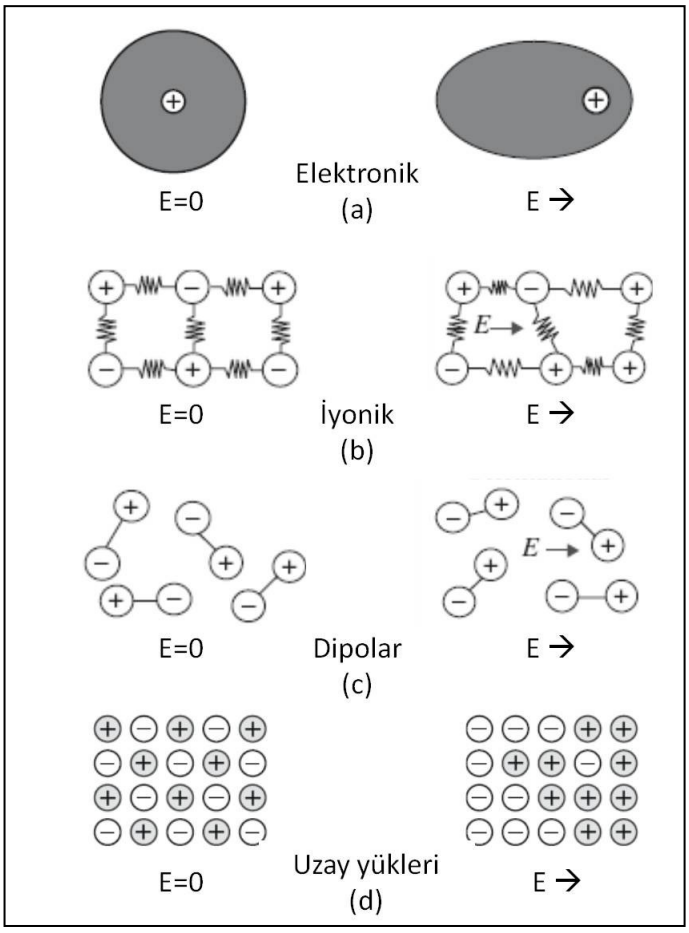
Elektronik; bir atom elektrik alana maruz kaldığında elektron bulutunda bir yer değişimi meydana gelir. Elektronlar çekirdeğin pozitif ucu civarında yoğunlaşacaktır. Diğer bir deyişle pozitif ve negatif yük merkezleri bir birlerinden uzaklaşacaktır. Böylece atom geçici olarak indüklenmiş bir dipol gibi davranacaktır. Bu etki bütün maddeler atomlardan meydana geldiği için her malzemede oluşur ancak dipoller arasındaki mesafe çok az olduğundan yer değişimi de çok az olur (bu tür yer değişimi genelde ~ 1Å kadardır). Elektronik polarizasyon özellikle kovalent bağlı veya elmas, silikon gibi hiç kalıcı dipol içermeyen malzemelerde oluşabilen bir kutuplanma mekanizmasıdır (bkz. Şekil 2.2.a)

İyonik*;* kutuplanma mekanizması genelde Al_2O_3, NaCl gibi iyonik bağa sahip seramikler elektrik alana maruz kaldığında oluşur. İyonik bağlar elastik olarak deforme olabildiği için elektrik alanın yönüne bağlı olarak, anyon ve katyonlar birbirlerine yakınlaşıp bir araya gelir ya da birbirinden uzaklaşıp ayrılırlar. Geçici olarak indüklenmiş bu dipoller polarizasyona neden olup hatta malzemenin tüm boyutlarını bile değiştirebilirler. Bu tür dipol momentlerin yer değişimi genellikle 10-100 Å arasında değişmektedir (bkz. Şekil 2.2.b).

Dipolar; kutuplanma mekanizması genelde organik esaslı maddelerde yaygın olarak görülmekte olup mevcut moleküler dipollerin elektrik alanda dönmesi ile kutuplanma oluşur. Kurşun zirkonat-kurşun titanat ($Pb(Zr,Ti)O_3$), $BaTiO_3$ gibi bazı ferroelektrik seramiklerde mevcuttur. $BaTiO_3$'ün kristal yapısındaki Ti^{4+} iyonu elektrik alan nedeniyle olması gereken simetrik pozisyonundan (oktahedradalin merkezinden) hareket etmesi kutuplanmanın elektrik alan ile yönlenmesine neden olur (bkz. Şekil 2.2.c).

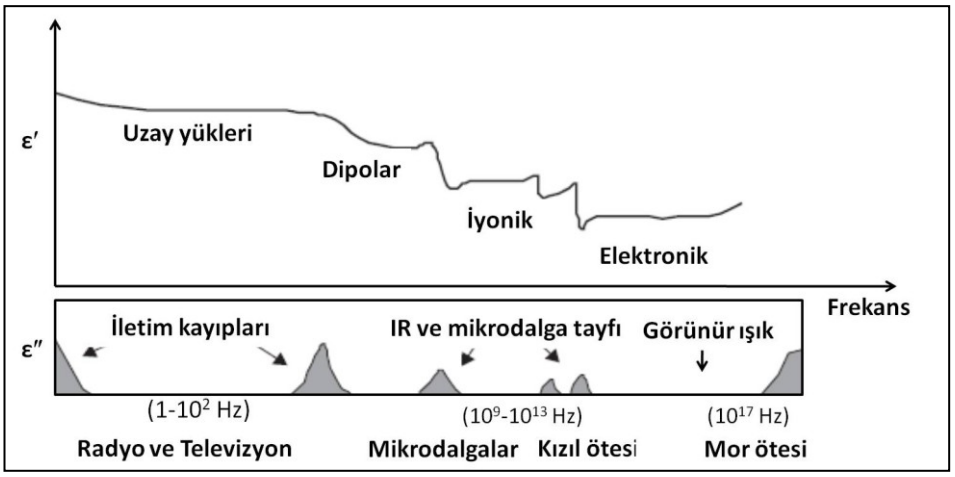
Uzay yükleri; safsızlıkların varlığı nedeniyle tane ya da faz sınırı, serbest yüzeyler gibi ara yüzeyler arasında oluşan yükler ile ilişkilidir (Şekil bkz. 2.2.d) [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005].

Bir malzeme içerisindeki toplam polarizasyon bütün bu mekanizmaların katkılarının toplamına eşittir. Dielektrik bir malzeme AC elektrik alana maruz kaldığında dipoller elektrik alana göre hizalanmaya çalışır. Bu işlem tüm kutuplanma mekanizmaları için geçerli olmakla birlikte her biri için belli birer zaman gerektirmektedir. Gevşeme (relaxation) frekansı nedeniyle mevcut dipoller uygulanan elektrik alandan dolayı zamanla yeniden yönleneceklerdir.



Şekil 2.2: Kutuplanma mekanizmaları.

Gevşeme frekansında enerji ısı olarak kaybolduğundan dielektrik malzemede de elektriksel kayıplar meydana gelmektedir. Harici (external) elektrik alan kutuplanma mekanizmasının gevşeme frekansıyla aynı anda ortaya çıktığı zaman dielektrik kayıp maksimum seviyeye ulaşmaktadır. ε_r frekansa bağlı olarak ölçüldüğünde tüm kutuplanma mekanizmaları birbirlerinden ayrıt edilebilir. Her kutuplanma mekanizmasının ayırt edilebildiği karakteristik frekanslar söz konusudur. Oldukça küçük kütleye sahip elektronlar Şekil 2.3'deki gibi çok yüksek frekanslara kadar bile elektrik alana tepki verebilirler. İyonlar elektronlara kıyasla kat be kat daha ağır oldukları için elektrik alana kızıl ötesi aralığa tepki verebilirler. Moleküller ise şiddetli biçimde birbirlerinin hareketlerini engellemektedirler. Uzay yükleri ise genel olarak kHz ya da daha düşük mertebeye sahip frekanslarda etkindirler. Şekil 2.3'de bu dört tip polarizasyon mekanizmasını da sergileyen bir dielektrik malzemenin tipik frekans spektrumu gösterilmiştir. ε_r gerçek (ε') ve sanal kısmı (ε'') olan karmaşık sayılarla ifade edilebilmektedir [Newnham, 2005].



Şekil 2.3: Kompleks bir katının içerdiği birkaç kutuplanma mekanizması.

2.4. Piezoelektrik Özellikler

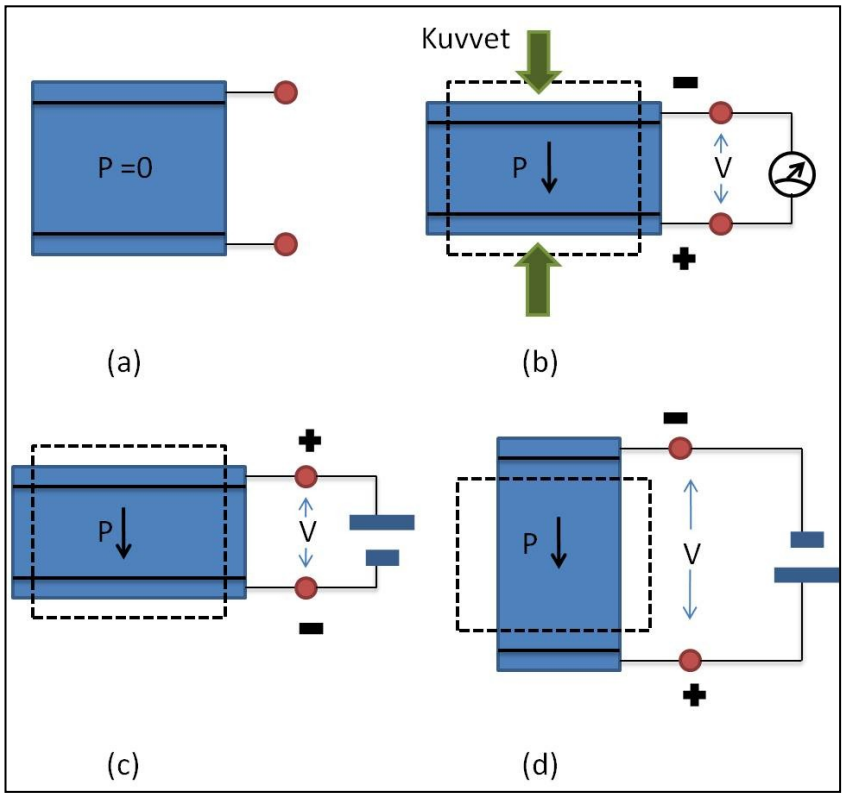
Elektrik alana maruz kalan tüm malzemelerde az da olsa şekil değişimi ortaya çıkmaktadır. Oluşan gerinme elektrik alanın karesi ile orantılıysa buna elektrostriktif etki adı verilir (bkz Eşitlik 2.3). Tersinir olmayan bu etki bütün malzemelerde meydana gelir ancak birçok malzemede ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

$$x = Q\varepsilon^2 E^2 \tag{2.3}$$

x: gerinme, Q: elekrtositriktif sabiti. Diğer yandan simetri merkezi olmayan bir malzeme mekanik bir gerilime maruz kaldığında ters doğrultuda polarizasyon meydana gelip potansiyel bir fark oluşur. Böylece uygulanan elektrik alanla birlikte (elektrik alanın yönüne bağlı olarak) malzemede sıkışma veya genleşmenin meydana gelmesi durumuna piezoelektrik etki adı verilir. Geri çevrilebilir özelliğe sahip piezoelektrik etki, sıkışma veya mekanik kuvvete anlamına gelen Yunanca kökenli bir kelime olan "piezo" sözcüğünden türemiştir [Moulson and Herbert, 2003], [Kao, 2004].

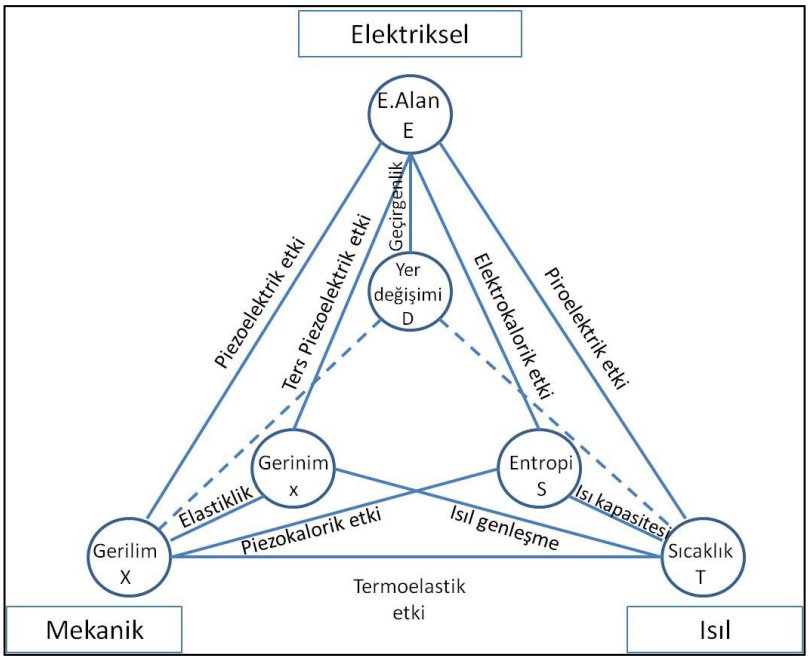
Şekil 2.4.a piezoelektrik malzemedeki kutuplanmamış durumu göstermektedir. Uygulanan elektriksel gerilim, kutuplanmamış numunede polarizasyonu tetikler. Kutuplamış malzemeye uygulanan basma (sıkıştırma) veya çekme (germe) kuvvetleri nedeniyle dipol momentlerdeki değişimler numune yüzeylerinde yük oluşumu meydana getirir böylece elektriksel bir potansiyel farkı ortaya çıkar ve elektrotlar arasında akım geçişi gözlenir (bkz. Şekil 2.4.b). Buna düz piezoelektrik

etki adı verilir [Buchanan, 1991]. Ters piezoelektrik etki adı verilen durumda ise piezoelektrik malzemeye uygulanan elektriksel alanın kristal kafesin boyutlarında dolayısıyla tüm hacimde bir değişime neden olmasıyla malzemede şekil değişimi oluşmaktadır. Uygulanan elektrik alanın yönü malzemenin polarizasyonu ile aynı olduğunda kısalma (bkz. Şekil 2.4. c), zıt doğrultuda olduğunda ise malzemede uzama meydana gelir (bkz. Şekil 2.4.d). Malzemeye AC akım uygulandığında ise akım kesilene kadar malzeme uzayıp kısalacaktır [Buchanan, 1991], [Askeland and Phule, 2006]. Kesik çizgi ile gösterilen malzemenin orijinal boyutlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.4: a) Kutuplanmamış malzeme, b) Düz piezoelektrik etki, c) Ters piezoelektrik etki ile oluşan kısalma, d) Ters piezoelektrik etki ile oluşan uzama.

Piezoelektrik kavramını daha iyi anlamak için elektriksel, mekanik ve ısıl özelliklerin termodinamik olarak tersinir ilişkilerini gösteren Şekil 2.5'deki Heckmann diyagramına göz atmak gerekir. Daireleri birbirine bağlayan çizgiler değişkenlerin birinde oluşan bir değişikliğin diğeri üzerinde neden olduğu değişimi ifade eder. Elektriksel ve elastik değişkenler arasındaki ilişkiler piezoelektrik etkileri ifade etmektedir.



Şekil 2.5: Simetri merkezi olmayan kristallerdeki mekanik, elektriksel ve ısıl özellikler arasındaki ilişkiler (Heckmann diyagramı).

Elektrik alan, E [V/m] ve dielektrik yer değişimi, D [m] arasındaki ilişki dielektrik geçirgenliktir, ε ve Eşitlik 2.4'deki gibi ifade edilir. Düz etki diye tanımlanan olgu ise (bkz. Eşitlik 2.5) piezoelektrik yük katsayı, d [C/N] ve mekanik gerilim, X [N/m^2] arasındaki ilişkiden uygulanan gerilime karşı oluşan polarizasyonu P [C/m^2], ifade etmektedir [Kao, 2004].

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} X_{jk} \tag{2.4}$$

$$P_j = d_{ijk} X_{jk} \tag{2.5}$$

Eşitlik 2.6 ve 2.7'de ifade edilmiş olan, mekanik gerilim ve gerinme arasındaki ilişki, elastiklik katsayılar katılık (stiffness) s [m^2/N], veya esneklik (compliance) c [N/ m^2], olarak ifade edilir. Üst indis T mekanik stresin, üst indis E ise elektrik alanın sabit tutulduğu anlamına gelmektedir.

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E X_{kl} \tag{2.6}$$

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k \tag{2.7}$$

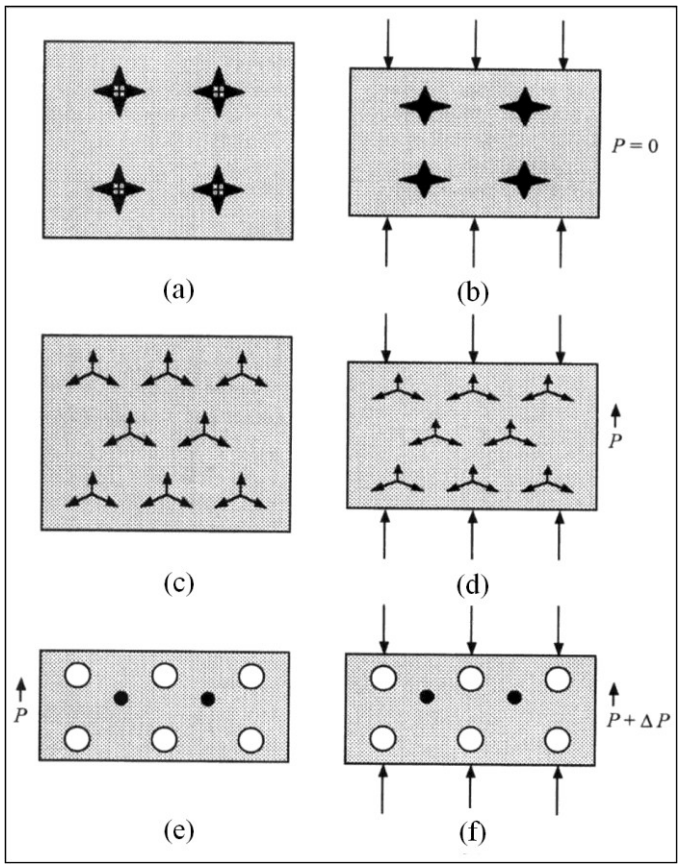
2.5. Ferroelektrik Özellikler

Uygun kristalografik simetriye sahip olan dielektriklerin bazıları kristal yapıları gereği, pozitif ve negatif yük merkezleri çakışmadığından dolayı herhangi bir dış elektriksel etki olmasa bile elektriksel dipol moment(ler)e sahiptirler. Ferroelektrik olarak adlandırılan bu tip malzemeler uygulanan elektrik alan ile çevrilebilir (yönlendirilebilir dipoller) bir kalıcı kutuplanmaya (spontaneous polarization) sahiptirler. Ferroelektrik özellik sadece seramik malzemelerde değil bazı polimerler (PVDF) ve inorganik malzemelerde (Rochelle tuzu) de karşımıza çıkabilir [Carter and Norton, 2007], [Barsoum, 2002], [Uchino, 2000]. Ferroelektrik davranışı anlayabilmek için esasen malzemelerin sahip olduğu kristal simetrileri çok iyi kavranmalıdır.

2.5.1. Kristal Simetrileri

Simetrinin fiziksel özellikler üzerindeki etkisini tanımlamada; malzeme simetrisi, dış kuvvet simetrisi veya yer değiştirme ile oluşan simetri göz önüne alınmıştır. Zira yer değişimi ve kuvvet terimleri sadece mekanik etkiler değil aynı zamanda elektrik, manyetik ve ısıl etkileri de içermektedir [Newnham, 2005]. Tek kristaller 32 nokta sınıfından birine sahiptirler. 32 kristal sınıfın (nokta grubu) onbiri simetri-merkezli olduğundan dolayı polar da değildirler (bkz. Şekil 2.6.a ve 2.6.b). Kalan yirmi biri ise simetri-merkezli değildir, bunların yirmisi bir veya daha çok polar eksene sahip piezoelektrik malzemelerdir. Bu gruptaki kristallerin yarısı polar kristaller olarak adlandırılırlar. Polar kristallerin pozitif ve negatif yük merkezleri çakışmaz (bkz. Şekil 2.6.c). Eğer kristal kalıcı bir dipole (diğer bir deyişle kendiliğinden kutuplanabilir bir özelliğe) sahipse ve dahası kutuplanmanın şiddeti sıcaklığa bağılıysa bunlar piroelektrik kristaller olarak tanımlanır. Ancak bunların az bir kısmı ferroelektrik özellik sergiler yani sahip oldukları kalıcı kutuplanma uygulanan bir elektrik alan ile çevrilebilir mahiyettedir. İşte bu yüzden diyebiliriz ki, bütün ferroelektrik kristaller piroelektrik, bütün piroelektrik kristaller piezoelektrik özellik sergiler ama tersi durum söz konusu değildir. Örneğin kuvars yalnızca piezoelektrik özellik sergilerken $BaTiO_3$'de her ikisi de mevcuttur. Ferroelektrik ve piezoelektrik kristallerin farkını anlamak için Şekil 2.6.c-e incelenmelidir. Üzerinde herhangi bir gerilim uygulanmamış piezoelektrik kristalde (bkz. Şekil 2.6.c) sadece

gerilim uygulandığında (Şekil 2.6.d) dipoller oluşur. Ferroelektrik bir kristal de ise (bkz Şekil 2.6.e) üzerinde gerilim olmasa bile dipoller, dolayısıyla net bir kendiliğinden polarizasyon mevcuttur. Uygulanan gerilimle sonucu yalnızca polarizasyonun şiddeti değişir (bkz Şekil 2.6.f) [Barsoum, 2002].

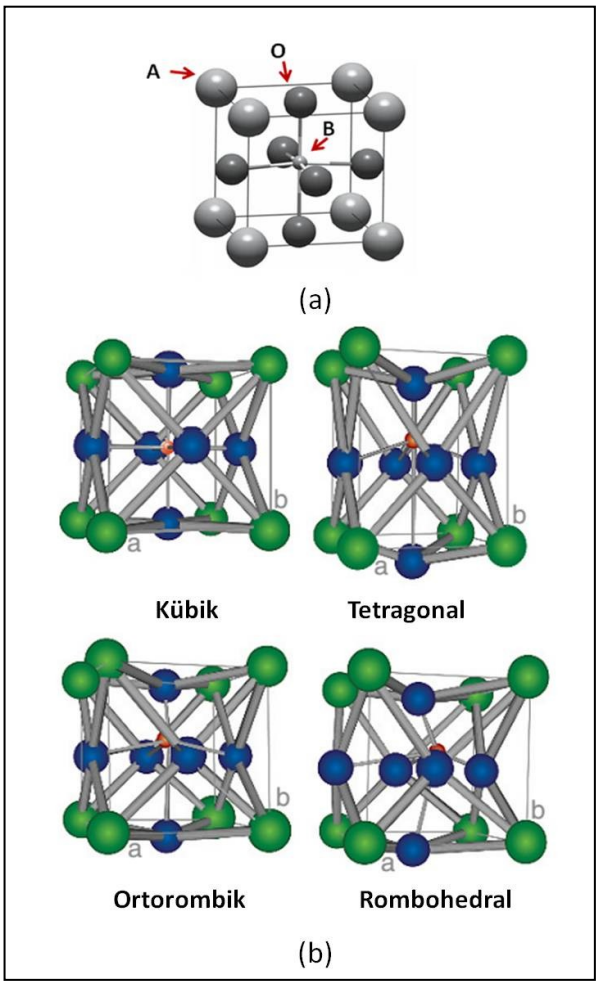


Şekil 2.6: a) Simetri-merkezli kristal, b) Üzerine gerilim uygulanmış simetri merkezli kristal, c) Simetri-merkezli olmayan kristal (piezoelektrik), d) Üzerine gerilim uygulandığında net bir polarizasyon meydana gelen kristal, e) Polar kristal (ferroelektrik), f) Üzerine gerilim uygulanmış ferroelektrik polar bir kristal.

2.5.2. Kendiliğinden Kutuplanmanın Orijini

Kristal kimyası açısından bakıldığında kendiliğinden kutuplanma simetri-merkezli olmayan tek kristalli ya da çok kristalli malzemelerde oluşur çünkü simetri merkezi olmayan yapılarda negatif ve pozitif yüklerin kütle merkezleri bir biriyle çakışmazlar. Esasen kendiliğinden kutuplanma ve dolayısıyla ferroelektrik özellik belli bir sıcaklık altında iyonların bir birlerine göreceli olarak yer değiştirmesi sonucu oluşan dipol momentler ile ilintilidir. Bir vektör olan polarizasyon ise dipol moment yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır. Çoğu ferroelektrik malzeme ABO_3

genel formülüne sahip olan perovskit yapı olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 2.7.a) [Carter and Norton, 2007], [Trolier-McKinstry, 2008]. Yüksek simetriye sahip polar olmayan m3m perovskit yapının A konumundaki büyük iyonik çapa sahip katyon (Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Bi^{3+}, Na^{+} vb.) 12 adet O^{2-} anyonu tarafından kuşatılmış olup 6 koordinasyon sayısına sahip B konumundaki küçük iyonik çaplı katyon (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} vb.) ise oksijen oktaherdalinin merkezindedir.



Şekil 2.7: a) Perovskit kristal yapısı, b) Oktahedronun merkezinde birkaç katyon yerleşebilen basit kübik yapı ile perovskit birim hücrelerin çarpılması (distorsion) ile oluşan tetragonal, ortorombik ve rombohedral yapılar.

Perovskit kristal yapı kompozisyondaki değişimlere ve çarpılmalara (elastik gerinme) muazzam biçimde bağımlıdır. Perovskit yapıya sahip birçok bileşik sıcaklığın düşmesiyle beraber iki tip faz geçişinden bir tanesini sergilerler. Oksijen oktahedralarının müşterek hareketi neticesinde oluşan tiltlerin bağlaşması (coupling) veya oksijen oktahedral iskeletinin dönmesi ile tilt (eğilme) geçişi diye bilinen daha

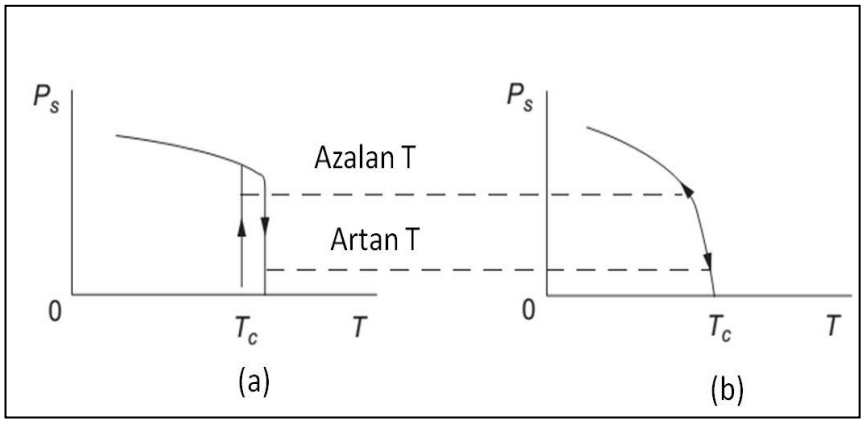
yaygın olan faz geçişi meydana gelir. Eğilme geçişi piezoelektrik sabitler üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. Yer değiştirme (displacive) geçişi olarak bilinen diğer faz geçişi ise bir veya birden fazla katyonun kafesteki yüksek simetrili pozisyonlarından ayrılması neticesinde oluşmaktadır. Yer değiştirme geçişi malzemeye tipik ferroelektrik özellik kazandırmaktadır. Prototip perovskit yapı kendiliğinden kutuplanma ve ferroelektrik özelliği tetikleyen faz dönüşümleri vasıtasıyla çarpılabilir. Şekil 2.7.b'de daha iyi anlaşılması için iyonik yer değiştirmeleri abartılmış kübik perovskit birim hücrenin çarpılması (distorsion) ile oluşan yaygın yapılar gösterilmiştir [Trolier-McKinstry, 2008]. Her durumda da birim hücrelerdeki negatif ve pozitif yük merkezlerinin artık çakışmadığı dolayısıyla kalıcı kutuplanmanın ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Polarizasyon eksenleri tetragonal (4mm), ortorombik (mm2) ve rombohedral (3m) yapılar için sırasıyla birim hücre kenarına, yüzey köşegenine ve hacim köşegenine paraleldir. Ayrıca kalıcı polarizasyonun oryantasyon sayısı simetriye bağlıdır. Örneğin oda sıcaklığında ABO_3 tetragonal perovskit yapının B konumunda yer alan katyonun [001] yönünde hareket etmesiyle komşusu olan 6 adet oksijenlerden birine doğru hareket eder. Bu tetragonal yapıda 6 muhtemel polarizasyon yönün olduğu anlamına gelir. Diğer yandan B konumu atomu rombohedral yapında <111> yönünde komşu üç oksijene doğru hareket ederek 8 ve ortorombik yapında <101> yönünde iki komşu oksijene doğru hareket ederek 12 adet muhtemel kalıcı polarizasyon oryantasyonu oluşmasına neden olur. Faz geçişleri sırasında malzeme kalıcı polarizasyon yönüne paralel olarak uzarken yanal (lateral) olarak çeker [Carter and Norton, 2007], [Kao, 2004], [Trolier-McKinstry, 2008], [Akdoğan and Safari, 2008].

Belli bir kritik sıcaklığın altında (Curie sıcaklığı, T_c) kübik perovskit yapı çarpılarak daha az simetrik polar bir yapıya dönüşür. Böylece A ve B konumu iyonların hareket etmesiyle (genelde < 1 Å) negatif ve pozitif yük merkezleri bir birinden ayrılarak oluşan dipol moment ferroelektrik özelliği tetikler. Her birim hücre kendiliğinden komşu birim hücreninkine paralel olarak yönelenmiş ve çevrilebilir elektriksel bir dipol momente sahiptir. Belli bir kristal eksende oluşan çok sayıdaki dipol moment birlikte domain adı verilen bölgeleri oluşturur ve bundan dolayı sistemin serbest enerjisini peyderpey artar. Domain belli bir boyuta ulaşınca sistemin serbest enerjisini düşürmek adına zıt yönde bir dipol momente sahip başka domain oluşur. Tek veya çok kristalli bir malzemede farklı yönlerde yönlenmiş birçok domain olmasına karşın vektörel toplamda dipol momentler birbirlerinin etkisi

yok ederler. Her bir domain büyük birer dipol olarak düşünülebilir. Ferroelektrik bir malzemede dipoller (dolayısıyla kendiliğinden polarizasyonlar) uygulanan elektrik alan ile uygun kristal doğrultularda yeniden yönlendirilebilir ve uygulanan elektrik alana paralel oluşan polarizasyon sayesinde sistemin serbest enerjisi azalır. Pratikte, uygulanan elektrik alan ile birlikte polarizasyon sistemin müsaade ettiği kristalografik konumlar arasında kalıcı olarak çevrilebilir. Elektrik alan kesildiğinde polarizasyonu orijinal oryantasyonuna döndürecek geri çağırıcı (restoring) bir kuvvet olmadığından sisteme herhangi bir harici gerilim ya da gerinme uygulanmadıkça oluşan polarizasyon malzeme içerisinde kalıcı hale gelir. Sonuç olarak, rastgele tane oryantasyonuna sahip bir çok kristalde elektriksel olarak kutuplanarak net bir piezoelektrik ya da piroelektrik etki elde edilir. Çok sayıdaki olası polarizasyon yönünün var olması ise sistemde kutuplanmanın daha etkin olmasını sağlayacaktır [Carter and Norton, 2007], [Kao, 2004], [Trolier-McKinstry, 2008].

Malzemenin bir kristal yapıdan başka bir yapıya dönüşmesi sırasında genelde sistemin hacim, enerji ve entropisi de değişmektedir. Ferroelektrik malzemelerde faz geçişini tetikleyen en önemli unsurlardan bir tanesi sıcaklıktır. Örneğin, $T > T_c$ olduğu bir durumda yüksek simetrili polar olmayan kübik paraelektrik yapı sıcaklığın azalması beraber daha düşük simetriye sahip ferroelektrik faz(lar)a dönüşmektedir, bu durumun tam tersi ise sıcaklığın artmasıyla mümkün olmaktadır. Sıcaklıktaki bu değişimler mevcut polarizasyonu etkileyerek onun da değişmesine neden olmaktadır. Birinci ve ikinci derecen olmak üzere iki tip dönüşüm vardır. Kendiliğinden polarizasyondaki (P_s) değişim süreksiz (discontinous) ise bu birinci derece dönüşüm olarak tanımlanmaktadır (bkz. Şekil 2.8.a). Böyle bir durumda $BaTiO_3$, $KNbO_3$ gibi bir sistemlerde sabit bir sıcaklıkta (örneğin $T=T_c$) entropi ve sonuç olarak gizli ısı (latent heat) da değişir. P_s'nin sürekli bir biçimde değiştiği ikinci derece dönüşümler de ise Rochelle tuzu, KH_2PO_4 (KDP) gibi sistemlerde dönüşüm sıcaklığında entropi ve dolayısıyla gizli ısı değişmemektedir (bkz. Şekil 2.8.b). T_c'den itibaren sıcaklığın azalması ile birlikte birinci derece dönüşüm sırasında sıfır olan polarizasyonda meydana gelen ani artış ile bir nevi aşırı soğumaya (supercooling) eş değer bir durum oluşmakta bu da sistemin gizli ısısında bir değişime neden olmaktadır. Ardından sıcaklık tekrar yükseldiğinde bir nevi aşırı ısınma (superheating) durumu oluşmakta bundan dolayı da polarizasyonda T_c'den bir miktar daha yüksek bir değere kadar ani düşüş meydana gelememektedir. Soğuma ve ısıtma arasındaki bu ısıl histerisiz birinci derece dönüşüm sergileyen malzemelerdeki

tüm dönüşüm sıcaklıklarında da gözlemlenebilmekte iken ikinci derece dönüşüm sergileyen malzemelerde ise böyle bir durum söz konusu olmamaktadır [Kao, 2004].



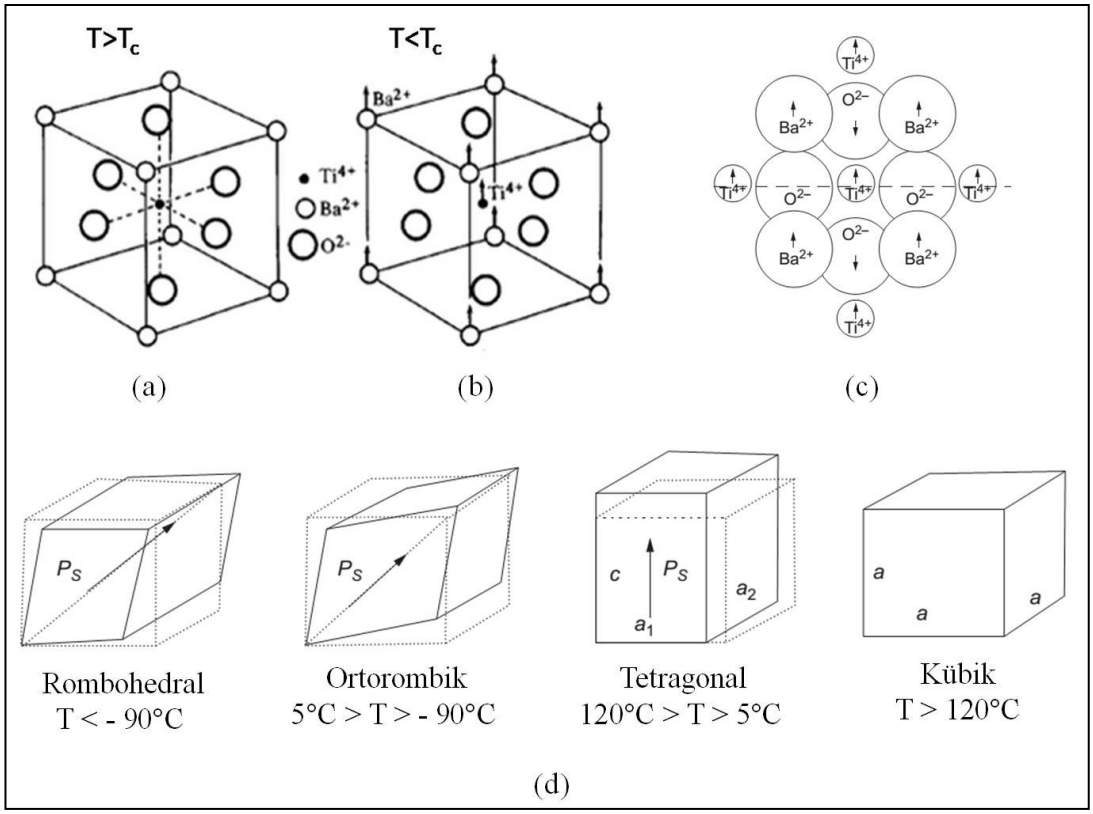
Şekil 2.8: Kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi. a) Birinci derece değişim, (b) İkinci derece dönüşüm.

Özellikle faz geçişinin meydana geldiği belli sıcaklıklarda bu değişim daha ayırt edilebilir bir hal almaktadır. İdeal mevkisinden kayan atomlar (iyonlar) elektriksel dipollerin oluşmasına dolayısıyla yapının elektriksel olarak kutuplanmış kübik olmayan bir yapıya dönüşmesine neden olur. İşte bu yüzden bütün perovskitler yüksek dielektrik sabiti sahip olmakla ile birlikte hem ferroelektrik hem de piezoelektrik özellik sergiler [Carter and Norton, 2007].

2.5.3. Faz Dönüşümü ve Curie Sıcaklığının Özellikler Üzerindeki Etkisi

Ferroelektrik özellik sergileyen ABO_3 tipi perovskitlerin en bilinen üyesi $BaTiO_3$'dür. Daha büyük iyonik boyutuna sahip Ba^{2+} (1.35 Å) perovskit yapının A konumuna ve küçük iyonik boyutlu Ti^{4+} (0.68 Å) ise perovskit yapının B konumunda yer almaktadır. Bu iki iyon bir birinden O^{2-} oktahedral kafesi ile ayrılmaktadır. Ti 3d geçiş elementidir ve d yörüngesine elektron alabilme potansiyelinden dolayı komşu iyonlar ile kovalent bağlar yapmaktadır. T_c'den daha yüksek sıcaklıklarda (> 120°C) birim hücre simetrik kübik bir yapıdadır (bkz. Şekil 2.9.a) [Kao, 2004], [Xu, 1991]. Fakat belli geçiş sıcaklıklarında belirli bir yapıya sahip olan birim hücre kararsız hale geldiği için meydana gelecek faz dönüşümü ile sistem daha kararlı bir yapıya dönüşür. Örneğin T_c'nin hemen altındaki bir sıcaklıkta meydana gelen faz dönüşümü neticesinde sistem iyonların hareketi ile daha kararlı olan tetragonal yapıya geçiş

yapar (bkz. Şekil 2.9.b). Kübik-tetragonal geçiş neticesinde Şekil 2.9.c'de görüldüğü üzere pozitif değerlikli iyonlar mevcut pozisyonlarından ayrılırlar ve kafeste çarpılma meydana gelir.



Şekil 2.9: $BaTiO_3$ kristal yapısındaki. a) $T > T_c$ stabil olan polar olmayan kübik faz, b) $T < T_c$ stabil olan polar tetragonal faz ve iyonların yer değişimi, c) Kübik-tetragonal çarpılma neticesinde iyonlarda meydana gelen yer değişimi, d) P_s'nin sıcaklığa bağlı değişimi.

Gerçekte Ti^{4+} iyonunun 0.1 Å ve Ba^{2+} iyonlarının 0.05 Å yukarı, O^{2-} iyonlarının ise 0.05 Å aşağıya doğru kayması neticesinde birim hücre tetragonal yapıya dönüşür. İyonların kayması ile negatif ve pozitif yük merkezleri bir birlerinden uzaklaşmakta sonuçta birim hücrede oluşan dipoller sayesinde P_s oluşmaktadır. $BaTiO_3$'ün Curie sıcaklığından daha düşük olan sıcaklılarda (120°C ile 5°C arasında) kendiliğinden polarizasyon c-ekseni boyunca olduğundan birim hücre kafes parametrelerinde $c > a_1=a_2$ olduğu bir durum ortaya çıkmaktadır (bkz. Şekil 2.9.d). Sıcaklık azalmaya devam ederken 5°C'de meydana gelen faz geçişi nedeniyle polar ekseninin yönü birim hücrenin yüzey köşegeni aynı yönde olduğunda mevcut tetragonal yapı daha yüksek kararlılığa sahip olan ortorombik bir yapıya dönüşmektedir.

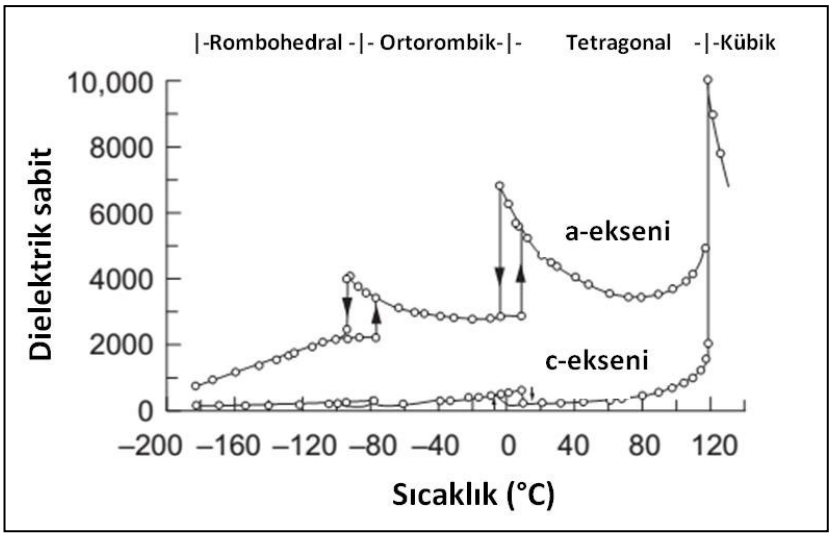
Benzer şekilde -90°C'de birim hücrenin hacim köşegeni doğrultusunda gerilemesiyle rombohedral yapı meydana gelmektedir. P_s de birim hücrenin uzadığı (gerildiği) doğrultuda oluşmaktadır [Kao, 2004].

ε_r genellikle küçük değerdeki alternatif akım (AC) sinyallerinde ölçülmektedir. Düşük frekanslarda malzeme mekanik olarak sınırlanmamış (unconstrained) gibi davrandığından piezoelektrik deformasyon uygulanan elektrik alandaki değişimleri izleyebilir. Diğer bir deyişle malzemenin ε_r serbest kristal durumunda ölçülmektedir. Fakat malzemenin rezonans frekansından daha yüksek frekanslarda uygulanan AC elektrik alanının var olan atalet etkisinden dolayı piezoelektrik deformasyon elektrik alanı takip edemez hale gelir. Yani malzemenin ε_r kenetlenmiş (clamped) kristal durumunda ölçülür. Dielektrik sabitin frekansa olan bağımlılığından ötürü $BaTiO_3$'ün farklı kristal simetrilerindeki davranışında farklı olacaktır. Örneğin tetragonal yapıda $BaTiO_3$'ün düşük frekansta serbest kristal durumunda ölçülen ε_r, kenetlenmiş durumda yüksek frekansta ölçüleninkinden daha yüksektir. Yüksek frekanslarda dielektrik rahatlama (relaxation) nedeniyle dielektrik sabit değerinde bir miktar azalma söz konusudur. Genel olarak mikrodalga frekanslarına kadar yapılan ölçümler serbest kristal durumu olarak kabul edilir. Şekil 2.10'da $BaTiO_3$ ferroelektrik malzemesinin serbest kristal durumundaki a-ekseni ve c-ekseni boyunca ölçülen ε_r değerlerinin sıcaklığa bağlı davranışları (ε_r-T) gösterilmektedir [Kao, 2004]. Faz geçişlerinin meydana geldiği sıcaklıklarda ε_r çok hızlı bir biçimde azalmakta veya artmakta dahası bu faz geçişi çok keskin bir biçimde karşımıza çıkmaktadır. Faz geçişleri sırasındaki pik noktalarında iki farklı kristal yapının bir arada bulunmasından dolayı ε_r değerlerinde ani değişimler oluşmaktadır.

ε_r değeri T_c civarında ise çok daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. $T > T_c$ durumunda bu anormal davranış Curie-Weiss ilişkisi ile tanımlanmaktadır (bkz. Eşitlik 2.8).

$$\varepsilon_r = \frac{C_w}{T - T_c} \tag{2.8}$$

C_w: Curie sabiti. $T > T_c$ durumunda Ti^{4+} iyonun simetrik konumu civarındaki (yukarı/aşağı) hareketiyle, kayma doğrultusunda dipol moment oluşsa da mevcut ısıl etki nedeniyle net bir dipol moment oluşamaz.



Şekil 2.10: $BaTiO_3$'ün dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. a-ekseni ve c-ekseni boyunca ölçülen değerlerin karşılaştırılması.

Fakat ölçüm sırasında malzemeye belli kristal doğrultuda elektrik alan uygulanırsa ve elektrik alanın itici gücü ısıl etkiden çok daha büyük ise elektrik alanın tersi istikamette net bir polarizasyon elde edilir. Bu prosesle birlikte diğer kutuplama mekanizmalarından farklı olarak kalıcı bir kutuplanma elde edilir.

Sıcaklık $T < T_c$ olduğunda ise çok eksenli (multiaxial) $BaTiO_3$'ün tüm ferroelektrik fazlarındaki ε_r değerlerinin güçlü bir biçimde anizotropiye bağlı olduğu görülmektedir. Tetragonal yapının c-ekseni (kutuplama ya da esas eksen) boyunca ölçülen ε_r a-ekseni boyunca ölçüleninkinden daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Tabi ki bu denli büyük bir farkın sadece tek domaine sahip bir kristalde gözlemlenebileceğini belirtmek gerekir. Burum P_s'nin $BaTiO_3$'ün c-ekseni boyunca doymuş (saturated) olmasına karşın a-ekseninde olmamasından kaynaklanmaktadır. Rochelle tuzu ve KDP gibi tek eksenli (uniaxial) ferroelektriklerde ise esas ferroelektrik eksen dışındaki başka eksenlerde iyonların kayması çok zor olduğu için $BaTiO_3$'dakin tam tersi bir durum söz konusu olduğundan esas eksendeki ε_r diğerlerine nazaran çok daha yüksektir [Kao, 2004].

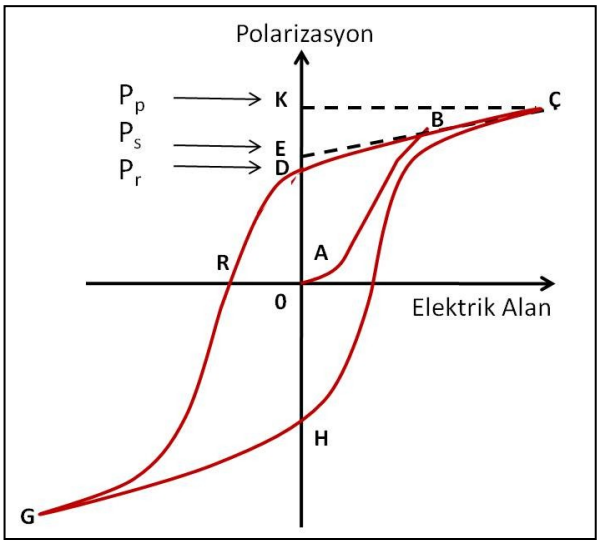
2.5.4. Ferroelektrik Histerisiz ve Domainler

Tersinir (reversible) sözcüğü P_s'nin karşıt yöndeki elektrik alan etkisiyle tersine çevrilebileceği anlamına gelmektedir. P_s genellikle azalan sıcaklıkla beraber faz geçiş noktasına kadar hızla yükselir ve daha sonra yavaşça doyuma ulaşır. Ferroelektrik

davranışın en belirgin özelliği polarizasyon (P) ile uygulanan elektrik alan (E) arasındaki histeritik (doğrusal olmayan) ilişkidir. Tipik histerisiz P-E döngüsü (loop) şematik olarak Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Elektrik alan küçük olduğu bölgede polarizasyon uygulanan elektrik alan ile birlikte doğrusal olarak artar. Bu elektrik alanın tetiklediği (field-induced) bir polarizasyon olup elektrik alanın domainleri yönlendirebilmesi için yeteri kadar büyük değildir (0-A kısmı). Elektrik alanın daha da yüksek olduğu bölgelerde kutuplanma artan elektriksel alan ile birlikte doğrusal olmayan (non-linear) bir ilişki sergileyerek artar çünkü tüm domainler uygulanan elektrik alan yönünde yönlenmeye başlarlar (A-B kısmı). Elektrik alan çok daha yüksek olduğunda ise B-C kısmına karşılık gelen polarizasyon doyuma (P_p) ulaşacaktır. Bu bölgede çoğu domain elektriksel alanının doğrultusunda hizalanır. Doyuma ulaştıktan sonra eğer elektrik alan kademeli olarak (E=0'a doğru) azalırsa, polarizasyon C-B-D yolunu izleyerek düşecektir. C-B lineer kısmı ile E'deki polarizasyon eksenine (veya sıfır elektrik alan eksenine) kadar ekstrapolasyon (extrapolation) yapılırsa, 0-E P_s'ye ve 0-D ise kalıcı polarizasyona (P_r) karşılık gelecektir. P_r değeri P_s'den daha küçüktür. Zira elektrik alan sıfıra düştüğünde domainlerin bir kısmı gerinme olayından dolayı orijinal konumlarına geri dönerler bu yüzden de bu domainlerin net polarizasyona olan katkısı da düşer.

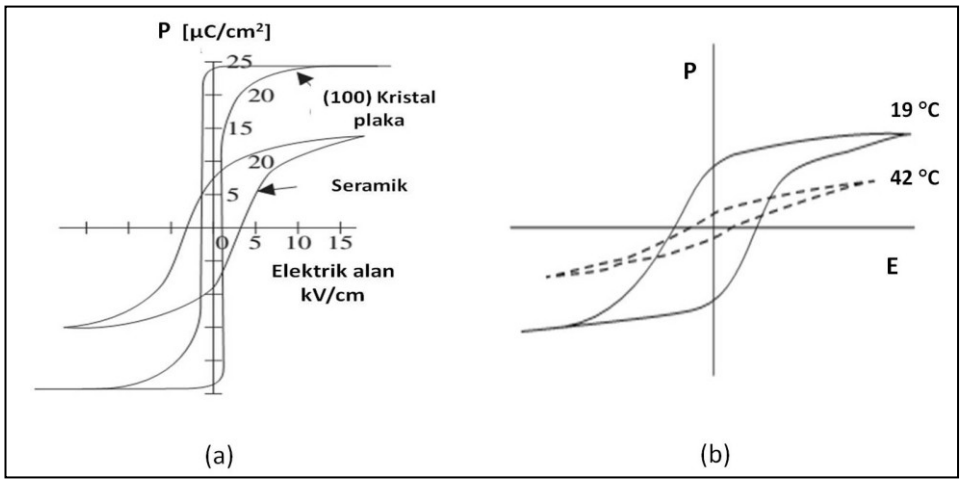
Polarizasyonu sıfırlayabilecek yeterli alana ise zorlayıcı elektrik alan (E_c) (bkz. 0-R kısmı) adı verilir. E_c hem sıcaklık hem de ölçüm frekansına ve de uygulanan elektrik alanın dalga boyuna bağlıdır. Uygulanan zıt yöndeki elektrik alan sıfıra düştüğünde polarizasyon da tersine döner ve domainler kutuplanmadan önceki durumlarına geri dönmesiyle de domain duvarlarındaki hareket polarizasyon yönünün değişmesine neden olur. Değişen elektik alan şiddeti ve elektrik alanın uygulanma yönüne göre polarizasyon R-G-H-C rotasını izlediğinde ise histerisiz döngüsü tamamlanır. Histerisiz uygulanan elektrik alan döngüsü (cycle) sırasında çevrilebilir yarı kararlı dipollerin döndürülmesi için ihtiyaç duyulan enerjiden kaynaklamaktadır. Histerisiz döngüsünün alanı ise her bir çevirim esnasında malzeme içerisinde ısınma nedeniyle tüketilen enerjiyi temsil etmektedir. Histerisiz döngüsü sırasında ısınmanın engellenmesi adına düşük frekanslara (< 60 Hz) sahip alternatif akımlar ile ölçülür [Kao, 2004].

Ferroelektrik davranış genellikle seramikler gibi çok kristalli malzemelerde rastgele yönlemiş kristal kafeslerin varlığı nedeniyle tek kristallere kıyasla çok daha zordur.



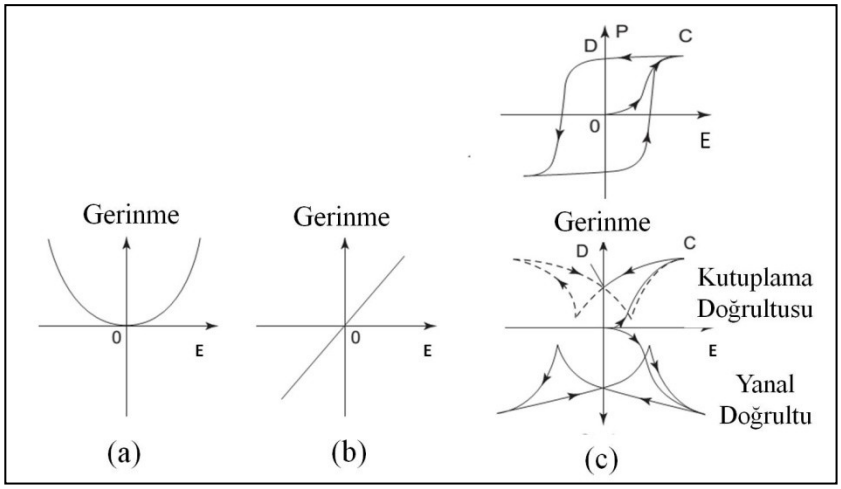
Şekil 2.11: Tipik ferroelektrik histerisiz döngüsü.

Bu yüzden Şekil 2.12.a'da gösterildiği gibi $BaTiO_3$ tek kristallerdeki polarizasyonun çevrilmesiyle daha büyük ve dik kare şeklindeki P-E histerisiz döngüsü ortaya çıkarken $BaTiO_3$ seramiklerde ise döngü daha oval bir hal alır. Çünkü birim hücre eksenlerinin aynı (uniform) olmayan tanelerde rastgele dizilimleri nedeniyle çevirimler çok daha ağır işlemektedir. P-E histerisiz döngüsünün şekli de sıcaklığa bağımlıdır. Şekil 2.12.b'de gösterildiği gibi farklı sıcaklıkta belirlenmiş olan Rochelle tuzuna ait iki farklı P-E histerisiz döngüsü mevcuttur. $T > T_c = 24°C$ olduğunda döngü kademeli olarak azalarak en sonunda T_c'den çok daha yüksek sıcaklıklarda neredeyse düz bir doğru şekline gelir ve ferroelektrik özellik tamamen yok olur [Kao, 2004], [Newnham, 2005].



Şekil 2.12: a) $BaTiO_3$ seramik ve tek kristaline ait P-E davranışları, b) Rochelle tuzunun P-E davranışının sıcaklığa olan bağımlılığı.

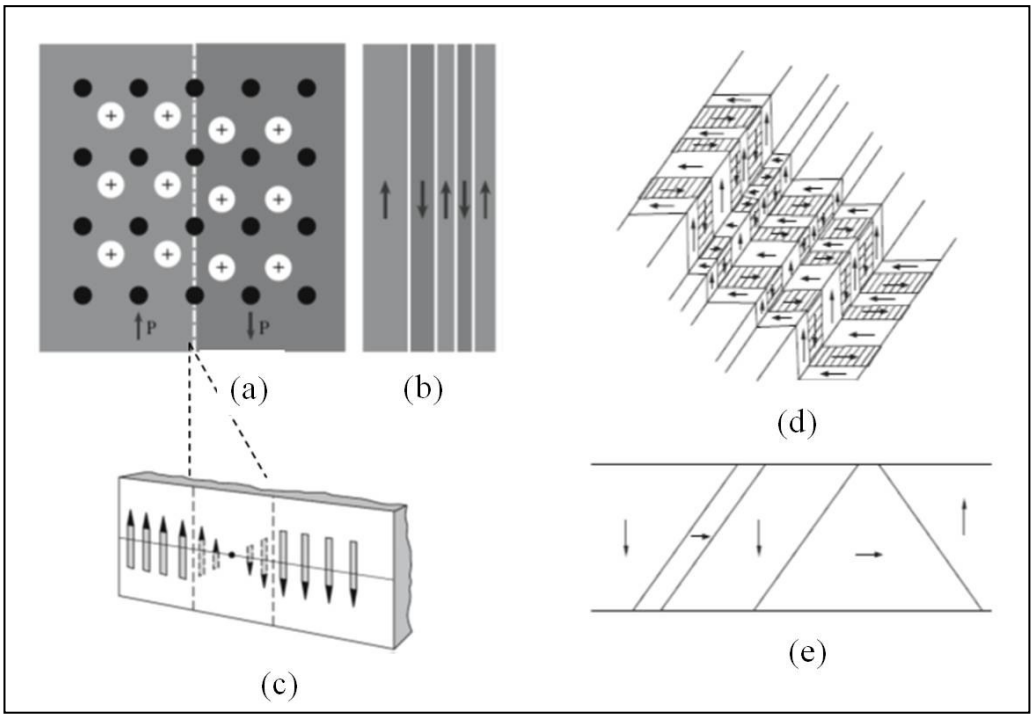
Malzemelere uygulanan elektrik alan genelde malzemelerin geometrik şekillerinde mekanik çarpılmalara neden olmaktadır çünkü maddeler esasen çekirdek ve etrafı elektron bulutu çevrelenmiş atomik yapıya sahiptirler. Elektrostriktif davranış doğrusal piezoelektrik ve ferroelektrik malzemelerdeki mekanik gerinme-elektrik alan davranışları Şekil 2.13'de gösterilmiştir [Kao, 2004]. Elektrostriktif davranış bütün malzemelerde meydana gelse de çoğu malzemede ihmal edilebilecek kadar küçüktür düzeydedir (bkz. Şekil 2.13. a). Diğer yandan iki temel piezoelektrik mekanizması mevcuttur. İdeal piezoelektrik özellik diye adlandırılan birinci mekanizmada dipol momentlerin birbirini karşılıklı olarak etkisiz hale getirdiği için elektrik alan ile mekanik gerinim arasındaki ilişki doğrusaldır (bkz. Şekil 2.13.b). Ancak ikinci mekanizmada kendiliğinden kutuplanmaya sahip olan malzemelerdeki gibi mekanik gerinmenin uygulanan elektrik alanla karşı davranışı da histeritik bir döngü olarak karşımıza çıkar (bkz. Şekil 2.13.c). Kutuplama işlemi sırasında polarizasyon ekseni boyunca bir genişleme ve yanal doğrultuda buna dik bir daralma ortaya çıkar. Bu sayede polarizasyon ekseni boyunca elektrik alan altındaki gerinme pozitif olur. Şekil 2.13.c'de görüldüğü gibi gerinme 0-C-D yolunu izleyerek ham (virgin) haldeki 0 noktasından doyum (saturation) noktası olan C'ye ve daha sonra kalıcı (permenant) gerinme noktası olan D'ye ulaşır. Yanal gerinmeler ise negatiftir. Polarizasyon ile gerinmenin elektrik alan altındaki (S-E) ilişkisi kelebek şeklindeki bir histerisiz olarak karşımıza çıkar. Gerinme-elektrik alan (S-E) eğrisindeki bu histeritik karakter ferroelektrik davranış ile elektrostriktif ve doğrusal piezoelektrik davranışı birbirinden ayıran en temel farklardandır.



Şekil 2.13: Mekanik gerinmenin elektrik alana göre değişimi, a) elektrositriktiflik, b) ideal piezoelektriklik, c) kutuplanma ve yanal doğrultulardaki ferroelektriklik.

Daha önceden bahsettiğimiz üzere ferroelektrik davranış sergileyen tek kristaller T_c altında P_s'ye sahiptir. Eğer polarizasyon tüm dipolleri tek bir yöne doğru yönlendirirse sistemin elektrostatik enerjisi çok yüksek olur bu yüzden sistem kararsız hale gelir. Ferroelektrik malzemelerde domain diye adlandırılan ve her biri neredeyse aynı yöne doğru sıralanmış çok sayıda dipol içeren belli bölgeleri vardır. Bu bölgelerin oluşmasındaki sebep ise sistemin potansiyel enerjisini düşürmeye çalışması ile ilgilidir. Her bir domainin bir diğer domainin polarizasyonunu dengelemesiyle tüm kristaldeki net kutuplanma yok olur. Komşu iki domain farklı yönlerde yönlenmiş dipollere sahip olduklarından bunlar "domain duvarı" denilen sınırlar ile birbirinden ayrılmaktadır. Tek kristal net polarizasyonun sıfır olduğu bir çok domaine ve dolayısıyla birçok domain duvarına sahip olabilir. Diğer yandan tek kristalde domain duvarlarının yok olması için bütün dipollerin aynı yönde hizalanmasını sağlayacak çok yüksek bir elektrik alana gereksinim duyulmaktadır. Ancak böyle bir durumda tüm domainlerin tek bir domain oluşturabilir. Çok kristalli malzemelerde tanelerin kristal eksenleri rastgele konumlandığından ötürü uygulanan elektrik alan ile tek bir domain elde etmemiz imkansızdır [Kao, 2004].

Domainler kristal yapı içerisinde farklı yerlerde çekirdeklenmeye başladığı zaman faz dönüşümü başlar ve faz dönüşümü yeni fazın her yerinde tamamlanıncaya kadar domain çekirdeklerinin gelişimleri devam eder. Tek eksenli triglisin sülfat (TGS) kristali gibi ferroelektrik malzemelerde domainler olası iki dipol yönüne sahiptir. Bundan dolayı komşu domainlerde karşıt yönlerde oluşan ikizlenme (twining) nedeniyle polarizasyon meydana gelir. Bunlar 180°'lik domain duvarları olup Şekil 2.14.a, b ve c'de gösterilmiş olan [Carter and Norton, 2007], [Kao, 2004]. $BaTiO_3$ gibi çok kristalli ferroelektrik malzemelerde ise çok daha fazla sayıda dipol yönleri mevcuttur. Örnek olarak tetragonal yapıda polarizasyon c-ekseninde oluşur çünkü c ekseni $\pm x$, $\pm y$ ve $\pm z$ olmak üzere altı kolay yön mevcuttur. Bu, küpün köşeleri boyunca mevcut üç çift anti-paralel yönün olması anlamına gelir ve domainler altı farklı polarizasyon yönüne sahiptiler [Kao, 2004]. Böylece değişik tipteki domain duvarları bir arada olacaktır. 180°'lik domain duvarları paralel olmayan dipoller ile ayrılmakta iken 90°'lik duvarlar dik olarak ayrılmaktadır (bkz. Şekil 2.14.d). Örneğin rombohedral yapıya sahip ferroelektriklerde polarizasyon hacim köşegenleri boyunca olduğundan P_s için sekiz kolay yön vardır. Komşu domainler 70.5° ya da 110° domain duvarlarıyla ayrılırlar. Tipik domain desenleri Şekil 2.14.e'de gösterilmiştir [Kao, 2004].



Şekil 2.14: Domainlerin şematik gösterimi. a) 180°'lik komşu iki domaindeki iyonik yer değişimi, b) Farklı boyuttaki birkaç tane 180°'lik domain yapısı, c) Duvar kalınlığı 0.2-0.3 nm 180°'lik domainler, d) 180° ve 90°'lik domain duvarları, e) c ve a'daki domainlerin karışımı.

Şekil 2.15'de 90° ve 180° domainlerin tetragonal $BaTiO_3$ birim hücre içerisindeki durumları gösterilmiştir [Newnham, 2005]. Yapıda [001] ve $[00\bar{1}]$ boyunca kutuplanma neticesinde komşu 180° domainler bir birine ters paralel (antiparalel) konumda oluşur. Böyle bir durumda 180° duvarlar arasında herhangi bir gerinme uyumsuzluğu (strain mismatch) var olmadığı için domain duvarları ferroelektrik özellik gösterirler fakat ferroelastik özellik sergilemezler. Kendiliğinden polarizasyon $+Z_3/-Z_3$ arasında kolayca döndürülebilir. Diğer bir deyişle serbest enerji fakından dolayı domain duvarları mekanik bir gerilim olmaksızın $+Z_3$ /$-Z_3$ boyunca elektriksel olarak çevrilebilir (bkz. Şekil 2.15.a). 180° domainlerde itici güç olan serbest enerji farkı (ΔG) Eşitlik 2.9'da gösterilmiştir.

$$\Delta G = -2P_s E_3 \tag{2.9}$$

E: elektrik alan. Alt indis olan 3 yönünü ifade etmektedir. Şekil 2.15.b'de gösterilmiş olan tetragonal $BaTiO_3$'deki 90° domainler hem ferroelektrik hem de ferroelastik davranış sergilerler. Komşu iki domain arasında hem P_s hem de kendiliğinden gerinme (x_s) farkları mevcuttur. Yani mekanik gerilim ve elektrik

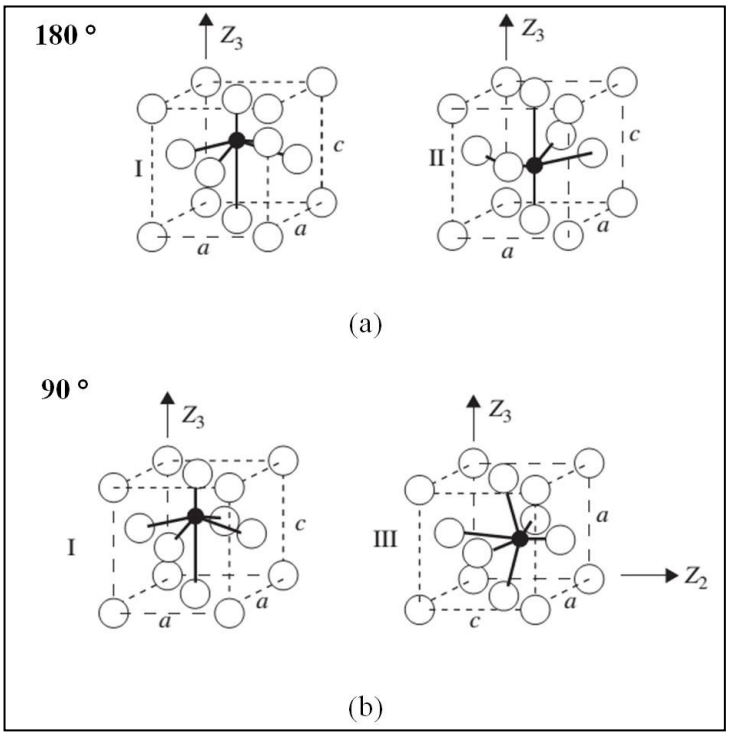
alanın her ikisi de 90° domain duvarların hareketinde etkin olmaktadır. 90° domain duvarları için ΔG Eşitlik 2.10'da ifade edilmiştir.

$$\Delta G = -P_s(E_3 - E_2) - \frac{3}{2}x_s(X_3 - X_2) \tag{2.10}$$

X: gerilme, x_s: kendiliğinden gerinme. Alt indis olan 2 ve 3 yönleri ifade etmektedir. Δx_S: kendiliğinden gerinme farkı, a ve c kafes parametreleri kullanılarak Eşitlik 2.11 ile hesaplanabilir.

$$\Delta x_S = (c - a)/\sqrt[3]{a^2 c} \tag{2.11}$$

90° domain duvarları 110 (not: düzlem ailesi işaretini tez bitince ekle!) paralel olarak gerinme uyumsuzluklarını minimize ederler [Newnham, 2005].



Şekil 2.15: Domainlerin kristal yapılarının şematik gösterimi. a) $\pm Z_3$ yönünde kutuplanmış tetragonal $BaTiO_3$'deki180° domainler, b) Z_2 ve Z_3 yönünde kutuplanmış tetragonal $BaTiO_3$'deki 90° domainler.

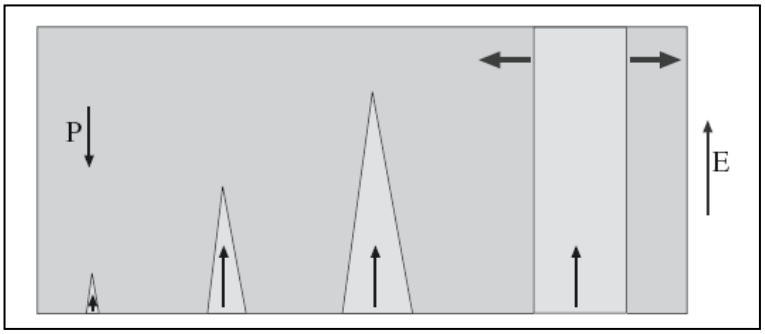
Depolarizasyon alanının azalması nedeniyle artan domain sayısı ile elektrostatik enerji azalır. Fakat belirli miktardaki enerji farklı domain duvarları arasındaki duvarlarda depolandığından dolayı domain oluşum prosesi sonsuza kadar

devam etmez. İdeal bir kristalde domain duvarı enerjisi depolarizasyon alanın enerjisinde oluşan düşüşü dengelediğinde kristaldeki toplam potansiyel enerji en düşük değere sahip olur. Böyle bir durumda domain konfigürasyonunun dengeye ulaştığı ve bu sıcaklıkta stabil bir hale geldiği düşünülür. Ancak mükemmel iletken olmayan ve de muhtelif kusurlar içeren gerçek kristallerde domain konfigürasyonu herhangi bir sıcaklıkta çok daha zor dengeye ulaşır. Çünkü P_s ile indüklenmiş yükler malzemelerdeki iletken taşıyıcılar tarafından kısmen dengelenir ve depolarizasyon alan ve polarizasyon kusurlar nedeniyle bozulur. Kusurların ve gerçek kristallerin iletken olabilmesi nedeniyle domain konfigürasyonu asla mutlak minimum serbest enerjiye ulaşamazlar. Bu, domain konfigürasyonunun yarı kararlı olup yaşlanma etkisine sebebiyet vereceği anlamına gelmektedir [Kao, 2004].

Gerinim enerjisi genellikle ferroelektrik malzemelerdeki domain duvarlarındaki etkin bileşen olduğundan 180° ve 90°'lik duvarlar belirgin biçimde farklı davranış sergilerler. Herhangi bir çevirici (restoring) kutuplanma vektörü ve kristalde herhangi bir şekil değişimi olmaksızın katyonlar topluca kafesin diğer tarafına doğru taşınabildiği için uygulanan elektrik alanın etkisiyle 180°'lik duvarlar daha kolay hareket ettirilir. Elektrik alan doğrultusunda polarizasyona sahip domainlerin elektrik alana ters doğrultuda kutuplanmaya sahip domainlere doğru hareket etmesiyle bunlar birbirlerini yok etmektedir. Başka bir deyişle ters yöndeki iki paralel domain birleşir veya tüm dipollerin elektrik alan yönünde hizalanmasıyla daha büyük yeni bir domain oluştururlar. Her iki 180°'lik duvar birbirine yeteri kadar yakın olduğunda bunların birbirine doğru hareketi engellenir. Bunların arasında elektrik alan ile aniden kaybolan yarı kararlı çok dar bir bölgenin varlığı söz konusudur [Kao, 2004].

90°'lik duvarları hareket ettirmek için kritik bir eşik değerin daha üzerinde elektrik alana ihtiyaç duyulduğu için bunların hareketi nispeten daha zordur. Genellikle bunların hareketi için çekirdeklenme ve kutuplu yeni domainlerin elektrik alan yönünde oluşumu gibi prosesler gerekmektedir. Bu yüzden uygulanan elektrik alana dik doğrultuya sahip kutuplu domainlerin elektrik alan doğrultusunda yönlenmesi için genelde kristalin şekil değiştirmesi gerekir. Çok kristalli ferroelektrik malzemelerin uygulanan elektrik alan doğrultusundaki polarizasyon prosesleri oldukça kompleks olabilmektedir. c-ekseni boyunca kutuplanmış olan tetragonal yapı ve tek domaine sahip kristalde elektrik alan c-eksenine dik olan a-ekseni doğrultusunda uygulandığında birçok yeni iğnemsi domain yüzeyde

çekirdekleşmesiyle yapı kutuplanmaya başlar. Yeni domainlerin oluşumu bütün kristal elektrik alan doğrultusunda polarize oluncaya kadar devam eder [Kao, 2004]. Yeni domainler elektrot yüzeyi gibi yerlerde oluşur ve yana doğru çok az hareket eden duvarlar nedeniyle uygulanan elektrik alan doğrultusunda gelişirler (bkz. Şekil 2.16) [Carter and Norton, 2007].



Şekil 2.16: Elektrik alan altında ferroelektrik domainlerin gelişimi.

90°'lik duvarların yanal olarak hareketlerin uygulanan elektrik alan doğrultusunda olmaktadır. 90°'lik duvarların boyutu ise yalnızca birkaç birim hücre boyutu kadardır. Bu yüzden duvar hareketi için gereken aktivasyon enerjisi duvarların toplam enerjisine kıyasla çok daha küçüktür. Yani 90°'lik duvarların hareketi için gereken kritik elektrik alan çekirdekleşme ve dolayısıyla yeni domainlerin oluşması için gerekenden çok daha küçüktür [Kao, 2004]. Sonuç olarak bu hareketler kristal şeklinde ciddi değişimlere neden olur [Carter and Norton, 2007].

2.6. Elektriksel ve Elektromekanik Parametrelerin Temelleri ve Matris Olarak İfadeleri

Piezoelektrik özellikler kısmında, en önemli piezoelektrik katsayılardan biri olan piezoelektrik yük katsayısının (d_{ijk}), mekanik gerilme (X), mekanik gerinme (x) ve elektrik alan (E) ile ilişkileri Eşitlik 2.4-2.7'de detaylı olarak anlatılmıştı. Birimi C/N ya da m/V olan d_{ij}; malzemeye uygulanan birim mekanik gerilime karşılık oluşan kutuplanma (düz etki) ya da malzemeye uygulanan birim elektrik alana karşılık oluşan mekanik gerinme (ters etki) olarak ifade edilmektedir. Eşitlik 2.4-2.7'de ifade edilmiş ilişkilerde görüleceği üzere, uygulanan elektrik alan ya da mekanik streslerin piezoelektrik özellikler üzerindeki etkilerini tanımlayabilmek için elektrik alan ya da mekanik streslerin üç ortogonal yönde nasıl değiştiği de mutlaka

göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer bir deyişle, piezoelektrik etkinin yön ve simetriye bağlı olarak nasıl değiştiği anlayabilmek için tensörel notasyonlar çok iyi bilinmelidir. Genel olarak, birinci derece tensörler 3^1=3 (örn. E_j) , ikinci derece tensörler 3^2=9 (x_{ij} ve X_{jk}), üçüncü derece tensörler 3^3=27 (örn. d_{ijk}) ve dördüncü derece tensörler 3^4=81 (örn. s_{ijkl}) adet bileşen içermektedir. Tüm bileşenler bağımsız olmasına rağmen kristal simetrinin çeşidi ve seçilen referans eksen sayesinde bileşen sayısı düşmektedir [Jordan and Ounaies, 2001].

Alt indislerden 3 yönü yaygın olarak kutuplama eksenini, 1ve 2 eksenleri ise 3'e dik olan ortogonal eksenler olarak tanımlanmaktadır. Alt indis 4, 5 ve 6 ise sırasıyla 1, 2 ve 3'e paralel olan mekanik gerilim ve gerinmenin kayma düzlemlerini ifade eder. Örneğin 27 adet bileşene sahip olan piezoelektrik yük katsayısı tensörü (d_{jkl}), ilişkili olduğu mekanik gerilimdeki (bkz. Eşitlik 2.5, düz etki) simetrik tensörlerin ($X_{ij} = X_{ji}$) varlığından dolayı 6×3 matris ile ifade edildiğinden 18 bileşene indirgenmektedir (bkz. Eşitlik 2.12). Aynı şekilde piezoelektrik yük katsayısı tensörü (d_{jkl}), ilişkili olduğu mekanik gerime (bkz. Eşitlik 2.7, ters etki) ile 3×6 matris olarak Eşitlik 2.13deki gibi ifade edilmektedir. d_{ijk} notasyonu belli kurallara bağlı kalınarak basitleştirilerek ikinci derece tensör haline dönüştürülmüştür [Newnham, 2005], [Jordan and Ounaies, 2001].

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} \tag{2.12}$$

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

Eşitlik 2.12 ve 2.13'deki denklemler matris formunda yazıldığında sırasıyla Eşitlik 2.14 ve 2.15 elde edilmektedir. Bu matrisler, piezoelektrik bir malzemenin tüm elastik, piezoelektrik ve dielektrik katsayılarını içermektedirler. Bu matrisler, piezoelektrik bir malzemeye uygulanan elektriksel gerilim sonucunda elde edilecek

mekanik gerinmeyi (ters etki) veya uygulanan mekanik gerilim sonucunda oluşan yük yoğunluğunu ya da dielektrik yer değiştirmeyi (düz etki) hesaplayabilmek için kullanılmaktadır.

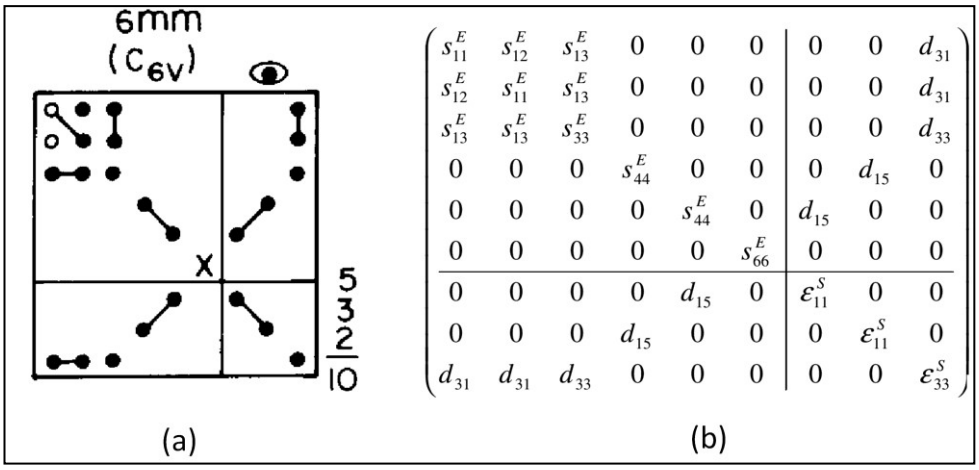
$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & s_{14}^E & s_{15}^E & s_{16}^E \\ s_{21}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & s_{24}^E & s_{25}^E & s_{26}^E \\ s_{31}^E & s_{32}^E & s_{33}^E & s_{34}^E & s_{35}^E & s_{36}^E \\ s_{41}^E & s_{42}^E & s_{43}^E & s_{44}^E & s_{45}^E & s_{46}^E \\ s_{51}^E & s_{52}^E & s_{53}^E & s_{54}^E & s_{55}^E & s_{56}^E \\ s_{61}^E & s_{62}^E & s_{63}^E & s_{64}^E & s_{65}^E & s_{66}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{2.14}$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^S & \varepsilon_{12}^S & \varepsilon_{13}^S \\ \varepsilon_{21}^S & \varepsilon_{22}^S & \varepsilon_{23}^S \\ \varepsilon_{31}^S & \varepsilon_{32}^S & \varepsilon_{33}^S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{2.15}$$

Piezoseramiklerin başlangıçtaki izotropik durumları kutuplama işlemi ile değişerek kutuplama doğrultusunda bir anizotropi oluşturulmaktadır. Kutuplama doğrultusuna dik yönde ise enine olarak (transversely) izotropiktir. Kristalografik notasyonda bu simetri ∞m Curie grubuna ya da 6mm hekzagonal polar kristal sınıfına denk gelmektedir.

Kutuplanmış 6mm kristal sınıfa ve kutuplu bir piezoseramiğe ait elasto-piezo-dielektrik matris Şekil 2.17'de gösterilmiştir [Pardo et al., 2007], [ANSI-IEEE, 1988]. Şekil 2.17.a'daki genel gösterimde, siyah noktalar sayısal değerlerin pozitif, beyaz noktalar değerlerin negatif olduğu, noktaları birleştiren çizgiler ise bu değerlerin sayısal olarak eşit olduğu manasına gelmektedir. Diğer yandan X işareti $2(s_{11}-s_{12})$'ye denk gelmektedir. Şekil 2.17.b'de ise kutuplanmış bir piezoseramiğin elastik, piezoelektrik ve dielektrik katsayıları içeren örnek bir matris gösterilmiştir. Simetri elemanlarının bazısının sıfıra eşit olmasından dolayı kompleks olan matris daha da basitleşmiştir.

Diğer deyişle, kutuplanmış bir piezoelektrik malzemeyi elektromekanik olarak tanımlayabilmek için 5 adet bağımsız elastik, 3 adet bağımsız piezoelektrik katsayıya ve 2 adet bağımsız dielektrik sabit değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Zira bu matris hem düz piezoelektrik hem de ters piezoelektrik etkiyi barındırmaktadır [Pardo et al., 2007], [ANSI-IEEE, 1988].



$$\begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \varepsilon_{11}^S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11}^S & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33}^S \end{pmatrix}$$

Şekil 2.17: Elasto-piezo-dielektrik matrisi. a) 6mm kristal sınıfa ait matris, b) kutuplanmış bir piezoseramiğe ait matris.

Elasto-piezo-dielektrik parametreleri tanımlamadaki diğer önemli bir etmen ise alt ve üst indislerdir. Elastik katsayıların (s_{ij}), piezoelektrik katsayıların (d_{ij}) ve dielektrik sabit (ε_{ij}) değerlerinin birinci alt indisi (i) mevcut kutuplanmanın doğrultusunu ya da uygulanan alan kuvvetinin doğrultusunu, ikinci alt indis (j) ise oluşan etkinin doğrultusunu göstermektedir. Üst indis olarak yazılmış parametreler ise sabit tutulmuştur. Örneğin s_{ij}^E, ε_{ij}^S ve ε_{ij}^T'de E, S ve T kısaltılmış üst indislere sahip olan katsayıların sırasıyla sabit elektriksel gerilim, mekanik gerinme ve mekanik stres koşullarında ölçülmüş olduğunu ifade etmektedir. Elasto-piezo-dielektrik parametrelere ek olarak piezoelektrik malzemeleri karakterize ederken dielektrik kayıp (tanδ), elektromekanik bağlaşma (coupling) faktörleri (k_{ij}) ve mekanik kalite faktörü (Q_m) gibi bazı elektriksel ve elektromekanik özelliklerde kullanılmaktadır. Bu bölümde kutuplu bir piezoseramiğin elektriksel ve elektromekanik özellikleri tanımlanacaktır.

Piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}); malzemeye uygulanan birim elektriksel gerilime karşı elde edilen mekanik gerinme (x=dE [m/V]) veya uygulanan mekanik strese karşı elde edilen yük yoğunluğu (D=dX [C/N]) olarak ifade edilmektedir. d_{33} ve d_{31}'deki birinci indis elektrotların 3 doğrultusuna (kutuplama doğrultusuna) dik olduğunu gösterir. d_{33}'deki ikinci indis ise kutuplamanın kutuplanma doğrultusunda (3 doğrultusunda) uygulanan elektriksel gerilime karşı, 3 doğrultusunda oluşan mekanik gerinmeyi ifade eder. Diğer yandan, 3 yönünde uygulanan mekanik gerilime karşı kutuplama doğrulursunda (3 doğrultusunda) oluşan yük yoğunluğunu ifade eder. d_{31}'deki ikinci indis 1 doğrultusunda (kutuplanma yönüne dik) uygulanan

birim gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel doğrultuda) oluşturduğu yük yoğunluğunu ifade eder. Ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanın, yine 1 doğrultusunda oluşturduğu mekanik gerinmeyi gösterir. d_{15}'deki birinci indis elektrotların 1 doğrultusuna dik olduğunu gösterir. Fakat, kutuplama doğrultusu 3 doğrultusuna paraleldir. 1 doğrultusunda uygulanan elektrik alana karşılık 2 ekseni civarında oluşan mekanik gerinmeyi (kayma) ya da 2 ekseni etrafına uygulanan mekanik gerilmeye karşılık 1 doğrultusunda oluşan yük yoğunluğunu ifade eder [Jordan and Ounaies, 2001], [Web 1, 2015].

Elastik esneklik katsayısı (s_{ij}^{E} ve s_{ij}^{D}); piezoelektrik malzemede uygulanan birim mekanik gerilim başına oluşan mekanik gerinme olup birimi m^2/N'dur. Young modülü'nün (Y_i^E) (ya da kayma durumları için kayma mödülü'nün (G_{ij})) tersi olarak ta bilinir. Eşitlik 2.16, elastik esneklik ile Y_i^E, G_{ij} ve Poisson oranının (υ_{ij}) arasındaki matris formundaki ilişkiyi göstermektedir.

$$s_{ij} = \begin{bmatrix} 1/Y_1^E & -\upsilon_{21}/Y_2^E & -\upsilon_{31}/3 & 0 & 0 & 0 \\ -\upsilon_{12}/Y_1^E & 1/Y_2^E & -\upsilon_{32}/Y_3^E & 0 & 0 & 0 \\ -\upsilon_{13}/Y_1^E & -\upsilon_{23}/Y_2^E & 1/Y_3^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\upsilon_{12})/Y_1^E \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Elastik esneklik katsayısındaki üst indis D ve E sırasıyla sabit dielektrik yer değişimi ve elektrik alan altında ölçülmüş olan esnekliği ifade eder. İlk indis gerinmenin, ikinci indis ise gerilimin doğrultusunu gösterir

Dielektrik sabit ($\varepsilon_{ij}^{T}/\varepsilon_0$ ve $\varepsilon_{ij}^{S}/\varepsilon_0$); malzemenin geçirgenliğinin vakumun geçirgenliğine olan oranı olup birimsiz bir ifadedir. Üst indislerden biri olan T, malzemedeki tüm streslerin sabit olduğu ya da herhangi bir dış kuvvet olmadığı, S ise malzemedeki tüm mekanik gerinmelerin sabit olduğu ya da malzemedeki mekanik deformasyonun bir yönde engellenmiş (blocked) olduğu anlamına gelir. $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ ya da $\varepsilon_{33}^{S}/\varepsilon_0$'ün alt indislerinden birincisi elektrotların hangi doğrultuya dik olduğunu gösterirken ikinci indis uygulanan elektrik alanın hangi doğrultuya paralel olduğunu ifade eder. $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ ya da $\varepsilon_{11}^{S}/\varepsilon_0$ ise 3 yönünde kutuplanmış malzemeye dik doğrultudaki kayma durumunda oluşan dielektrik sabitlerdir [Jordan and Ounaies, 2001], [Web 1, 2015].

Dielektrik kayıp faktörü (tan δ); bir malzemedeki paralel eşdeğer devredeki dielektrik geçirgenliğin sanal kısmının (ε″) gerçek kısmına olan oranıdır (ε′). Dinamik koşullar altında malzemedeki ısınma neticesinde oluşan enerji kaybının bir ölçütüdür. Diğer bir deyişle paralel devreye bağlanan ve empedans köprüsü kullanarak ölçülen tanδ değeri etkin iletkenliğin etkin duygunluğa olan oranından hesaplanır. Bu değer genelde 1 kHz'de ölçülmekte olup yüksek ise net bir iletim söz konusudur ve malzemeden akım geçiyor demektir [Moulson and Herbert, 2003], [Jordan and Ounaies, 2001], [Web 1, 2015].

Elektromekanik bağlaşma faktörü (k_{ij}, k_p, k_t, k_{eff}); piezoelektrik etkinin gücünü belirlemek için sıkça kullanılan bu faktör piezoelektrik malzemede bir enerji türünün diğerine çevrilebilmesinin (transduction) bir ölçüsüdür. Bu faktör mekanik/elektrik enerji girdisine karşılık malzemede depolanan elektriksel/mekanik enerjiyle yakından ilişkilidir (Eşitlik 2.17 ve 2.18) [Uchino, 2000].

$$k^2 = \frac{Depolanan\ elektriksel\ enerji}{Mekanik\ Enerji\ Girdisi} \tag{2.17}$$

$$k^2 = \frac{Depolanan\ mekanik\ enerji}{Elektrik\ Enerji\ Girdisi} \tag{2.18}$$

Örneğin birim hacimdeki elektrik enerjisi girdisi $\frac{1}{2}\varepsilon_{ij}\varepsilon_0 E_i^2$ ise, sıfır mekanik stresin olduğu bir durumda birim hacimde depolanan mekanik enerji $(d_{ij}E_i)^2/s_{ij}$ olmaktadır. Bunları Eşitlik 2.17-18'deki gibi oranladığımızda ise elektromekanik bağlaşma katsayısı ile piezoelektrik yük katsayısı, dielektrik sabit ve elastik esneklik arasındaki ilişki ortaya çıkmaktadır (bkz. Eşitlik 2.19).

$$k^2 = \frac{d_{ij}^2}{\varepsilon_{ij}\varepsilon_0 s_{ij}} \tag{2.19}$$

Bir piezoelektrik malzemenin belirli boyut ve geometriler için k_{ij}, k_p, k_t, k_{eff} gibi farklı elektromekanik bağlaşma katsayıları tanımlanmıştır. Bunlardan elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p), elektrotları kutuplanma doğrultusuna (3 doğrultusuna) dik olan ince seramik bir diskte, radyal titreşimler nedeniyle oluşan enerji dönüşümünü ifade etmektedir. Alt indis olan "p", 3 doğrultusuna dik olan tüm doğrultularda mekanik gerilme ve gerinmenin sıfıra eşit

olduğunu ifade etmektedir. Aynı seramiğin kalınlık doğrultusundaki titreşimleri nedeniyle oluşan enerji dönüşümü ise elektromekanik kalınlık bağlaşma katsayısı (k_t) ile ifade edilmektedir. Diğer yandan etkin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_{eff}) ise gelişi güzel (arbitrary) seçilmiş bir rezonatörün ana rezonansı ya da bu rezonansın herhangi bir armonik üst tonundaki (harmonic overtone) enerji dönüşümünü ifade eder. k_{33} ve k_{31}'deki birinci indis elektrotların 3 doğrultusuna (kutuplama doğrultusuna) dik olduğunu gösterir. k_{33}'deki ikinci indis ise kutuplamanın kutuplanma doğrultusunda (3 doğrultusunda) uygulanan elektriksel gerilime karşı 3 doğrultusunda oluşan ya da 3 doğrultusuna dik doğrultuda uygulanan mekanik gerilenmeye karşılık 3 doğrultusunda oluşan enerji dönüşümünü ifade eder. k_{31}'deki ikinci indis 1 doğrultusunda (kutuplanma yönüne dik) uygulanan birim mekanik gerilimin, 3 doğrultusunda (malzemenin kutuplu yönüne paralel doğrultuda) oluşturduğu ya da 3 doğrultusunda uygulanan elektriksel gerilimin kutuplama doğrultusuna dik doğrultuda oluşturduğu enerji dönüşümünü ifade eder. k_{15}'deki birinci indis elektrotların 1 doğrultusuna dik olduğunu gösterir. Fakat, kutuplama doğrultusu 3 doğrultusuna paraleldir. 1 doğrultusunda uygulanan elektriksel gerilmeye karşılık 2 ekseni civarındaki kayma neticesinde oluşan ya da 2 ekseni etrafına uygulanan mekanik gerilmeye karşılık 1 doğrultusunda oluşan enerji dönüşümünü ifade eder [Jordan and Ounaies, 2001], [Web 1, 2015]. Elektromekanik dönüşüm asla tam tamamıyla gerçekleşemez. Çeşitli malzemeler için tipik k değerleri kuvars (SiO_2) için 0.1, $BaTiO_3$ için 0.4, PZT için 0.7 ve Rochelle tuzun içinse 0.9 kadardır [Kao, 2004].

Mekanik kalite faktörü (Q_m), piezoelektrik malzemenin titreşim elemanı olarak kalitesini tanımlar. Matematiksel tersi mekanik kayba ($\tan\delta_m$) denk olan Q_m ayrıca elektromekanik rezonans spektrumunun keskinliğini de (sharpness) ifade etmektedir (bkz. Eşitlik 2.20).

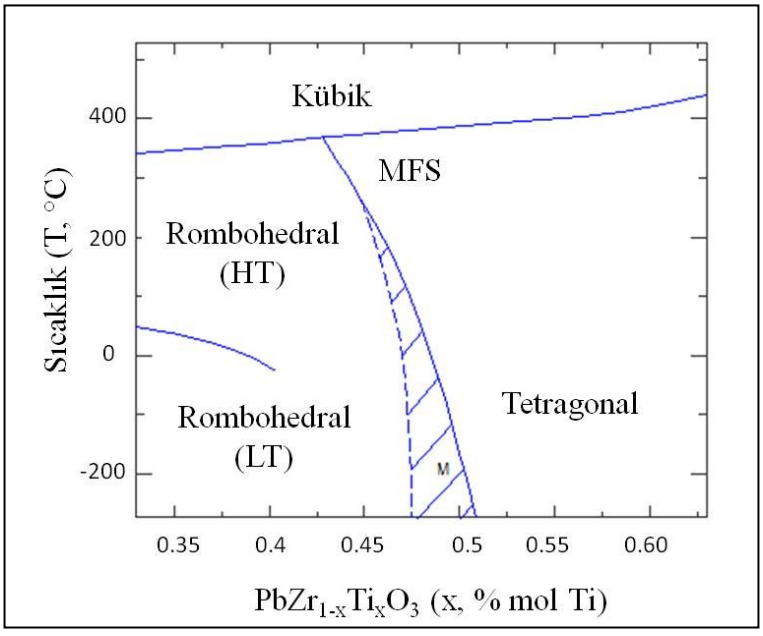
$$Q_m = \frac{f_r}{f_1 - f_2} \tag{2.20}$$

f_r : Piezoelektrik malzemenin empedansının minimum olduğu frekans, f_1, f_2 : rezonans frekansının pik noktasının 3dB sağı ve solundaki frekans değerleridir. Yani mekanik kalite faktörünün değeri ne kadar yüksek ise rezonans piki keskin ne kadar düşük ise pik daha ziyade yuvarlaktır [Uchino, 2000], [Jordan and Ounaies, 2001].

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

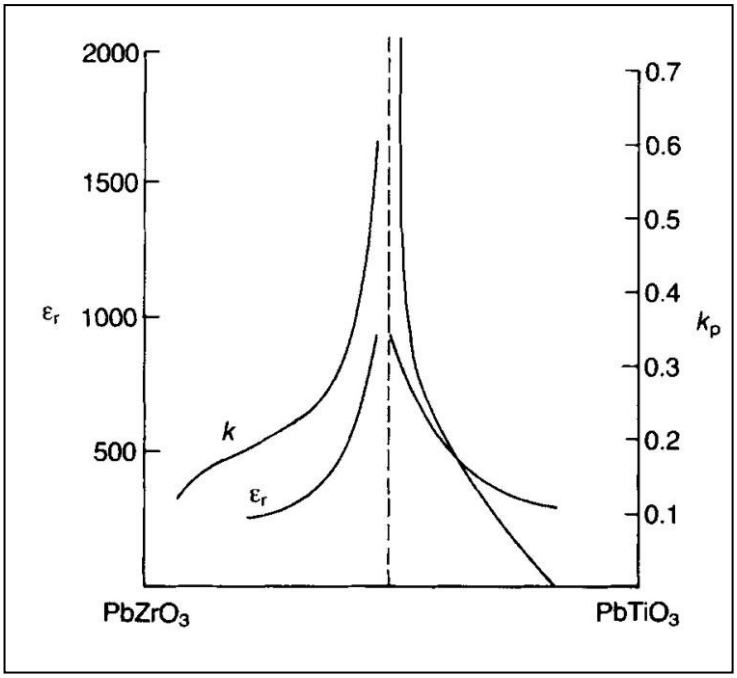
Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat (PZT) seramik ailesi, genel olarak PbO), ZrO_2 ve TiO_2 bileşiklerinden oluşmaktadır. PZT yapısı $BaTiO_3$ perovskit yapısıyla benzer özellikler taşımaktadır. A konumunda çift değerlikli (Pb^{2+}) ve B-konumunda dört değerlikli (Zr^{4+} ve Ti^{4+}) katyonlara sahiptir. PZT bileşikleri esasen $PbZrO_3$ ve $PbTiO_3$ kompozisyonlarının karışımlarından oluşur. $PbZrO_3$ oda sıcaklığında birim hücre parametreleri a = 0.588 nm, b = 1.176 nm, ve c = 0.820 nm olan ortorombik yapıya sahiptir. İki komşu birim kafesin oktahedral merkez konumdaki Zr^{4+} iyonlarının ters yönde dipol momentlere (anti-paralel) sahip olmasından dolayı net polarizasyon sıfırdır. Diğer bir deyişle, $PbZrO_3$ anti-ferroelektrik özelliği sahip olup T_c = 231°C'dir. Tetragonal yapıdaki $BaTiO_3$ ile izomorf olan $PbTiO_3$'ün ise kafes parametreleri a = 0.390 nm ve c = 0.415 nm'dir. Perovskit yapıdaki kurşunlu ferroelektrikler arasında en yüksek Curie sıcaklığına (495°C) sahip olan malzemedir [Carter and Norton, 2007].

$PbZrO_3$ ile $PbTiO_3$ katı çözelti oluşturarak, genel formülü $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ olan ve x değeri 0 ile 1 arasında değişen PZT diye adlandırılan yeni bir sistem oluşturabilmektedir. Şekil 2.18'de PZT katı çözeltisinin faz diyagramı gösterilmiştir [Noheda et al., 2000a], [Noheda et al., 2000b], [ACerS-NIST, 2004a].



Şekil 2.18: PZT katı çözeltisinin faz diyagramı.

Ferroelektrik seramiklerin faz diyagramları genellikle bileşimlerin miktarına bağlı olarak değişen faz geçiş sıcaklıkları kullanılarak çizilmektedir. Görüldüğü üzere PZT katı çözeltisinin faz geçiş sıcaklıkları bileşime bağlı olarak dramatik biçimde değişebilmektedir. PZT sistemi, $T > T_c$ için kübik yapıdadır ve paraelektrik bir davranış sergilemektedir. $T < T_c$ için ise bileşime bağlı olarak yapı rombohedral, tetragonal ya da monoklinik olabilmektedir. PZT katı çözelti sisteminde x = 0.5 civarında iki farklı yapının bir arada olduğu ve morfotrofik faz sınırı (MFS) diye adlandırılan bir sınır göze çarpmaktadır (bkz. Şekil 2.19).

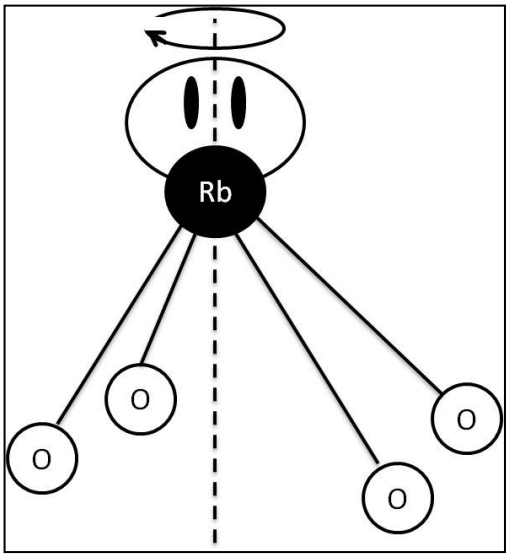


Şekil 2.19: PZT seramiğinin k_p ve ε_r değerlerinin bileşime göre değişimi.

Şekil 2.19'da oda sıcaklığındaki PZT'nin bileşime bağlı olarak özellikle MFS civarında özelliklerinde meydana gelen ani değişimler gösterilmiştir [Moulson and Herbert, 2003]. MFS civarı kompozisyona sahip PZT seramikleri çok daha yüksek k_p ve ε_r değerlerine sahiptir. Oda sıcaklığında PZT katı çözeltisi x ~ 0.47 civarında, Ti açısından zengin tetragonal ($PbTiO_3$) ile Zr açısından zengin rombohedral fazların ($PbZrO_3$) bir arada yer aldığı morfotrofik faz sınırı (MFS) mevcuttur. Oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ise MFS monoklinik faza dönüşür. PZT katı çözelti sisteminde en yüksek piezoelektrik özellikler MFS civarında ortaya çıkmaktadır. Bir çok ticari uygulamada MFS civarı PZT katı çözelti sistemleri tercih edilmektedir Zira, PZT sistemi MFS civarında avantajlı kristalografik morfolojiye

sahiptir. Tetragonal fazda altı, rombohedral fazda ise sekiz muhtemel kutuplanma doğrultusu olmasına karşın, tetragonal ve rombohedral fazların bir arada olduğu MFS'de olası kutuplanma doğrultusu sayısı on dörde ulaşmakta böylece daha iyi özellikler elde edilmektedir [Moulson and Herbert, 2003], [Newnham, 2005].

Şekil 2.18'deki PZT'nin bütün bileşimlerine ait T_c değerlerinin, $BaTiO_3$'ünkinden daha yüksek olduğu göz çarpmaktadır. Bunun altında yatan neden ise Pb^{2+} iyonlarının son dolu kabuklarının ötesinde yalnız çift (lone pair) elektronlar diye bilinen iki dış elektrona sahip olmasıdır. Yalnız çift elektronlara sahip Pb^{2+} ve Bi^{3+} gibi bu tür d^0 geçiş iyonları Rydberg iyonları diye isimlendirilir (bkz. Şekil 2.20) [Özgül, 1998]. Bu dış elektronlar komşusu olan oksijen iyonları ile kovalent bağ yapılmasına katkıda bulunarak asimetrik bir koordinasyon geometrisinin oluşmasına dolayısıyla kendiliğinden kutuplanmanın gelişmesine sebep olurlar [Trolier-McKinstry, 2008]. Oluşan bu fazladan kovalent bağların depolarize olması için ise çok büyük ısı enerjisine yahut diğer deyişle yüksek sıcaklığa gereksinim duyulur. Bu yüzden PZT katı çözelti sistemi yüksek T_c'ye sahiptir [Carter and Norton, 2007].



Şekil 2.20: Rydberg iyonun şematik gösterimi.

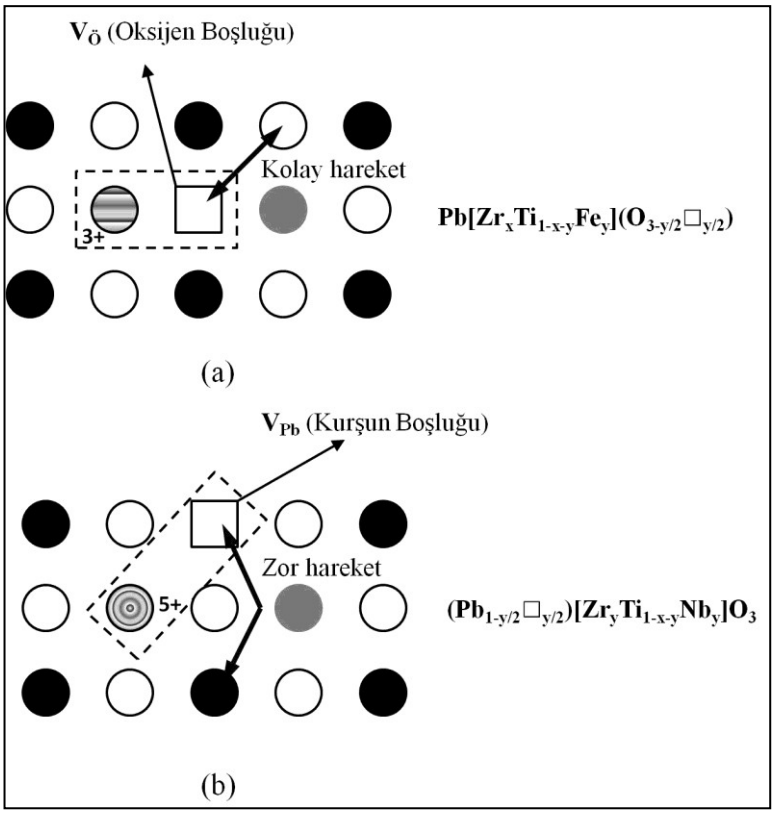
PZT bileşiklerinin bileşim ve mikroyapıları kontrol edilerek, genelde katkılar kullanılarak spesifik uygulamalar için mevcut özellikleri modifiye edilebilir. Bazen küçük miktardaki katkılar bile mevcut elektriksel ve elektromekanik özellikleri çarpıcı biçimde değiştirebilir. Tablo 2.1'de PZT sistemine yapılan farklı katkılar ve katkıların genel olarak özellikler üzerindeki etkileri gösterilmiştir [Özgül, 1998].

Yapılan katkılar sahip oldukları değerlik ve iyonik çaplarına göre perovskit yapının A ya da B-konumuna yerleşebilmektedir. Yerleştiği konumdaki iyonların değerliklerden daha düşük değerliğe sahip olan iyonlar alıcı (acceptor), daha yüksek değerliğe sahip olan iyonlar ise verici (donor) davranış sergilemektedir.

Tablo 2.1: PZT sistemine yapılan farklı katkılar ve katkıların özelliklerine etkileri.

<table>
<tr><th>Katkı Tipi</th><th>Katkı Örnekleri</th><th>Etkileri</th><th>PZT Tipi</th></tr>
<tr><td>A-konumu Alıcı</td><td>K^{+}, Rb^{+}</td><td rowspan="2">Fazla oksijen boşluğu konsantrasyonu
Yüksek mekanik kalite faktörü
Yüksek zorlayıcı alan
Zor kutuplanma ve depolarize edilebilme
Düşük dielektrik kayıp
Düşük dielektrik sabiti
Düşük domain duvar hareketliliği
Düşük piezoelektrik sabitleri</td><td rowspan="2">Sert PZT</td></tr>
<tr><td>B-konumu Alıcı</td><td>Fe^{+3}, Co^{+3}, Ga^{+3}, Se^{+3}, Cr^{+3}, Mn^{+3}, Al^{+3}, Mg^{+2}, Cu^{+2}</td></tr>
<tr><td>A-konumu Verici</td><td>La^{+3}, Bi^{+3}, Nd^{+3}</td><td rowspan="2">Düşük oksijen boşluğu konsantrasyonu
Düşük mekanik kalite faktörü
Düşük zorlayıcı alan
Kolay kutuplanma
Yüksek dielektrik sabiti
Yüksek dielektrik kayıp
Yüksek domain duvar hareketliliği
Anormal düşük yaşlanma davranışı
Yüksek piezoelektrik sabitleri</td><td rowspan="2">Yumuşak PZT</td></tr>
<tr><td>B-konumu Verici</td><td>Nb^{+5}, Sb^{+5}</td></tr>
</table>

Şekil 2.21, PZT'de meydana gelen alıcı ve verici katkı nedeniyle oluşan kusurları göstermektedir [Uchino, 2000]. Beyaz yuvarlaklar oksijen iyonlarını, siyah yuvarlaklar A-konumu kurşun iyonlarını, gri yuvarlaklar B-konumu iyonlarını, desenli yuvarlaklar +3 ve +5 değerlikli katkıları, beyaz kareler ise oluşan oksijen/kurşun boşluklarını temsil etmektedir. Şekil 2.21.a'da gösterildiği gibi perovskit yapıya sahip PZT'nin B konumundaki örneğin Zr^{4+} iyonu ile sisteme eklenen Fe^{3+} iyonunun yer değiştirmesi neticesinde sistemde bozulan değerlik ve konum dengesini korumak için oksijen boşluklarının ($V_O^{\bullet\bullet}$) oluşmasıyla alıcı davranış ortaya çıkar. Oluşan kusur denklemi Eşitlik 2.21'deki Kröger-Vink notasyonu ile ifade edilmektedir.



Şekil 2.21: PZT'de meydana gelen kusurlar. a) Alıcı katkı, b) Verici katkı.

$$O_2 + Fe_2O_3 \xrightarrow{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3} 2Fe'_{(Zr,Ti)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2V_{Pb}^X + 5O_O^X \qquad (2.21)$$

Eşitlik 2.21'de görüldüğü üzere sonuç olarak sistemde $Fe'_{(Zr,Ti)} - V_O^{\bullet\bullet}$ kusur çifti oluşmaktadır. Bu kusurlar yüksek sıcaklıklarda oluşmakta, oksijen boşlukları T_c'nin altında (örneğin oda sıcaklığı) bile yapıda kolayca hareket edebilmektedirler. Zira, oksijen boşluğunun komşusu olan oksijen iyonu ile arasındaki mesafe çok az olduğundan (~2.8 Å), $V_O^{\bullet\bullet}$ çok az enerji ile kolayca komşu oksijen iyonu konumuna hareket edebilir (bkz Şekil 2.25.a). Örneğin yapıya uygulanan elektrik alan neticesinde hareket eden $V_O^{\bullet\bullet}$ domain duvarlarında birikmesi ile oluşan mıhlama (pinning) etkisiyle domain duvar hareketleri engellenmektedir. Böylece domain duvar hareketi ya da domain döndürülmesi (switching) için daha fazla zorlayıcı elektrik alan (E_c) gerekmektedir. Domainlerin (diğer bir deyişle dipollerin) yeniden oryantasyonu sınırlandığından dolayı, alıcı katkı yapılmış PZT seramikleri düşük k_{ij}, düşük tan δ, düşük elastik esneklik ve yüksek elektriksel yorulma (fatigue) davranışına sahip zayıf bir histerisiz döngüsü sergiler. Bu tip özellikleri sergileyen piezoseramikler sert (hard) karakterli olarak tanımlanmakta olup sonar ve ultrasonik

dönüştürücü gibi yüksek güç cihazlarında kullanılırlar [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003], [Uchino, 2000].

Şekil 2.21.b'de gösterildiği gibi perovskit yapıya sahip PZT'nin B konumundaki örneğin Zr^{4+} iyonu ile sisteme eklenen Nb^{5+} iyonunun yer değiştirmesi neticesinde sistemde bozulan değerlik ve konum dengesini korumak için kurşun boşluklarının (V''_{Pb}) oluşmasıyla verici davranış ortaya çıkar. Oluşan kusur denklemi Eşitlik 2.22'deki Kröger-Vink notasyonu ile ifade edilmektedir.

$$1/2\,O_2 + Nb_2O_5 \xrightarrow{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3} 2Nb^{\bullet}_{(Zr,Ti)} + V''_{Pb} + V^X_{Pb} + 6O^X_O \qquad (2.22)$$

Eşitlik 2.22'de görüldüğü üzere sonuç olarak sistemde $2Nb^{\bullet}_{(Zr,Ti)} - V''_{Pb}$ kusur çifti oluşmaktadır. Kurşun boşlukları oda sıcaklığında yapıda kolayca hareket edemezler. Zira, kurşun boşluğunun komşusu olan en yakın kurşun iyonunu konumuna (A-konumu) gidebilmesi için hem çevresini sarmış olan oksijenleri aşması gerekmekte hem de kat etmesi gereken mesafe daha fazladır (bkz. Şekil 2.21.b). Verici katkı yapılmış PZT seramiklerinde verici iyonlar domainlerin yeniden oryantasyonunu sağlar ve malzeme bu ilave ile düşük E_c, yüksek P_r, yüksek k_{ij}, yüksek tanδ, yüksek elastik esneklik ve düşük yaşlanma davranışına sahip karesel histerisiz döngüsü sergiler. Bu tip özellikleri sergileyen piezoseramikler yumuşak (soft) karakterli olarak tanımlanmakta olup yüksek hassasiyet gerektiren hidrofon, ses yükseltici vb. uygulamalarda kullanılırlar [Carter and Norton, 2007], [Moulson and Herbert, 2003], [Uchino, 2000]. Diğer yandan izovalans (eş değerlikli), yer alan iyon diğeriyle eş değerlikli ve benzer iyonik boyuta sahip olduğu başka bir durum da söz konusudur.

Tablo 2.2'de sert PZT4 ve yumuşak PZT5A seramiklerinin sahip oldukları bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri gösterilmiştir. A konumundaki Pb^{2+} ile Ba^{2+} veya Sr^{2+} veya B konumundaki Zr^{4+} ile Sn^{4+} ile yer değiştirir. Katı çözeltiler genelde çok yüksek oranda bu tür ilavelerden içerir ve T_c değeri düşebilir. Histerisiz döngüsü ilave içermeyen bir yapıya göre çok az iyileşir. Düşük tan δ ve elastik esneklik ile yüksek yaşlanma oranı sergilerler. Bu tür seramikler güdümlü torpido gibi harekete geçirici uygulamalarda kullanılır [Carter and Norton, 2007]. Tablo 2.2'ye göz attığımızda sert ve yumuşak karakterli PZT4 ve PZT5A seramiklerinin bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri arasındaki farklar net bir şekilde görülebilmektedir [Zhang et al., 2005a], [Zhang et al., 2009].

Tablo 2.2: PZT4 ve PZT5A'nın elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

Özellik	Birim	PZT4	PZT5A
$\varepsilon^T_{33} / \varepsilon_0$	—	1300	1700
tan δ	%	0.6	2
k_p	—	0.58	0.6
d_{33}	10^{-12} C/N	289	374
d_{15}	10^{-12} C/N	496	584
s^E_{11}	10^{-12} m^2/N	12.3	16.4
s^E_{33}	10^{-12} m^2/N	15.5	18.8
Q_m	—	500	75
T_C	°C	328	365

2.8. Kurşun İçermeyen Doğa Dostu Piezoseramiklere Genel Bakış

Günümüz dünyasında piezoseramikler, geniş bir pazar payına sahip olmasının ötesinde, akıllı malzemeler ve sistemleri de içine alan bir çok farklı ticari uygulama alanında kullanılmakta ve bu alanlardaki teknolojik gelişmelerde çok önemli rol oynamaktadır. Akıllı malzemeler ve sistemler içinde bulundukları ortamda meydana gelen değişimleri, malzemenin fiziksel özelliklerinde veya çevreyle etkileşiminde oluşan değişimlerden yola çıkarak algılayan ve buna uygun, kullanışlı bir tepki vererek çevrede değişim yaratabilen malzemeler ve cihazlardır. Modern toplumlar için büyük önem arz eden bilişim, iletişim, ulaşım, sağlık, enerji gibi alanlarda piezoseramiklere gereksinim duyulmaktadır. Endüstriyel otomasyon, tıbbi görüntüleme, otomobil endüstrisi vb. alanlarda actuator (eyleyici), sensör (algılayıcı), transducer (dönüştürücü), üreteç (generator) olarak kullanılmaktadır. [Rödel et al., 2015], [Li et al., 2013b]. Piezoelektrik özellik, bir kaç farklı doğal malzemede var olmasına karşın bir çok modern cihazda çok düşük maliyetlerle üretilebilen çok kristalli piezoseramikler kullanılmaktadır. 50'lili yıllarda keşfedilen PZT seramiklerinin geniş bileşimsel ürün yelpazesine ve üstün özelliklere sahip olması PZT'yi endüstride en ya kullanılan piezoelektrik malzeme yapmıştır. Fakat özellikle 2000'li yıllarda sağlık ve çevresel kaygıların artmasından dolayı yüksek miktarda kurşun içeren ürünlerin kısıtlanması yönündeki yasal yaptırımlar ortaya çıkmıştır. 2006 yılında Avrupa Birliği kabul ettiği elektrik-elektronik cihazlardaki atıklar (WEEE) ve bazı zararlı maddelerin elektrik-elektronik ekipmanlarındaki kullanımının kısıtlanması (RoHS) yönergeleri ile zararlı maddelerin hem insan

sağlığı hem de çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin önlemesi amaçlanmıştır [WEEE, 2003], [RoHS, 2003]. Benzer düzenlemelerin Kuzey Amerika, Japonya, Kore ve Çin'de de yapılması planlanmaktadır [Li et al., 2013b]. Önde gelen zararlı maddelerden bir tanesi olan kurşun yüksek zehirliliğe sahip olduğundan maksimum kullanım miktarı ağrılıkça %0.1 ile sınırlandırılmıştır. Zira, metalik kurşunun akciğeri, deri ve gastroenterolojik organlar tarafından emilmekte kemik ve yumuşak dokulu organlarda kolayca birikmekte sonuçta dolaşım sistemi ve nörolojik sistemlere ciddi şekilde zarar vermektedir hatta ölüme bile yol açabilmektedir. Kurşun esaslı elektroseramiklerin üretiminde metalik kurşun kullanılmamakta, daha ziyade metalik kurşuna göre daha az zararlı olan PbO esaslı bileşikler kullanılmaktadır. PZT esaslı seramikler ağırlıkça %60'dan daha fazla PbO içermektedir. Havada olması gereken maksimum eşik limiti ise 0.1 mg/cm^3 olan PbO'nun insan için öldürücü dozu 4300 mg/kg'dır. Özellikle, PZT seramiklerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi sırasında yüksek buhar basıncına sahip olan PbO insan sağlığı ve çevreyi tehdit eden bir maddedir. Bunun yanında, yapılan bir çalışmada PZT seramiklerinin sulu ortamlarda stabil olmadığı, dahası su içerindeki PZT seramiğinin hem elektromekanik özelliklerinin zarar gördüğü hem de içerdiği kurşunun suya geçebileceği bildirilmiştir. Bu durum, kullanım ömrü sona ermiş kurşun ihtiva eden ürünlerdeki kurşunun geri dönüşümünün tam anlamıyla mümkün olamayacağını göstermesi açısından önem arz etmektedir. Ayrıca, PZT seramiğinin dağlanabilir (etchability) bir yapıya sahip olması nedeniyle, doğada atık halde bulunan PZT ihtiva eden ürünlerdeki kurşun, asit yağmurları vasıtasıyla çevreye yayılıp yeraltı sularına bulaşabilmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Komisyonu yayınladığı raporda, gelişmiş ülkelerdeki elektronik atıkların hacimsel artışının üstel (exponential) bir davranış sergilediği bildirilmiştir. Zira, günümüzde basit bir arabadaki kilit sensörü, rezistör ve piezoseramik enjektör gibi küçük elektronik cihazlarda bile yaklaşık 100 g PZT olduğu göz önüne alınırsa konun ne kadar ciddi bir boyuta ulaştığı daha iyi anlaşılacaktır. Sonuç olarak, giderek artan kısıtlayıcı ve yasaklayıcı yasa ve yönergelerle kurşun gibi maddelerin çevre ve sağlık üzerindeki zararlı etkilerinin azaltılması amaçlanmaktadır [Rödel et al., 2015]. 2011 yılında revize edilen RoHS yönergesine göre, 2016 ortalarına kadar (yönerge yenilenmediği takdirde) elektronik cihazlardaki kurşun içeren kapasitör gibi dielektrik ve piezoelektrik seramiklerin kullanımı sona erecektir [RoHS, 2011]. Fakat mevcut yasa ve yönergelerde, askeri, uzay ve Ar-Ge faaliyetlerinde kullanılan cihazlarda kurşun

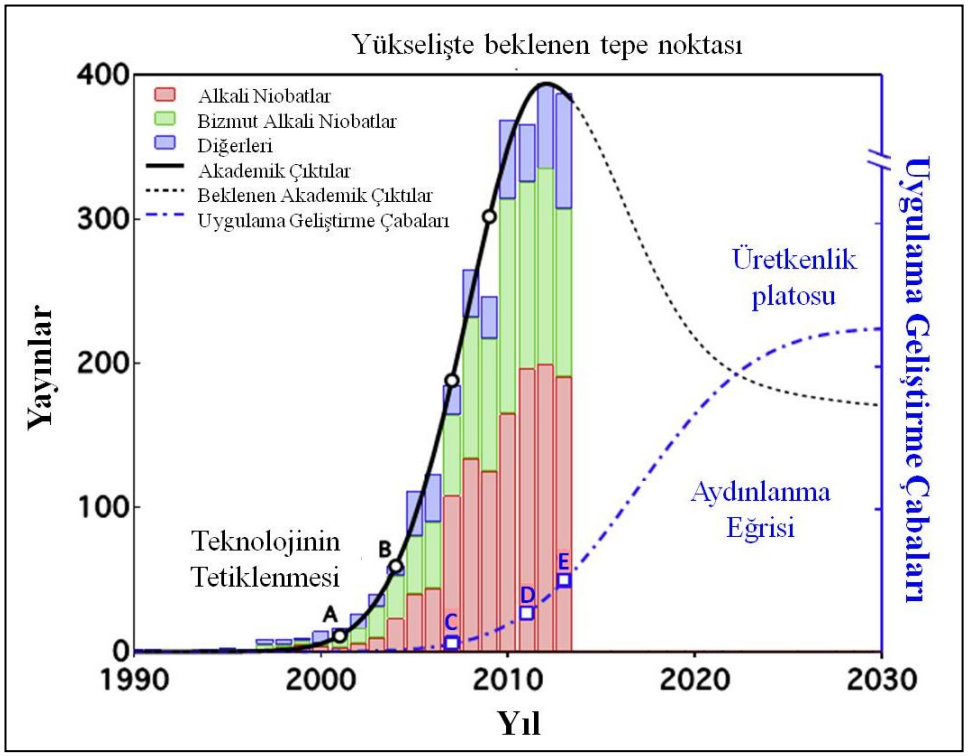
esaslı piezoelektrik malzemelerin kullanımı kapsam dışı tutulmuştur. Bunun yanında, teknik ve bilimsel nedenlerden ötürü kurşun esaslı piezoseramiklerin yerini alabilecek güvenilir alternatif kurşunsuz malzemeler geliştirilene kadar bazı kritik uygulamalar da şimdilik kapsam dışı tutulmuştur. Bunlar, güvenlik ve sağlıkta yarar/zarar bakımından avantajlı olan; piezoelektrik yakıt enjektörü, tıbbi görüntüleme ve tedavi cihazları, ultrasonik uzaklık sensörleri, tahribatsız muayene test cihazları gibi ürünlerdir. Bu bağlamda Avrupa Komisyonu Horizon 2020 gibi programlarla alternatif doğa dostu kurşunsuz malzemelerin geliştirmesi adına endüstriyel, ulusal ve akademik çalışmaları ciddi anlamda desteklemektedir. Kore, Japonya ve Çin gibi ülkelerde de bu konulardaki çalışmaları desteklemek adına ciddi adımlar atılmaktadır [Rödel et al., 2015].

2.9. Kurşunsuz Piezoseramik Araştırmalarının Dünü, Bugünü ve Yarını

Kurşun esaslı piezoseramiklere alternatif doğa dostu ve yüksek performanslı kurşunsuz piezoseramikler geliştirilmesi hususundaki araştırmaların gelişimini daha iyi anlayabilmek için olaya Şekil 2.22'ye göz atmak gerekir [Rödel et al., 2015]. Bu, 1990'dan günümüze kadar kurşunsuz piezoseramikler ile ilgili yapılmış ve gelecekte 2030 yılına kadar yapılması öngörülen; (i) akademik çalışmaları, (ii) uygulama geliştirme çabalarını ve (iii) bu konuda itici güç olan kilometre taşlarını gösteren kapsamlı bir figürdür. Şekil 2.26'de A ile işaretlenmiş olan Avrupa Birliği'nin kabul etmiş olduğu RoHS yönergesi, aslında bu konudaki teknolojiyi tetiklemiş olan önemli bir kilometre taşıdır. Bu yönergenin kabulünden kısa bir müddet sonra (B noktası) 2004 yılında Saito ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sayesinde ilerleyen 9-10 yıl içinde bu konuda yapılan çalışmalarda müthiş bir artış meydana gelmiştir [Saito et al., 2004].

2012 yılında hakemli dergilerde yayımlanmış olan yayınların yükseliş trendinin son bularak beklenen tepe noktasına ulaştığı düşünülmektedir. Zira, özellikle 2011-2013 arasındaki çalışmalara bakıldığında, bu yıllarda yayın sayısının neredeyse yatay bir seyir izlediği göze çarpmaktadır. Bu durumun altında yatan sebeplerden en önemlisi, gelişimin çok hızlı olması nedeniyle bu alanla ilgili çalışma yapacak yeni araştırmacıların çalışacak konu bulmakta zorlanmalarıydı. Şimdiye kadar umut veren birçok yenilik ortaya çıkmıştır, bundan sonra ise gelişmenin devam

etmesi için sürecin çok iyi anlaşılması, yönetilmesi ve tamamlayıcı uzmanlık yaklaşımıyla desteklenmesi gerekmektedir. Özellikle kurşun esaslı piezoseramikler konusunda çalışan araştırmacıların müştereken bu sürece yenilikçi fikirleri ile katkıda bulunabilecekleri düşünülmektedir. Bu olmazsa, ilerleyen yıllarda kurşunsuz piezoseramikler ile ilgili yayın sayılarının azalan bir trend sergileyerek araştırmalardaki minimum üretkenlik düzeyine ulaşacağı öngörülmektedir. Böyle bir durumun gerçekleşmesi, kurşun esaslı piezoseramikler alanında yatırımları ve çalışmaları olan şirketlerin sisteme dahil olması hususunda itici güç olabilir böylece şirketlerin sahip oldukları son teknoloji (state-of-the-art technology) yeni ürünlerin ortaya çıkmasına vesile olabilir.



Şekil 2.22: Kurşunsuz piezoseramikler üzerine yapılan araştırmaların evrimi.

Toyota ve Murata gibi bazı köklü ve büyük firmalar 90'ların sonlarından itibaren bu konuyla ilgilenmektedirler. Şekil 2.26'daki uygulama geliştirme çabalarına göz attığımızda; Honda şirketi tarafından kurşunsuz seramikler kullanılarak üretilen Langevin tipi cıvata kenetlenmiş ultrasonik dönüştürücünün ilk kez ticari bir uygulama olan ultrasonik temizleme banyosunda kullanılması (C noktası) bu konudaki ilk kilometre taşlarındandır. Bunu, çok katmanlı (multilayer) eyleyicilerin geliştirilmesi (D noktası) ve akım ölçer (flow meter) gibi uygulamalar

için orta ölçekli (50 kg) toz hazırlanması (E noktası) izlemiştir. Kısacası, şirketlerin uygulama geliştirme çabaları ve uzmanlıkları, bu konuda çalışmaya istekli ve sosyal sorumluluk sahibi insan gücünün sisteme dahil olması ve yeni araştırma fonlarının bir arada harmanlanması ise "aydınlanmaya" diye nitelendiren ivmelenme ortaya çıkacaktır. Eğer bu öngörüler gerçekleşirse tahminen 2020-2025 gibi "üretkenlik platosuna" ulaşılabilecektir. Dolayısıyla, ileri ki yıllarda bilimsel yayınlar azalacak olsa bile uygulama geliştirme çabalarının meyvelerini vermesiyle kurşunsuz piezoseramiklerin çeşitli uygulamalarda karşımıza çıkacağı öngörülmektedir [Rödel et al., 2015].

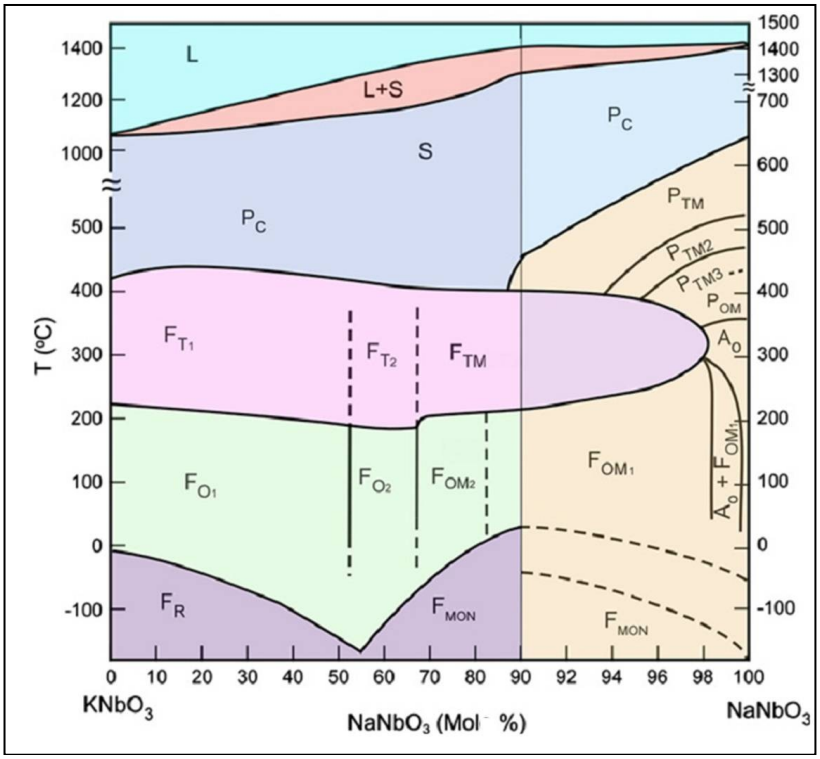
2.10. Perovskit Yapıya Sahip Kurşunsuz Piezoseramikler

Kurşunsuz piezoseramik ailesi, perovskit, tungsten bronz ve bizmut tabakalı yapıya sahip çok geniş bir malzeme gurubunu kapsamaktadır. Diğer kurşunsuz yapılara kıyasla ABO_3 tipi perovskit yapı bileşim açısından çok daha zengin bir seçeneğe sahiptir. Yüksek performanslı kurşunsuz piezoseramikler geliştirilmesi hususunda yaygın olarak bileşime dayalı mühendislik yaklaşımından yararlanıyor olunması ve diğer yapılara kıyasla genel olarak daha üstün piezoelektrik özellikler sergilemesi, perovskitler üzerinde çok daha yoğun çalışmaların yapılmasının önünü açmıştır. En çok ilgi çeken kurşunsuz perovskitler, "titanat" ve "niobat" esaslı ve bunların katı çeşitli çözeltileridir [Leontsev and Eitel, 2010]. 2004 yılında Saito ve arkadaşları tarafından yapılan devrim niteliğindeki bir çalışma, bilim çevrelerinde büyük bir heyecan yaratmış ve gözlerin alkali niobat esaslı kurşunsuz piezoseramiklere çevrilmesine neden olmuştur. Zira bu çalışmada, ortalama bir d_{33} (80 pC/N) değerine sahip saf $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ (KNN) seramiği, Li, Ta ve Sb ile modifiye edilip şablonlu tane büyümesi yöntemiyle yönlendirilerek 416 pC/N gibi çok daha yüksek bir d_{33} değeri elde edilmiştir. Aslında bu çalışmayla, üstün piezoelektrik özelliğe sahip kurşunsuz bir malzemenin ilk kez üretilmesinin de ötesinde, kurşunlu piezoseramiklere alternatif nitelikte doğa dostu malzemeler geliştirme hususunda akademik çevrelerde müthiş bir motivasyonun oluşmasının sağlamıştır [Saito et al., 2004]. Şekil 2.26'ya yeniden göz attığımızda, son on yıl içerisinde kurşunsuz piezoseramik ile ilgili yayın sayılarındaki artış, alkali niobat perovskitlerin kurşun esaslı piezolektrik malzemelerin yerine kullanılabilme potansiyeli fark edildikten sonra birçok araştırma ve çalışma bu malzemelerin proses

ve elektriksel özelliklerini geliştirmek üzerine yoğunlaşmış olmasından kaynaklanmaktadır. Zira, bilim insanlarının özellikle KNN'yi ticarileşebilecek en umut vaat eden kurşunsuz piezoseramik olduğunu düşünmesi böyle bir tablonun oluşmasındaki en önemli etkendir.

2.11. Potasyum Sodyum Niobat (KNN) Esaslı Kurşunsuz Piezoseramikler

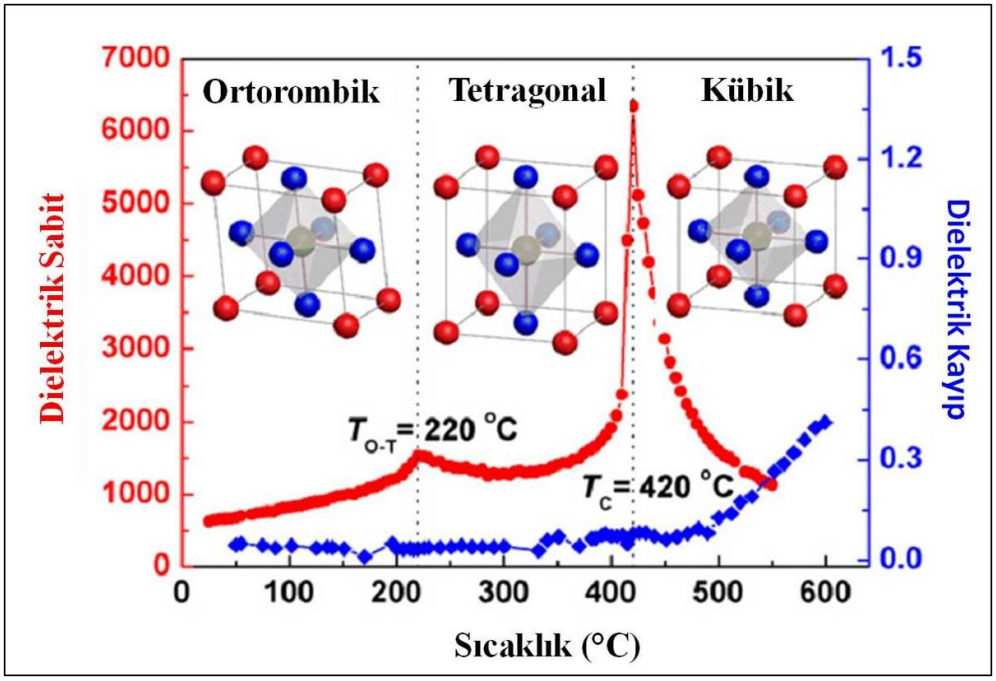
$(1-x)KNbO_3$-$xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait faz diyagramı Şekil 2.23'de gösterilmiştir [Jaffe et al., 1971]. İlk olarak 50'li yıllarda yapılan öncü çalışmalarda, $(1-x)KNbO_3-xNaNbO_3$ katı çözelti sisteminin $x\sim0.5$ civarında kayda değer ferroelektrik ve dielektrik özellikler sergilediği ortaya koyulmuştur [Shirane et al., 1954b], [Egerton and Dillon, 1959].



Şekil 2.23: $(1-x)KNbO_3$- $xNaNbO_3$ katı çözelti sistemine ait faz diyagramı.

İlk olarak 1951 yılında yapılan bir çalışma ile yüksek Curie sıcaklığına (T_c=435°C) sahip ve ferroelektrik özellik sergileyen $KNbO_3$ (KN) sistemi keşfedilmiştir [Matthias and Remeika, 1951]. $BaTiO_3$'e benzer bir faz dönüşümüne sahip olan saf KN, düşük sıcaklıklarda (T < -10°C) rombohedral, oda sıcaklığında

ortorombik, 225°C-435°C arasında tetragonal ve yüksek sıcaklıklarda ($T > T_c$) ise kübik yapıya sahiptir [Shirane et al., 1954a]. Normal sinterleme şartlarında sinterlenmesi zor olan KN seramikleri, ergime sıcaklığına çok yakın bir sıcaklıkta (1050°C) %96 göreceli yoğunlukta üretilmiş; fakat çok dar bir sinterleme sıcaklık aralığına sahip olan KN sisteminde, sinterlemenin kontrol edilmesinin zor olduğu bildirilmiştir [Nagata et al., 2007]. Alkali niobat ailesinin diğer bir üyesi olan $NaNbO_3$ (NN), oda sıcaklığında antiferroelektrik özellik sergileyen ortorombik perovskit yapıya sahiptir. NN yüksek paraelektrik faz sıcaklığına sahip olmasına rağmen, KN'ye kıyasla çok daha karmaşık (yedi aşamalı) bir faz dönüşümü sergilemektedir. NN'nin kompleks yapısı esasen oksijen oktahedralinin eğilmesi (tilti) ile ilintilidir. Na^+ iyonuna kıyasla daha büyük iyonik çapa sahip K^+ iyonu, bulunduğu konumdaki 12 koordinasyonu çok daha sıkı biçimde doldurduğu içim KN'de böyle bir durum söz konusu değildir. Fakat ilginçtir ki, çok az miktarda (%2) K^+ iyonun sisteme girmesi bile NN'nin başlangıçtaki yapısını değiştirmek için yeterlidir. Dahası, K:Na oranın yaklaşık 1:1 olduğu çok geniş bir kompozisyon aralığında kadar, oksijen oktahedral eğilmesi (tilt) durumu mevcuttur. Sıcaklığın artmasıyla beraber KNN seramiği, Şekil 2.24'de gösterildiği gibi KN'ye benzer bir faz geçişi sergilemektedir [Li et al., 2013b].



Şekil 2.24: $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ seramiğinin dielektrik sabit ve kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri.

$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) sisteminin, iki farklı ortorombik fazın bir arada olduğu bir MFS'ye sahip olduğu bilinmektedir [Jaffe et al., 1971]. Görüldüğü üzere, oda sıcaklığında ortorombik yapıya (mm2) sahip olan KNN seramiği 220°C'de önce tetragonal (4mm), 420°C'de ise kübik yapıya dönüşmektedir [Li et al., 2013b]. Ayrıca, Şekil 2.23'deki KNN faz diyagramında, ortorombik yapının aşırı düşük sıcaklıklarda (cyrogenic) bile var olduğu görülmektedir.

2.12. KNN Piezoseramiklerinin Proses ve Sinterleme Zorlukları

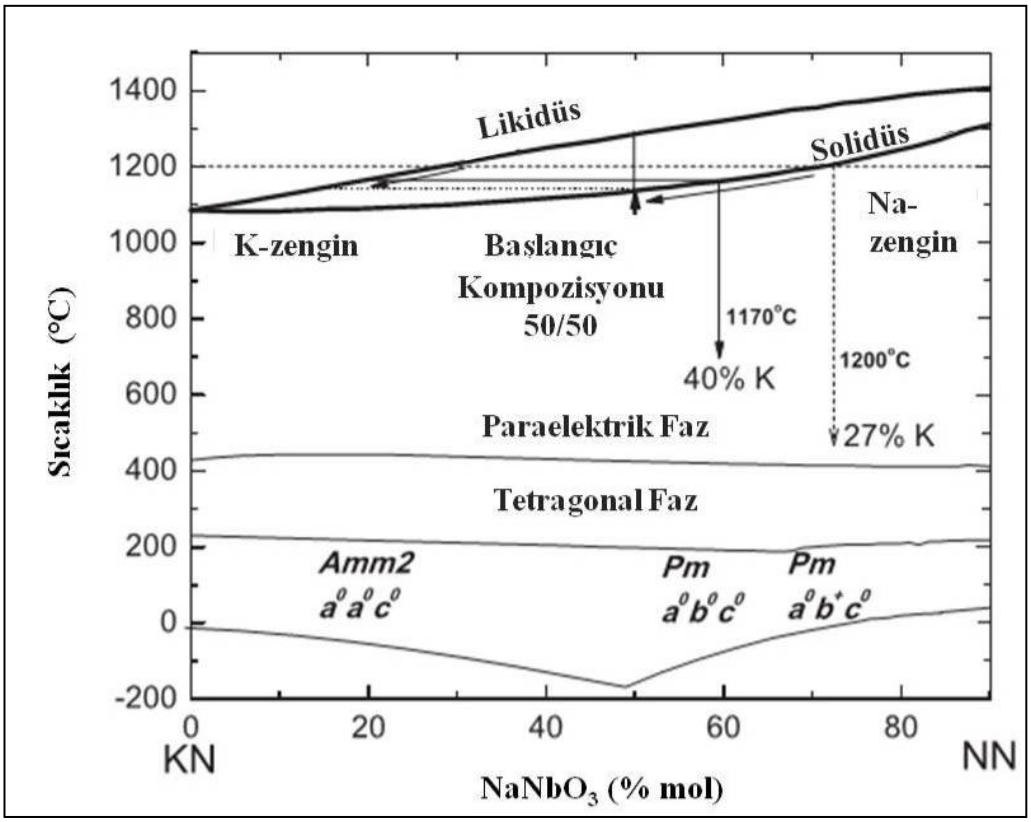
Farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri Tablo 2.3'de özetlenmiştir [Egerton and Dillon, 1959], [Jaeger and Egerton, 1962], [Li et al., 2006]. Özellikle yoğunluk değerlerine baktığımızda normal sinterleme koşularında yüksek yoğunlukta KNN seramiği üretmenin çok zor olduğunu görmekteyiz. KNN'nin teorik yoğunluğunun 4.51 g/cm^3 olduğu göz önünde bulundurulduğunda normal sinterleme ile göreceli olarak %94 yoğunlukta üretilebildiği görülmektedir. Fakat, sıcak pres ve sprak plazma sinterleme gibi özel yöntemlerle ~ %99 göreceli yoğunluğa sahip KNN seramiğinin üretilebilmesi mümkün olmaktadır.

Tablo 2.3: Farklı sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiş KNN seramiklerinin yoğunlukları ile bazı elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

Malzeme (Sinterleme yöntemi)	**ρ (g/cm^3)**	**d_{33} (pC/N)**	**k_p -**	**$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (tanδ)**	**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

Saf KNN'nin yoğunluğundaki artış sayesinde elektriksel ve elektromekanik özelliklerinin iyileştiği açıkça görülmektedir. Bu durumun altında yatan neden ise, tüm seramik malzemelerde olduğu gibi mikroyapı-özellik arasındaki yakın ilişkidir. Yoğunlaşma problemi olan, diğer bir deyişle gözenek içeren ve mikroyapısı homojen

olmayan KNN seramiklerinden güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar almak zordur. Esasen KNN sistemin ticarileşmesi önündeki en büyük engel; KNN seramiklerinin saf halde yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç nedeniyle tekrar üretilebilirliğinin düşük olmasıdır. Yüksek sıcaklık faz kararsızlığı/ayrışması, kübik şekle sahip taneler (faceted morphology), proses sırasında kullanılan alkali karbonatların ortamdaki nemi bünyesine alması (hygroscopic nature), yüksek buhar basıncına sahip alkalilerin sinterleme sırasında uçması, aşırı tane büyümesi ve sinterleme sıcaklık aralığının dar olması, KNN seramiklerinin düşük sinterlenebilirlik sergilemesinin altında yatan nedenler olarak sıralanabilir [Jaffe et al., 1971], [Zhen and Li, 2007], [Gupta et al., 2012], [Jenko et al., 2005], [Wang et al., 2008b], [Hoffmann et al., 2012], [Safari and Hejazi, 2012], [Park and Nahm, 2012], [Zhen and Li, 2006], [Zuo et al., 2006], [Ahn et al., 2009]. Bunlar arasında; saf KNN seramiklerinin sergilemiş olduğu yüksek sıcaklık faz kararsızlığı, KNN'nin yeniden üretilebilirliğinin düşük olmasındaki en önemli sebeptir. Şekil 2.25'de, başlangıç kompozisyonu 50/50 olan KN/NN'de sıcaklığın artışına bağlı olarak likidüs ve solidüs çizgileri civarında meydana gelen faz ayrışması gösterilmiştir [Zhang et al., 2011].



Şekil 2.25: KN-NN faz diyagramında likidüs ve solidüs çizgileri civarında meydana gelen faz ayrışması.

KNN katı çözeltisi, düşük ergime sıcaklığına sahip (1090°C) KN ve yüksek ergime sıcaklığına sahip (1420°C) NN'den müteşekkildir. Başlangıç kompozisyonu 50/50 (K/Na) olan KNN sistemi, solidüs sıcaklığının (1140-1160°C) üzerinde sıvı faz oluşmaya başladığı için kararsız bir davranış sergilemektedir [Jaffe et al., 1971], [Leontsev and Eitel, 2010]. Bununla beraber, yatay (flat) solidüs ve likidüs çizgilerine sahip KNN sisteminde, sıcaklıktaki en ufak bir değişim bile kompozisyonda büyük değişimlere neden olmaktadır. Şekil 2.25'deki faz diyagramına göre, başlangıç kompozisyonu 50/50 (K/Na) olan KNN sistemi, sıcaklığın artmasıyla beraber, Na bakımından zengin bir katı faza ve K bakımından zengin sıvı faza ayrışmaktadır. Örneğin, 1200°C'de $(K_{0.27}Na_{0.73})NbO_3$ katı ve $(K_{0.73}Na_{0.27})NbO_3$ sıvı fazlar denge halindedir. Eğer, proses şartları dikkatli biçimde kontrol edilmez ise, sistemdeki K ve Na'nın homojen olmayan dağılımı nedeniyle segregasyon, düzensiz domain yapıları, uniform olmayan taneler ve yüksek dielektrik kayıplara neden olan tane sınırları oluşur [Zhang et al., 2011].

2.13. KNN Piezoseramiklerinin Proses ve Sinterleme Çözümleri

KNN'nin sinterlenebilirliğini geliştirmek için baş vurulan çeşitli yaklaşımlardan bazıları; sinterlenmeyi kolaylaştırıcı bileşiklerin ilavesi, A ve/veya B konumu dopantlar ile katkılanması, fazladan (excess) alkali ve/veya niobiyum eklenmesi, sıcak presleme, spark plazma sinterleme, kontrollü atmosfer altında sinterleme gibi yöntemlerin uygulanmasıdır [Jaeger and Egerton, 1962], [Li et al., 2013b], [Zuo et al., 2006], [Malic et al., 2005], [Li et al., 2006], [Saito and Takao, 2006], [Acker et al., 2010], [Fisher et al., 2011], [Rödel et al., 2009], [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b], [Ryu et al., 2007]. 1160°C üzeri sıcaklıklarda faz ayrışması meydana geldiği için [Jaffe et al., 1971], yüksek sıcaklıklarda sinterleme maalesef KNN seramiklerini piezoelektrik uygulamalar için kullanışsız kılmaktadır. Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için akla gelen ilk çare ise sıvı faz sinterlemeye geçmektir. KNN için ideal sinterleme destekleyici katkı (aid), çok az miktarda sıvı faz oluşumu ile sinterleme sıcaklığını etkin bir biçimde düşürerek yüksek yoğunluğa ve bileşimsel kararlılığa sahip seramik üretimini sağlayacak nitelikte olmalıdır [Li et al., 2013b]. Yaygın olarak kullanılan ve uygun maliyetli olan yaklaşım oksit esaslı sıvı faz yapıcı bileşiklerin eklenmesidir.

Tablo 2.4'de KNN seramikleri için kullanılan bazı sıvı faz yapıcıların sinterleme sıcaklığı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri gösterilmiştir [Malic et al., 2005], [Seo et al., 2009], [Park et al., 2004], [Bernard et al., 2008], [Lin et al., 2008a], [Guo et al., 2004a], [Yang et al., 2012]. KNN seramiklerinin sıvı faz sinterlenmesi hususunda, Li_2O veya CuO ile yapılan çalışmalar öne çıkmaktadır [Zhen and Li, 2006], [Alkoy and Papila, 2010], [Alkoy and Berksoy, 2010], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012], [Alkoy et al., 2012], [Wang et al., 2008a].

Tablo 2.4: KNN seramikleri için kullanılan bazı sıvı faz yapıcıların sinterleme sıcaklığı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri.

	T_{sinter} (°C)	**ρ (g/cm^3)**	**$\varepsilon^T_{33} / \varepsilon_0$**	**tanδ (%)**	**Q_m**	**d_{33} (pC/N)**
KNN + %0.5 mol CaO	1115	4.23	495	1.2	-	95
KNN + %0.5 mol SrO	1115	4.33	500	4	-	95
KNN + %2.5 mol V_2O_5	900	4.28	245	-	232	120
KNN + %1 mol ZnO	1050	4.28	500	< 1	~140	123
KNN + ~ %1.5 mol GeO_2	1000	4.31	397	2	77	120
KNN + %0.25 mol MnO_2	1060-1120	4.35	~360	~1.5	~300	117
KNN + %6 mol LiO_2	1040-1100	4.35	534	4	-	235
KNN + %1 mol CuO	1100	4.48	280	0.15	2100	-

KNN sistemine yapılan Li_2O katkısı, sinterleme sıcaklığını düşürerek yoğunlaşmayı iyileştirmekte, T_c'yi artırırken, ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı ($T_{O\rightarrow T}$) azaltmaktadır. Faz geçiş sıcaklığı oda sıcaklığı civarına çekildiği için mevcut polarizasyon yönü sayısı artmakta, böylece özellikle d_{33} ~ 200-300 pC/N

bandına kadar yükselmektedir [Wu et al., 2015]. Fakat, literatürdeki Li katkılı KNN esaslı seramikler için bildirilen d_{33} değerleri ±150 pC/N arasında değişiklik göstermektedir [Li et al., 2013b]. Ayrıca, özellikle Li'nin diğer alkali elementlere nazaran 1000°C'den yüksek sıcaklıklarda sistemden çok daha yüksek oranlarda uçmaya meyilli olması elektriksel özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir [Li et al., 2013b]. Bu durum Li_2O katkılı KNN seramiklerin tekrar üretilebilirliği konusunda ciddi sıkıntılar ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan Li_2O katkılanmasının diğer bir dezavantajı, seramiklerde meydana gelen sızıntı akımı (leakage current) nedeniyle yüksek elektriksel kayıplara neden olmasıdır [Matsubara et al., 2005a]. Bu durum enerji yoğun uygulamalar için arzu edilen bir hal değildir. CuO ilavesinin ise, özellikle $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN) şeklinde yapıldığında, hem sinterlenebilirliği (yoğunlaşmayı) artırdığı hem de seramiğe sert karakter kazandırdığı görülmüştür [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b], [Alkoy and Papila, 2010], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012], [Lim et al., 2012], [Wang et al., 2009], [Yang et al., 2012], [Ahn et al., 2008], [Lin et al., 2008b], [Lim et al., 2010a].

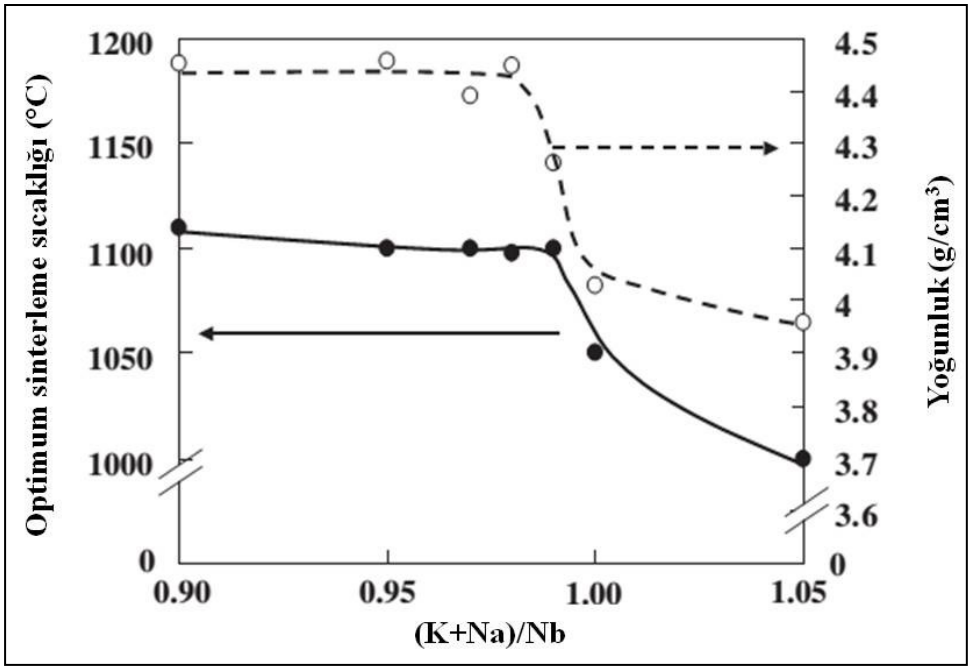
Tablo 2.5'de CuO esaslı katkılar yapılmış olan KNN seramiklerinin bazı özellikleri verilmiştir [Yang et al., 2012], [Alkoy and Berksoy, 2010], [Alkoy and Papila, 2010], [Lin et al., 2007a], [Matsubara et al., 2005b], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2012]. Alkali niobat esaslı seramiklere CuO şeklinde yapılan başlangıç ilavesi düşük ergime sıcaklığına sahip olan (1050°C) tungsten-bronz tipi ikincil bir faz olan KCN'nin oluşmasına neden olabilmektedir. Sıvı faz sinterlemeyi tetikleyen KCN sayesinde sistemin sinterleme sıcaklığı düşmekte böylece hem yüksek yoğunluğa sahip KNN esaslı seramikler üretilebilir hale gelmekte hem daha üstün piezoelektrik özellikler elde edilebilmektedir [Matsubara et al., 2005b], [Tsai et al., 2013], [Azough et al., 2011], [Li et al., 2007], [Su et al., 2010a]. Fakat, KNN'ye direkt CuO formunda yapılan ilave her zaman yoğunlaşma, dolayısıyla elektriksel özellikler açısından avantaj sağlamamaktadır. Zira, Matsubara ve ark. CuO ile katkılanmış KNN seramiklerinin sinterlenmesi hakkındaki çalışmalarında KNN'nin stokiyometrisinin, özelikle alkali/niobiyum oranının ((K+Na)/Nb), sistemin yoğunlaşma davranışını çarpıcı biçimde etkilediği bildirilmiştir [Matsubara et al., 2005b], [Hoffmann et al., 2012]. (K+Na)/Nb oranı ≥ 1 olan KNN'nin kalsinasyon sonrası yapıdaki $K_4Nb_6O_{17}$ nedeniyle suyu bünyesine alma (hygroscopy) eğiliminin olduğu, bunun da sistemin sinterlenmesini olumsuz biçimde etkilediği bildirilmiştir [Acker et al., 2010].

Tablo 2.5: CuO esaslı bileşikler ilave edilmiş KNN seramiklerin özellikleri.

	ρ (g/cm^3)	**k_p**	**tanδ (%)**	**Q_m**	**$\varepsilon^T_{33} / \varepsilon_0$**	**d_{33} (pC/N)**
KNN + %0.75 mol CuO	4.48	0.42	0.15	2100	280	-
KNN + %1 mol CuO	-	0.27	1	551	335	82
KNN + %1.5 mol CuO	4.41	027	-	772	-	120
0.99KNN-0.01BT + %1 mol CuO	4.46	0.4	0.5	1940	230	~ 90
KNN + %0.5 mol KCN	4.40	0.41	1	1400	-	-
KNN + %0.5 mol KCN	4.40	0.36	0.6	1500	292	90
KNN + %0.55 mol KCN	4.32	0.36	0.3	1850	290	97

(K+Na)/Nb oranı ≥ 1 olan KNN'ye CuO ilave edildiğinde yoğunluğun arttığı ancak Arşimed ölçümü sırasında su içinde çözünmeye başladığı, diğer yandan kesme işlemleri sırasında yine su nedeniyle seramiklerin parçalandığı bildirilmiştir. Alkali oranının artması, seramiğin suyu bünyesine alma (hygroscopy) eğiliminin artmasına neden olmaktadır. Şekil 2.26'da %0.4 mol CuO ilavesi edilmiş KNN sisteminin sinterleme sıcaklığı ve yoğunluğuna, (K+Na)/Nb oranının etkisi gösterilmiştir [Matsubara et al., 2005b]. Sistemdeki fazladan alkali miktarı ne kadar yüksekse ise sistemin sinterleme sıcaklığı düşmekte fakat su ile reaksiyona giren fazladan alkaliler nedeniyle yoğunluk değerleri 4 g/cm^3 (teorik yoğunluğun ~ %89) gibi çok düşük değerlere kadar gerilemektedir (bkz. Şekil 2.26). Diğer yandan, (K+Na)/Nb oranı 0.95-1 olan KNN'ye CuO ilave edildiğinde ise, fazladan Nb nedeniyle suyu emme eğilimi yüksek ikincil alkali fazların yerine diğer bir faz olan ikincil KCN fazı oluşmaktadır. Düşük ergime sıcaklığına sahip ve suyu emme eğilimi olmayan KCN, sıvı faz sinterlemeyi tetikleyerek seramiğin yoğunluğunun 4.4 g/cm^3 (teorik yoğunluğun ~ %98) gibi çok yüksek değerlere ulaşmasına neden olmaktadır. CuO

ilave edilmiş (K+Na)/Nb oranı < 1 olan KNN'ye ait X-ışını kırınım desenlerinde, ana perovskit fazın yanı sıra fazladan Nb nedeniyle oluşmuş ikincil KCN fazı ayırt edilebilmektedir [Matsubara et al., 2005b].

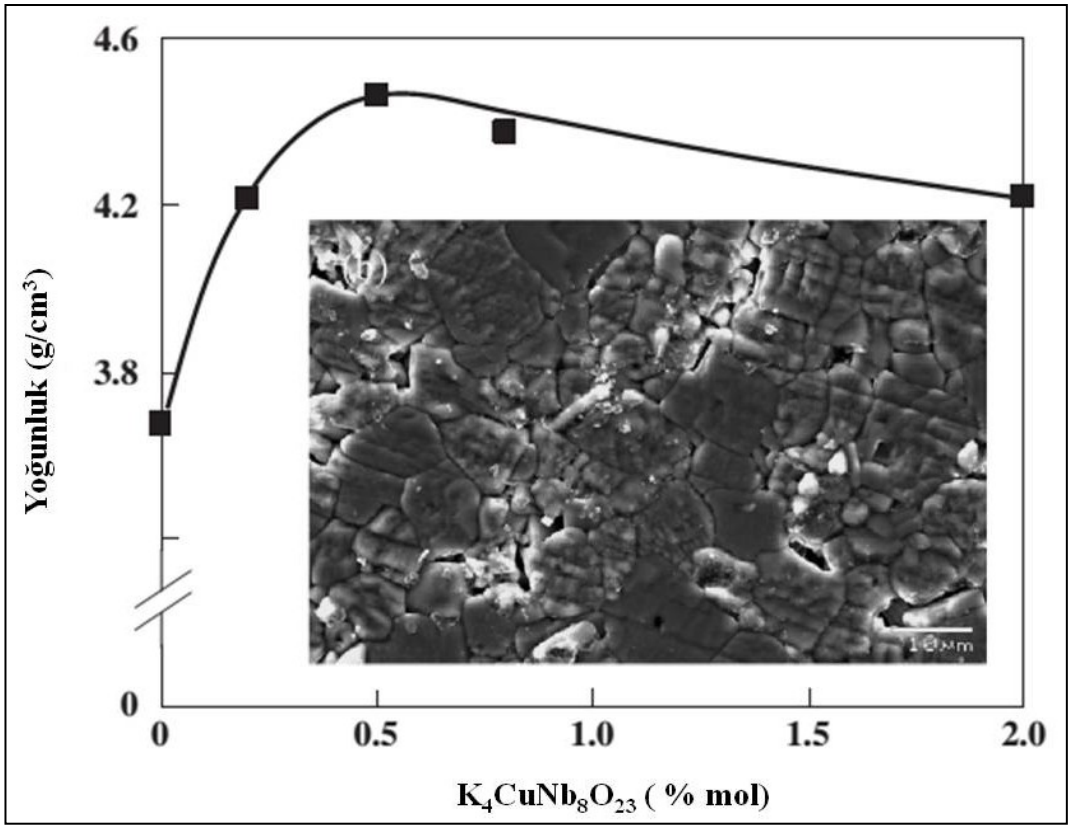


Şekil 2.26. %0.4 mol CuO ihtiva eden KNN seramiklerinin yoğunluk ve sinterleme sıcaklıklarına (K+Na)/Nb oranının etkisi.

Matsubara ve ark. CuO ile katkılanmış KNN'nin sinterlenmesi sırasında "KCN'nin oluşmasının" KNN'nin yoğunlaşmasındaki en önemli faktör olduğunu vurgulamışlardır [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b]. Bundan dolayı çalışmalarında bir sonraki aşamada KNN'ye bakır ilavesinin KCN formunda yapıldığında ne gibi etkiler olduğunu gözlemlemişlerdir. (K+Na)/Nb oranı 1 olan KNN sistemine bakır ilavesi KCN şeklinde yapıldığında, yüksek yoğunluğa sahip ve su emme eğilimi olmayan seramiklerin üretebildiği bildirilmiştir [Matsubara et al., 2005b].

Şekil 2.27'de KCN miktarına bağlı olarak KNN seramiklerinin yoğunluklarının nasıl değiştiği ve optimum şartlarda sinterlenen seramiğe ait mikroyapı gösterilmiştir [Matsubara et al., 2005b]. Farklı oranlarda KCN ilave edilmiş KNN-KCN seramikleri 1100°C'de 1 saat sinterlendiğinde optimum yoğunluk değerinin, %0.5 mol KCN ilavesiyle elde edildiği görülmekte, mikroyapı ise sonucu bu durumu desteklemektedir. Stokiyometrik KNN'ye KCN ilavesi yapılması sistemde sıvı faz sinterlemeyi tetiklemesinin yanında aynı zamanda KCN'nin içerdiği yüksek Nb

miktarı sayesinde (K+Na)/Nb < 1 olmaktadır. Sonuç olarak, stokiyometrik KNN'ye %0.5 mol KCN eklendiğinde, (K+Na)/Nb oranı 0.98 olmakta, dolayısıyla yapıda bulunan fazladan Nb sistemin yoğunlaşmasına ayrıca bir katkı sağlamaktadır.



Şekil 2.27: (K+Na)/Nb oranı 1 olan KNN seramiklerinin yoğunluklarının KCN miktarına bağlı olarak değişimi. %0.5 mol KCN içeren KNN seramiğine ait mikroyapı.

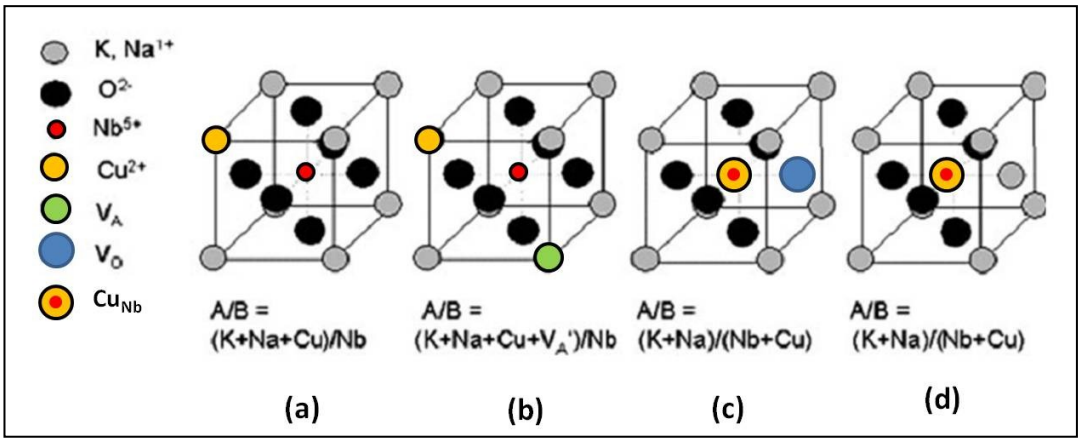
KNN sistemi %0.5 mol KCN ile katkılandığında hem seramiğin oksijen atmosferi altındaki sinterleme sıcaklığı yaklaşık 50°C azalmış hem de seramik yoğunluğu 4.40 g/cm^3'e erişerek neredeyse KNN'nin teorik yoğunluğu olan 4.51 g/cm^3'e yaklaşmıştır [Matsubara et al., 2004]. Bu yoğunluk değeri sıcak pres sinterleme ve sprak plazma sinterleme ile saf KNN için elde edilen yoğunluklar ile başa baştır [Jaeger and Egerton, 1962], [Li et al., 2006]. KCN ilavesiyle KNN seramiklerinin sinterleme sıcaklıkları KNN'nin faz ayrım sıcaklığı olan 1160°C'nin altına çekilmiş böylece sinterlenen KNN'nin yoğunlaşma davranışı iyileşmiştir. KCN ilavesi nedeniyle KNN seramiklerinin yoğunlaşma davranışı iyileşirken aynı zamanda bazı elektriksel özelliklerinin de iyileşmiş olması (bkz. Tablo 2.5) KCN'nin KNN seramikleri için uygun bir katkı olduğunu göstermektedir.

2.14. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hatalar ve Etkileri

Çeşitli katkılar kullanılarak KNN seramiklerinde bazı spesifik bileşimsel modifikasyonlar yapılmasındaki ana amaç KNN'nin proses koşullarının, yoğunluklarının, elektriksel ve elektromekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir. Yapılan katkılar genel olarak sahip oldukları efektif iyonik çaplarına göre perovskit yapının A ya da B-konumuna yerleşebilmektedir. Efektif iyonik yarı çaplar, r_{K^+}=164 pm, r_{Na^+}=139 pm, $r_{Nb^{5+}}$=64 pm ve $r_{Cu^{2+}}$=72 pm'dir. Yerleştiği konumdaki iyonların değerliklerden daha düşük değerliğe sahip olan iyonlar alıcı (acceptor), daha yüksek değerliğe sahip olan iyonlar ise verici (donor) davranış sergilediği daha önceki bölümlerde anlatılmıştı. Cu^{+2} iyonlarının perovskit yapının B-konumda yer alan Nb^{5+} iyonunun yerine geçmesi ile oluşan oksijen boşlukları sisteme sert karakter kazındırdığı, böylece elektriksel (tanδ) ve mekanik kayıpların ($1/Q_m$) kayda değer miktarda azalmasına neden olduğu görüşürü hakimdir [Yang et al., 2012], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2010a], [Lim et al., 2010b], [Wang et al., 2012]. Sert karakter ise enerji yoğun uygulamalar için istenilen bir durumdur. Bakır ilavesinin, KNN seramiklerinde neden olduğu noktasal hatalar sert karakter oluşmasındaki en önemli hususdur. Bu bakımdan Cu-iyonlarının KNN kafesine yerleşme mekanizması, noktasal hataların oluşumu ve bozulan yük-kütle-konum (charge-mass-site) dengesinin sağlanması, KNN'nin mevcut stokiyometrisini dolayısıyla elektriksel ve elektromekanik özelliklerini etkilemektedir. Temel olarak Cu^{+2} iyonlarının KNN kafesine yerleşme senaryoları Şekil 2.28'de gösterilmiştir [Hoffmann et al., 2012].

Cu^{+2} iyonlarının perovskit yapının A-konumunda yer alan K^+ ve Na^+ iyonlarının yerine geçmesi nedeniyle oluşan fazladan pozitif yükler, serbest elektronlar ya da A-konumu boşlukları (V'_A) ile dengelenmektedir (bkz. Şekil 2.32.a ve b). Esasen Cu^{+2} iyonlarının perovskit yapıda yerleştiği konum ve yük dengeleme mekanizmasının tipi, KNN sistemindeki A/B stokiyometrisini etkilemektedir. Örneğin bakır iyonlarının A-konumuna yerleşeceği öngörüsüyle toz sentezi sırasındaki hesaplamalar yapılmasına rağmen bakır iyonları termodinamik nedenlerden dolayı B-konumuna yerleşirse, başlangıçta 1 olan A/B oranı < 1 olacaktır. Genel olarak, iyonların yerleşeceği konumu belirleyen şey bileşimin mol oranlarından ziyade sistemin termodinamiğidir. Diğer yandan, bakır iyonları A-konumuna yerleşirse ve bozulan yük dengesi elektronlardan ziyade V_A ile sağlanırsa,

A/B=1 olabilmesi için fazladan alkaliye ihtiyaç duyulacaktır. Cu^{+2} iyonlarının perovskit yapının B-konumunda yer alan Nb^{5+} iyonlarının yerine geçmesi nedeniyle oluşan fazladan negatif yükler ise elektron kusurları (e') ya da oksijen boşlukları ($V_O^{\bullet\bullet}$) ile dengelenmektedir (Şekil 2.32.c ve d). Cu^{+2} B-konumuna yerleştiği durumda yük dengeleme mekanizması ne olursa olsun (e′ya da $V_O^{\bullet\bullet}$), A ve B iyon konsantrasyonları değişmemektedir [Marandian Hagh et al., 2009], [Hoffmann et al., 2012].

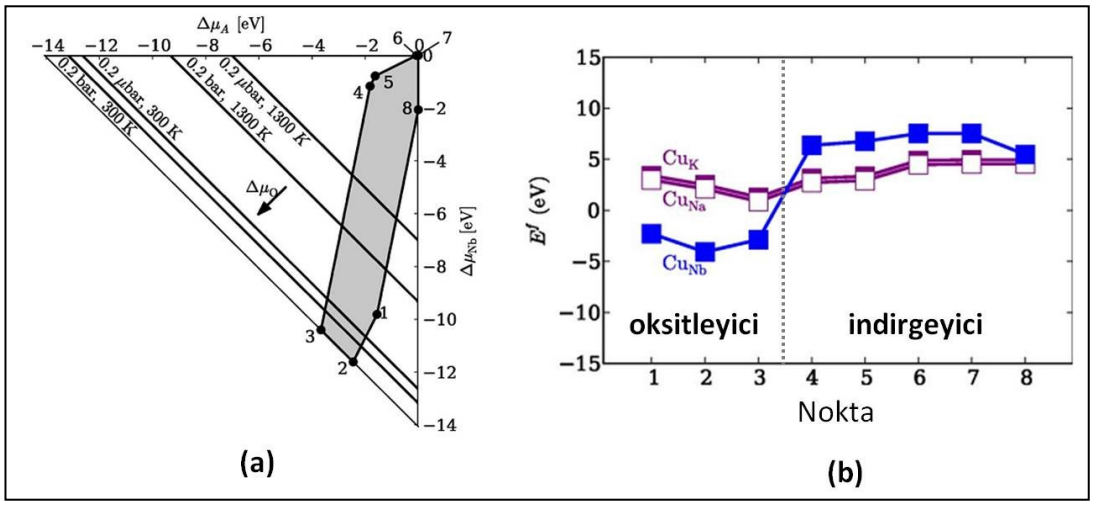


Şekil 2.28: Cu^{+2} iyonlarının KNN kafesine yerleşme senaryoları. Cu^{+2} iyonlarının A-konumuna yerleşmesi durumunda yük dengesinin; a) elektronlar ile sağlanması, b) V_A ile sağlanması. Cu^{+2} iyonlarının B-konumuna yerleşmesi durumunda yük dengesinin, c) V_O ile sağlanması, d) elektron kusurları ile sağlanması.

2.14.1. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Termodinamik Temelleri

Esasen, Cu iyonları KNN perovskit yapısındaki ya A-konumundaki K^+ ve Na^+ iyonlarının yerine geçerek verici ya da B-konumundaki Nb iyonlarının yerine geçerek alıcı davranış sergileyebilir. Atomik ölçekte Cu-iyonunun KNN kafesinde yerleşeceği konum ve oluşacak yük dengeleme mekanizmaları teorik ve deneysel olarak DFT (density-functional theory) hesaplamaları ve EPR (elektron paramanyetik rezonans) ölçümleri ile belirlenebilmektedir. DFT, malzemelerin yapısal ve enerjisel özelliklerinin çok hassas ve doğru bir şekilde belirlenmesinde kullanılan standart bir yöntemdir. DFT hesaplamaları ile KNN sisteminde kusurların oluşma enerjileri ve dolayısıyla Cu^{2+} iyonlarının termodinamik olarak hangi konumlara oturacağı belirlenebilmektedir [Körbel et al., 2010]. KNN'nin termodinamik faz kararlığını, atom/iyonların kimyasal potansiyelleri belirlemektedir.

KNN'ye katkılama yapıldığında, diğer bir deyişle kafesteki belli bir kimyasal potansiyele sahip atomlar başka atomlar ile değiştirildiğinde, mevcut termodinamik denge de değişmektedir. Körbel ve arkadaşları, KNN sistemi için farklı sıcaklık ve kısmi oksijen basınçlarındaki atomların kimyasal potansiyelleri inceleyerek katkıların tercihen hangi konumlara yerleşeceğini belirlemeye çalışmışlardır. Şekil 2.29'da sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyele göre KNN'nin faz kararlılığının nasıl değiştiğini gösteren diyagram ve bu diyagramdaki işaretlenmiş noktalarda Cu^{2+} iyonunun yerleşeceği farklı konumlar için hesaplanmış kusur oluşum enerjileri gösterilmiştir [Körbel et al., 2010].



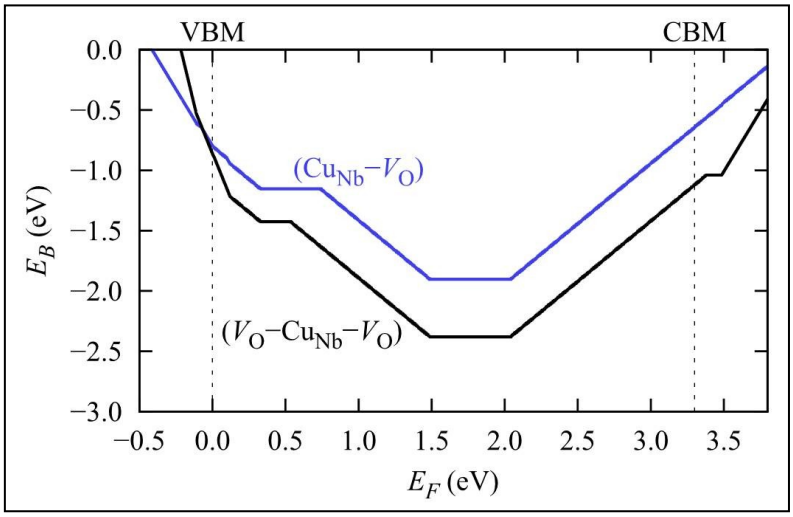
Şekil 2.29. a) KNN'nin faz kararlılığı diyagramı, b) Cu iyonunun K^+, Na^+ ve Nb^{5+} konumlarına yerleştiği durumlarda a'daki grafikte işaretlenmiş olan 1-8 noktaları için hesaplanan kusur oluşma enerjileri.

$\Delta\mu_O$ oksijen atomlarının, $\Delta\mu_A$ alkali atomlarının, $\Delta\mu_{Nb}$ ise Nb atomunun göreceli kimyasal potansiyellerini ifade etmektedir. Şekil 2.29.a'da gri renk ile renklendirilmiş alanda perovskit faz kararlı iken bu alanın dışında kalan bölgelerde ise farklı kimyasal bileşimlere sahip diğer fazlar daha kararlıdır. Gri alanın sınırlarını oluşturan 1-8 arasındaki rakamlar ile işaretlenmiş noktalar değişik koşullardaki kimyasal potansiyelleri ifade etmektedir. Normal atmosfer koşulları ve oda sıcaklığı (300°K sıcaklık ve 0.2 bar kısmi oksijen basıncı) ile KNN için tipik sinterleme şartları (1300°K ve 10^{-6} bar mertebesindeki basınç) arasında kalan ve oksijen kimyasal potansiyelinin sabit olduğu bölge (bkz. Şekil 2.29.a) esasen, kimyasal potansiyel ve kimyasal çevre ilişkisini göstermektedir. Şekil 2.29.a'daki sağ üst köşe oksijence fakir (örneğin yüksek sıcaklık ve Ar atmosferi) şartlarını gösterirken, sol

alta doğru olan kısım ise oksijence zengin koşulları göstermektedir. Şekil 2.29.b'de ise, Şekil 2.29.a'da 1-8 ile işaretlenmiş kısımlar için Cu iyonlarının alkali ya da Nb konumuna yerleşmesi için gereken kusur oluşum enerjileri gösterilmiştir. Cu^{2+} iyonlarının hangi konuma yerleşeceğini belirleyen şey proses sırasındaki kimyasal şartlardır. Kusur oluşum reaksiyonu sırasında elektronların, elektron rezervuarından ayrılıp kusurlu kristale eklenmesi (ya da tam tersi) ile kusurun yüklü hale geldiği durumlarda ise elektronik kimyasal potansiyeli (μ_e) de kusur oluşum enerjisini etkileyecektir. Bu yüzden, kusur oluşum enerjisi hesaplamaları, elektronik kimyasal potansiyelin bant aralığının ortasında yer aldığı farz edilerek yapılmıştır. Oksijence zengin şartlarda (1-3 noktaları) Cu iyonlarının Nb konumuna yerleşmesi için gereken enerji alkali konumlarına yerleşmesi için gereken enerjiden daha düşük olduğu için Cu^{2+} tercihen Nb^{5+} konumuna yerleşecektir. Diğer yandan, oksijence fakir şartlarda (4-8 noktaları) Cu^{2+} tercihen alkali konumlarına yerleşecektir. Kısacası, bakır ile katkılanmış KNN seramikleri hava ortamında sinterlendiğinde, Cu iyonlarının tercihen benzer iyonik yarı çapa sahip olduğu Nb konumlarına ($r_{Nb^{5+}}$=64 pm ve $r_{Cu^{2+}}$=72 pm) yerleşmek suretiyle; Cu_{Nb}''' ve $V_O^{\bullet\bullet}$ kusurlarının oluşmasına neden olacağı sonucuna varılmıştır [Körbel et al., 2010].

Sistemin toplam enerjisi, iki veya daha fazla kusurun "kusur kompleksleri" oluşturmasıyla düşebilmektedir. Örneğin iyonik kristal içerisinde efektif olarak zıt yüklere sahip olan iki kusur varsa bunlar birbirlerini Coulomb etkileşimleri ile çekecekler ve sonuçta bir kusur çifti oluşacaktır. KNN sisteminde $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ ve $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ olmak üzere iki farklı kusur kompleksinin oluşabileceği düşünülmüştür. Şekil 2.30'da $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ sisteminde $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ ve $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusurları oluşabilmesi için gereken bağ enerjileri ve bağ enerjilerinin Fermi enerjisine (elektronların kimyasal potansiyeline) bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. (VBM: valans bant maksimum, CBM: iletim bant minimum değeri). DFT hesaplamaları, Cu^{2+} iyonlarının tercihen Nb konumuna yerleşeceği var sayımına göre, kusur kompleksleri oluşum enerjileri ile izole kusurların toplam oluşma enerjisinin farkları kullanılarak yapılmıştır. Her iki kusur kompleksinin sahip oldukları negatif bağ enerjileri bu kusur komplekslerinin Cu_{Nb} ve V_O izole kusurlara kıyasla daha kararlı olduğunu göstermektedir. Diğer yandan üçlü (trimeric) $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ ve ikili (dimeric) $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksinden daha kararlı olmasına rağmen her iki kusur kompleksinin de sonlu bir sıcaklığa kadar

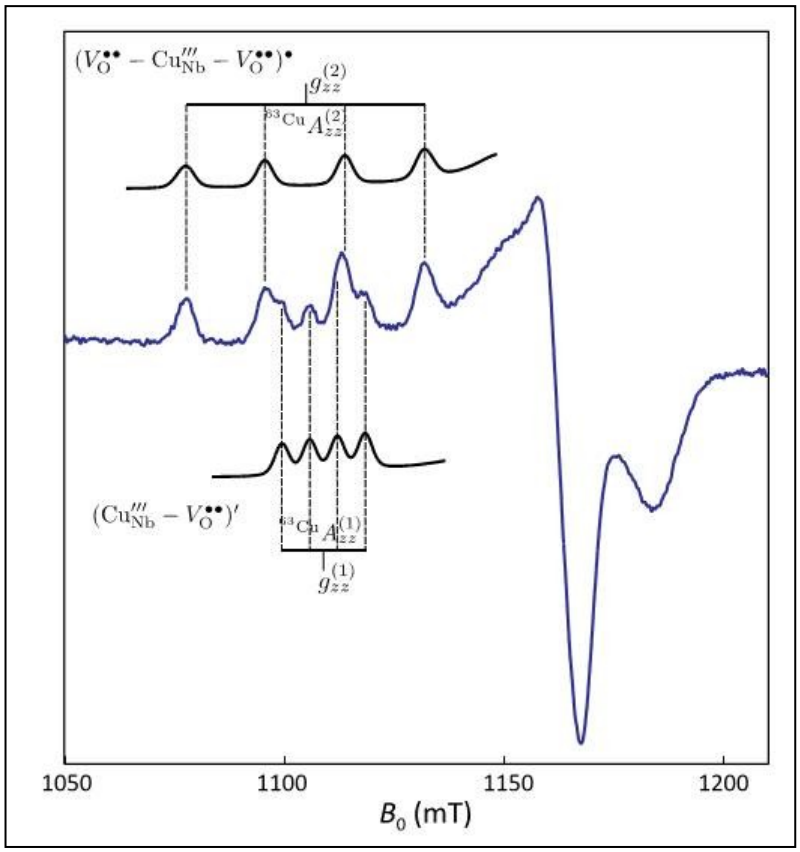
birlikte var olabileceği bildirilmiştir. DFT hesaplamaları, Cu ilave edilen KNN seramiklerinde (hava ortamında sinterlendiğinde) Cu iyonlarının termodinamik olarak tercihen Nb konumuna yerleşeceğini böylece Cu_{Nb} ve V_O kusurlarından müteşekkil üçlü $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$ ve ikili $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinin oluşacağını göstermiştir [Eichel et al., 2013].



Şekil 2.30: KNN sisteminde (Cu_{Nb}-V_O) ve (V_O -Cu_{Nb}-V_O) kusurları oluşabilmesi için gereken bağ enerjilerinin elektronik kimyasal potansiyele ilişkisi.

2.14.2. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Deneysel Olarak Belirlenmesi ve Kröger-Vink Notasyonları

Cu ilave edilmiş KNN seramikleri ile ilgili olarak yapılan deneysel EPR çalışması ile bakırın değerliği ve KNN kafes içerisindeki koordinasyonu belirlenerek olası kusur yapısı ortaya çıkarılabilmektedir. EPR ile bakırın olası iki iyonik halinden biri olan diyamanyetik Cu^+ ile paramanyetik Cu^{2+} iyonları birbirinden ayırt edilebilir. Dahası, Cu^{2+} iyonlarının perovskit yapının A ya da B konumuna mı yerleştiği belirleneceği gibi oluşan kusur kompleksleri ile serbest Cu^{2+} iyonların da birbirinden ayırt edilebilmektedir. Şekil 2.31'de %0.25 mol Cu ile katkılanmış olan KNN seramiğine ait 20 °K'de ölçülen Q-bant (34.1 GHz) EPR spektrumu ile ikili ve üçlü kusur kompleks merkezleri gösterilmiştir [Eichel et al., 2013]. Nb^{5+} yerine geçen Cu^{2+} iyonunun neden olduğu kusur, tek bir oksijen boşluğu ile ikili $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$, iki oksijen boşluğu ile üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksleri oluşturmaktadır. Bu iki kusur kompleksi de yük bakımından birbirlerini dengelemektedir.



Şekil 2.31: %0.25 mol Cu ile katkılanmış olan KNN seramiğine ait 20 °K'de ölçülen Q-bant (34.1 GHz) EPR spektrumu.

Cu^{2+} iyonlarının tercihen Nb^{5+} konumuna yerleşmesi ilgili muhtemel Kröger-Vink notasyonu Eşitlik 2.23'de gösterilmiştir. Her bir Cu iyonu başına 3/2 oksijen boşluğu düşmektedir. Eğer herhangi bir kusur kompleksi oluşmazsa var olan kusurlar yük bakımından birbirini dengeleyecektir. İkili $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksinin oluşması ilgili muhtemel Kröger-Vink notasyonu Eşitlik 2.24'de gösterilmiştir. Her bir $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksi 1/2 $V_O^{\bullet\bullet}$ ile yük bakımından birbirlerini dengeleyecektir. İkili $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ ve üçlü $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinin bir arada oluşması ilgili muhtemel Kröger-Vink notasyonu ise Eşitlik 2.25'de gösterilmiştir.

$$2CuO \xrightarrow{Nb_2O_5} 2Cu_{Nb}''' + 3V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O^X \tag{2.23}$$

$$2CuO \xrightarrow{Nb_2O_5} 2(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})' + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O^X \tag{2.24}$$

$$2CuO \xrightarrow{Nb_2O_5} (Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})' + (V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet} + 2O_O^X \tag{2.25}$$

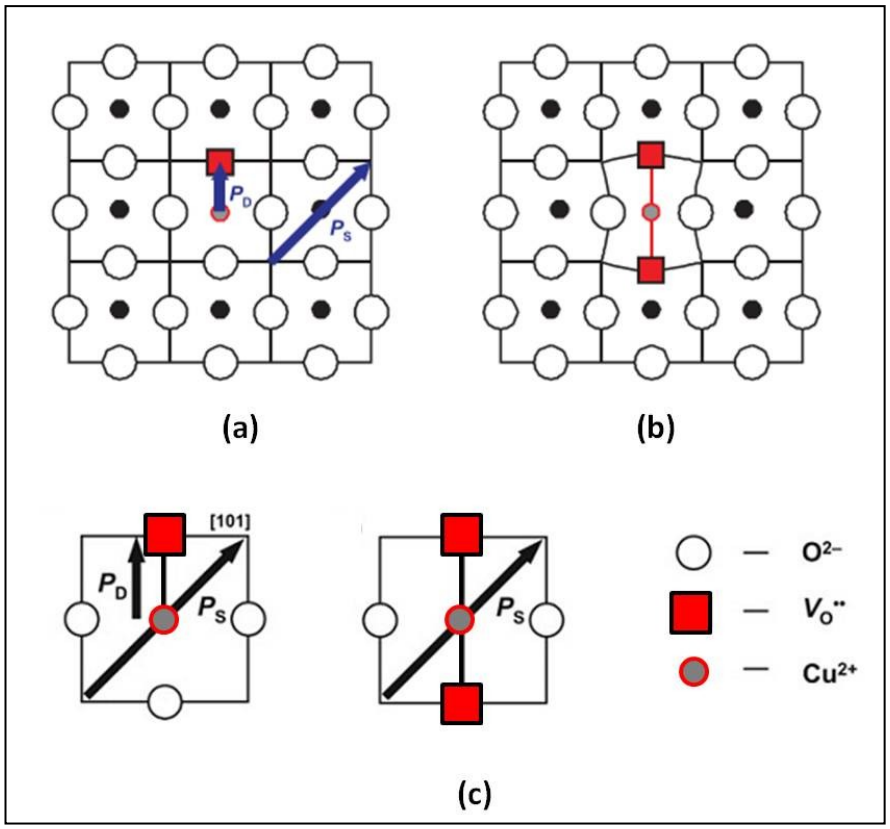
Eşitlik 2.25'de bakır ilave edilmiş KNN'ye ait reaksiyonun en genel hali ise Eşitlik 2.26'deki gibi gösterilmektedir.

$$K_2CO_3 + Na_2CO_3 + Nb_2O_5 + 2CuO \xrightarrow{KNN} (Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})' + (V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet} + 2O_2(g) + 2CO\,(g) + 2K_K^X + 2Na_{Na}^X + 2Nb_{Nb}^X + 9O_O^X \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.25 ve 2.26'da görüldüğü üzere eşit konsantrasyona sahip ikili ve üçlü kusur kompleksleri, $[(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'] \approx [(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}]$, nihai olarak yük bakımından birbirlerini dengelemektedir. Gerçek durumdaki yük dengesi ise, her iki kusur kompleksinin belli oranlardaki karşımı ile sağlanmaktadır [Hoffmann et al., 2012].

2.14.3. KNN Seramiklerinde Bakır İlavesiyle Oluşan Noktasal Hataların Domain Duvarları İle Etkileşimleri

Şekil 2.32'de CuO ile katkılanmış KNN'de B-konumuna (Nb^{5+} iyonlarının bulunduğu konum) yerleşen Cu^{2+} iyonları nedeniyle oluşan kusur komplekslerinin pseudo-kübik yapı içerisinde oluşturduğu elektriksel ve elastik dipoller ile bunların P_S ile etkileşimleri gösterilmiştir [Eichel et al., 2013], [Eichel et al., 2009]. Belli bir yüke sahip olan (±ze) iyonların sonlu bir uzaklıkla birbirlerinden ayrılması ile ifade edilen dipol moment net bir elektriksel dipol polarizasyonu yaratmaktadır (P_D). İkili $(Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksinde, Cu_{Nb}''' için q=-3e ve $V_O^{\bullet\bullet}$ için q=+2e olup bu iki kusur, kafes sabiti uzunluğunun yarısına denk gelen mesafe ile birbirlerinden ayrılmakta böylece P_D oluşmaktadır (bkz. Şekil 2.32.a ve c). Sistemdeki mevcut P_S'ye ek olarak ikili kusur kompleksi nedeniyle oluşan P_D sistemin toplam polarizasyonuna katkıda bulunmaktadır. Öte yandan, üçlü $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksinde ise merkezdeki Cu_{Nb}''' kusurunun her iki yanında ve birbirlerine eşit uzaklıkta bulunan $V_O^{\bullet\bullet}$ nedeniyle net bir dipol momentin oluşmadığından P_D=0 olur (bkz. Şekil 2.32.b ve c). Fakat, üçlü $(V_O^{\bullet\bullet} - Cu_{Nb}''' - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksi esasen elastik dipol oluşumuna neden olup daha ziyade elektromekanik özellikleri etkilemektedir [Eichel et al., 2013], [Eichel et al., 2009]. Bunun dışında, $V_O^{\bullet\bullet}$'nun kafesi deforme etmesi ve Nb'ye kıyasla biraz daha büyük iyonik çapa sahip olan Cu'nun sisteme girmesi de elastik dipol momentlerinin oluşmasına neden olabilir [Hoffmann et al., 2012].



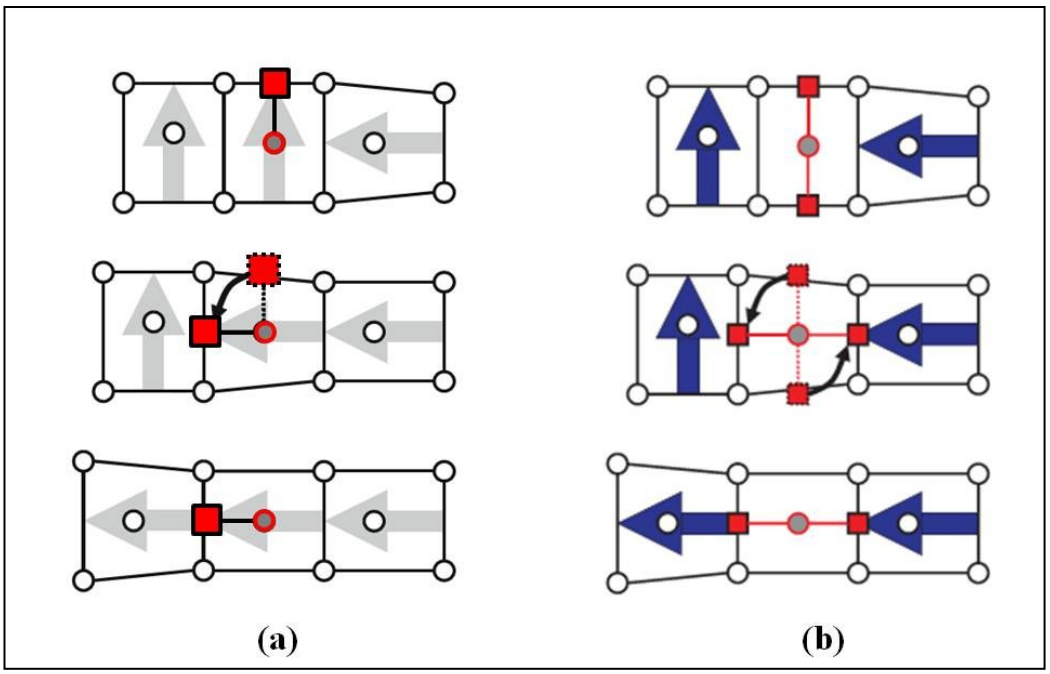
Şekil 2.32: Cu ile katkılanmış KNN'deki dipoller. a) kendiliğinden P_S ve P_D nedeniyle oluşan elektriksel dipoller ve kafes içerisindeki oryantasyonları, b) Kafes deformasyonuna neden olan elastik dipol, c) P_S ve kusur komplekslerinin pseudo-kübik perovskit birim hücre içerisindeki etkileşimleri.

İkili $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$ ve üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinin KNN'nin elektriksel ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkilerini anlayabilmek için, bu kusur komplekslerinin domain duvarları ile olan etkileşimlerinin anlaşılması gerekmektedir. Şekil 2.33'de ikili ve üçlü kusur komplekslerinin pseudo-tetragonal yapı içerisindeki 180° ve 180° olmayan domain duvarları ile etkileşimleri kademeli olarak gösterilmiştir [Eichel et al., 2013], [Hoffmann et al., 2012]. Birim hücrelerdeki P_S'lerin oryantasyonları mavi ve gri renkteki büyük oklar ile gösterilmiştir. Gerek 180° gerekse 180° olmayan domain duvarlarının sağ taraftan sol tarafa doğru hareket etmesini sağlayan esas unsur $V_O^{\bullet\bullet}$'ların bulunduğu konumu terk edip uygun komşu bir konuma atlamasıdır (hopping). Bu hareket neticesinde ayrıca birim hücredeki mevcut P_S'nin oryantasyonun da değişmektedir. Bu modelde domain duvar kalınlığının bir birim hücre kadar olduğu var sayılmıştır. Şekil 2.33.a'daki ikili $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksinin 180° olmayan (ferroeleastic) domain duvarı ile olan etkileşimi gösterilmiştir. Her bir $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$

oryantasyonunun 90° hareket etmesi için bir tane $V_O^{\bullet\bullet}$'nun hareket etmesi gerekmektedir. Öte yandan, Şekil 2.33.b'deki her bir $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ oryantasyonunun 90° derece hareket etmesi için ise iki tane $V_O^{\bullet\bullet}$'nun hareket etmesi gerekmektedir. Yani, üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinin hareket edebilmesi için ikili kusur komplekslerine nazaran daha yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Görüldüğü üzere, kusurların tetiklediği yerel gerinme ile domain duvarının sağında bulunan ve sistemin ferroelektrik doğası gereği oluşan gerinme birbirlerine diktir. Eğer üçlü kusur kompleksinin merkezindeki $Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}$ kusuru etrafındaki iki $V_O^{\bullet\bullet}$ kusuru Şekil 2.33.b'deki gösterildiği gibi dönmezse, domain duvarının sağdan sola doğru hareketi ile sistemdeki elastik enerji yükseltecektir. Diğer bir deyişle, üçlü kusur kompleksindeki iki $V_O^{\bullet\bullet}$'nun merkezdeki $Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}$'nin etrafında 90° dönmesi dolayısıyla $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$'nin yeniden yönlenebilmesi için çok fazla miktarda enerji gerekmektedir. Her iki kusur kompleks tipinin de, yarattıkları içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) nedeniyle domain-duvar hareketini mıhlama etkisi (pinning effect) ile engellemesi/stabilize etmesi, KNN sistemindeki ferroelektrik sert karakteri tetiklemektedir. Fakat, KNN sisteminde özellikle yeniden yönlenmesi için daha çok enerji gerektiren $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksinin sert karakter oluşumunda etkili olduğu söylenebilir. Ancak, üçlü kusur kompleksindeki merkezdeki $Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}$'nin her iki yanındaki simetrik iki $V_O^{\bullet\bullet}$'nun 180° dönmesi, sistemde ek bir polarizasyon oluşmasına neden olmayacaktır. Zira, üçlü kusur kompleksi 180° dönse bile, ferroelektrik ve kusurun tetiklediği gerinmeler her halükarda birbirlerine paralel konumda olacaktır. Diğer yandan, $V_O^{\bullet\bullet}$ atlama (hopping) prosesinin iki kez gerçekleşmesi durumunda, $(Cu_{Nb}^{\prime\prime\prime}-V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksi 180° dönerek sistemin elektriksel polarizasyonuna katkıda bulunacaktır [Eichel et al., 2013], [Hoffmann et al., 2012].

Çok kristalli seramiklerde domain stabilizasyonuna neden olan iki önemli mekanizma, domain duvar etkisi ve tane sınırı etkisidir. Domain duvar etkisi modeline göre hareketli kusurlar domain duvarlarına birikmekte iken, tane sınırı etkisi modeline göre yüklü kusurlar tane sınırlarında birikmektedir. Kusurların neden olduğu E_{int} ile domain duvarları mıhlanarak domain stabilizasyonu sağlanmaktadır. Özellikle hareket kabiliyeti yüksek olan $V_O^{\bullet\bullet}$ domain stabilizasyonundaki en önemli faktördür. KNN seramiklerinde bakır ilavesi ile oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ ve dolayısıyla ikili ve üçlü kusur kompleksleri nedeniyle domain stabilizasyonu sağlanmakta böylece

elektriksel sert karakter oluşmaktadır. Elektriksel ve mekanik kayıpların kayda değer miktarda azalmış olması ise piezoelektrik malzemelerdeki sert karakterin en önemli göstergelerindendir [Liang et al., 2014].



Şekil 2.33: Kusur komplekslerinin 180° ve 180° olmayan domain duvarları ile etkileşiminin pseudo-tetragonal yapı içerisindeki şematik gösterimi, a) İkili $(Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleks, b) üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu_{Nb}'''-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleks domain duvar etkileşimi.

2.15. Çeşitli Katkıların KNN'nin Sinterleme Davranışı ve Elektriksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Matsubara ve ark. yapmış olduğu öncü çalışma ile, KCN sinterleme katkısının kurşun ihtiva etmeyen sert alkali niobat piezoseramiklerin üretilmesi hususunda yeni bir kapı açmıştır [Matsubara et al., 2004]. Yaklaşık on yılı aşkın süre zarfında, KCN ile modifiye edilmiş KNN esaslı sistemler üzerine yoğun olarak çalışmalar yapılmıştır [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2012], [Lim et al., 2010a], [Lee et al., 2010], [Lim et al., 2010b], [Liu et al., 2012], [Hao et al., 2009c], [Chen et al., 2007], [Yoo and Seo, 2011], [Chen et al., 2015], [Seo and Yoo, 2010], [Hao et al., 2009b], [Lv et al., 2008], [Wang et al., 2009], [Lee et al., 2011], [Yoon et al., 2010]. Fakat bu çalışmalardan pek azında çeşitli katkıların KNN-KCN seramiklerinin sinterleme

davranışı ile elektriksel ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkileri üzerine detaylı ve sistematik olarak çalışılmıştır. KCN ilavesiyle sıvı faz varlığında yoğunlaştırılan KNN seramiklerinde sert karakter tetiklenmiş olmasına rağmen bu seramikler enerji yoğun uygulamalar için en uygun özelliklere sahip değillerdir. Özellikle, d_{ij}, k_{ij} ve Q_m gibi özelliklerin yanı sıra elektriksel özelliklerin ısıya bağlı davranışları, elektriksel yorulma, histerisiz davranışları da enerji yoğun uygulamalar için optimize edilmelidir. KNN-KCN esaslı seramikleri enerji yoğun uygulamalar için en uygun hale getirmek bu seramiklerin elektrik ve elektromekanik özelliklerinin katkı elementleri ile iyileştirilmesi gerekmektedir. Konuyla ilgili yapılan literatür çalışmasında, KNN seramiklerine yapılmış olan oksit katkılardan yalnız sinterlenme davranışı değil aynı zamanda elektriksel özellikleri üzerine de etkileri bulunan katkılar belirlenmiştir. Ayrıca, seçilecek katkıların bakır oksit ile de kullanılabilir olmasına dikkat edilmiştir.

Bu bağlamda Tablo 2.6'da ZnO, SnO_2, Yb_2O_3, Sb_2O_5 (ya da Sb_2O_3) yanı sıra ZnO-SnO_2, ZnO-CuO, SnO_2-CuO gibi katkıların KNN'nin yoğunlaşma davranışı ve elektriksel özellikleri üzerinde yapmış oldukları etki özetlenmiştir [Zuo et al., 2006], [Li et al., 2010], [Li et al., 2013a], [Chan et al., 2011], [Park et al., 2010], [Su et al., 2010b], [Hu et al., 2015]. Her ilavenin KNN'nin yalnız sinterlenme davranışı değil aynı zamanda elektriksel özellikleri üzerine de etkileri bulunmaktadır. Ortorombik perovskit yapıdaki bu kompozisyonlar genel olarak saf KNN'ye nazaran daha iyi mikroyapıya ve yoğunlaşma davranışına sahiptirler. Ayrıca, saf KNN'de sıkça karşılaşılan faz ayrışması nedeniyle istenmeyen fazların oluşumu, nemi bünyesine alma eğilimi, aşırı tane büyümesi, yüksek elektriksel iletkenlik nedeniyle histerisiz döngüsünde sızıntı akımının oluşması gibi olumsuzluklar, ilgili seramikler için bildirilmemiştir. Özellikle ZnO-CuO gibi çoklu ilavelerin sinterleme sıcaklığını çarpıcı şekilde aşağıya çekerek KNN'nin yoğunlaşma davranışını iyileştirdiği görülmektedir [Park et al., 2010]. Mikroyapı ve yoğunluk açısından değerlendirildiğinde ZnO, SnO_2, yanı sıra ZnO-SnO_2 ilavelerinin KNN için iyi sinterleme katkıları oldukları söylenebilir [Zuo et al., 2006], [Li et al., 2010]. Zuo ve ark. yaptıkları çalışma da yüksek enerjili bilyalı öğütme tekniğinin kullanıldığını belirlemekte fayda vardır [Zuo et al., 2006]. Bahsi geçen katkılar nedeniyle elektrik ve elektromekanik özelliklerin kayda değer derecede değiştiği gözlemlenmiştir. Yb_2O_3, Sb_2O_5 (ya da Sb_2O_3) katkılarının yoğunlaşma davranışını çarpıcı şekilde iyileştirmedikleri ancak özellikle piezoelektrik özellikler açısından değerlendirdiği-

Tablo 2.6: Bazı katkıların KNN'nin yoğunluk ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri.

	ρ **(g/cm^3)**	**$T_{sinterleme}$** **(°C)**	**d_{33}** **(pC/N)**	**tanδ** **(%)**	**Q_m**	**$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$**
KNN + %1 mol SnO_2	4.45	1100	108	4.56	-	627
KNN + %1 mol ZnO	4.40	1100	117	3.3	-	652
KNN + %0.8 mol ($ZnO+SnO_2$)	4.48	1100-1120	124	-	-	503
KNN + %0.0022 mol Yb_2O_3	4.21	1120	135	-	80	-
KNN + %1.5 mol Sb_2O_5	4.31	1000-1100	120	2.3	143	446
KNN + %1 mol ZnO + %1.5 mol CuO	4.29	900	-	<1.8	755	327
KNN + %1 mol SnO_2 + %1 mol CuO	4.38	1070	120	1.3	1040	710
KNN + %3.5 mol Sb_2O_3 + %1.5 mol CuO	-	~1090	115-150	0.5-1.8	206-492	225-500

mizde genel olarak daha iyi d_{33} değerlerinin bu katkılarla elde edilmiş olduğu görülmektedir [Li et al., 2013a], [Chan et al., 2011], [Hu et al., 2015]. Öte yandan, enerji yoğun uygulamalar için en önemli gereksinimlerinden; elektriksel ve mekanik kayıpların minimum düzeyde olması açısından CuO'da içeren çoklu ilavelerin daha uygun olduğu görülmektedir [Park et al., 2010], [Su et al., 2010b], [Hu et al., 2015].

KNN-KCN seramiklerin yoğunlaşma davranışının iyileştirilebileceği ve elektrik ve elektromekanik özelliklerin katkı elementleri ile artırılabileceği öngörülmektedir. ZnO ilavesi ile KNN-KCN'nin sinterleme sıcaklığının daha düşük

sıcaklıklara çekilebileceği böylece alkali kaybı gibi yüksek sıcaklığın tetiklediği olumsuzlukların giderilebileceği düşünülmektedir. Diğer yandan, KNN'deki tane büyümesini sınırlayan SnO_2 katkısı ile aşırı tane büyümesinin önüne geçilebileceği böylelikle hem seramiklerin mekanik özelliklerin iyileşeceği hem de sert karakter oluşumuna olumsuz katkısı olan büyük tane oluşumunun engellenebileceği düşünülmektedir. Öte yandan, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 (ya da Sb_2O_3) katkıları ile piezoelektrik özelliklerin iyileştirilebileceği böylelikle enerji yoğun uygulamalarda kullanılmaya aday daha üstün özellikli KNN esaslı malzemelerin üretilebileceği öngörülmektedir. KNN seramiklerine adı geçen katkılar KCN eşliğinde literatürde daha önce rapor edilmemiştir. Bu bağlamda, ZnO, Yb_2O_3, Sb_2O_5 veya SnO_2 katkılanmasının KNN'nin özelliklerini KCN varlığında nasıl değiştirdiği bu çalışma ile ilk defa gözlemlenecektir. ZnO, Yb_2O_3, Sb_2O_5 ve SnO_2 katkılandırmanın amaçlarından bir tanesi bu oksitlerin sinterlenme davranışı üzerine etkilerinin sistematik olarak araştırılacak olmasıdır. Bu çalışmada KNN piezoseramiklerin elektriksel ve özellikle de elektromekanik özelliklerinin ne kadar geliştirilebileceğinin araştırılması da amaçlanmaktadır.

2.16. Ultrasonik Uygulamalar

Ferroelektrik malzemeler, akıllı malzemeler ve sistemleri de içine alan bir çok uygulama alanında kullanılmaktadırlar [Shrout and Swartz, 1992]. Akıllı malzemeler ve sistemler içinde bulundukları ortamda meydana gelen değişimleri, malzemenin fiziksel özelliklerinde veya çevreyle etkileşiminde oluşan değişimlerden yola çıkarak algılayan ve buna uygun, kullanışlı bir tepki vererek çevrede değişim yaratabilen malzemeler ve cihazlardır [Newnham and Ruschau, 1991]. Piezoelektrik dönüştürücüler (transducers); gerilme, basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği karşılıklı olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır [Chang et al., 2000]. Piezoelektrik dönüştürücüler gerek algılayıcı (sensor) olarak, gerekse de bir iş yapan eyleyici (actuator) olarak iki temel şekilde kullanılabilirler.

Ultrason (ultrases ya da sesötesi), insanın işitilebilirlik sınırından (18 KHz'den ya da saniyede 18000 titreşim) daha yüksek frekansa sahip ses dalgalarıdır [Web 2, 2015]. Ultrason, "düşük ve yüksek" güç olmak olarak iki kategori altında

sınıflandırılmaktadır. Düşük güç ultrason (low-power ultrasound); sonar, tıbbi görüntüleme (örneğin doğmamış ceninin anne karnında taranması) ve hasarsız muayene (örneğin uçak gövdesindeki çatlakların tayini) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Düşük güç ultrasonlar taranılan canlı/nesne üzerinde zararlı/yıkıcı/bozucu etkiler oluşturmamaktadır. Yüksek güç ultrason (high-power ultrasound), ise uygulandıkları canlı/nesnelerde çeşitli tahriflere neden olurlar [Ensminger and Stulen, 2008]. Bu uygulamalarda temel mekanizma titreşim esaslı mekanik gücün (enerjinin) bir kaynaktan bir iş parçasına aktarılması olup, birim alana düşen güç yoğunluğu birkaç ile onbinlerce watt/cm^2 arasında değişebilir. Ultrason, 20 kHz'den MHz mertebesine kadar geniş bir aralıkta tanımlanmasına karşın, endüstride kullanılan pek çok yüksek güç ultrasonik cihaz genelde 20 ila 100 kHz arası frekanslarda çalışmaktadırlar [Shoh, 1975], [Mason and Peters, 2002].

2.16.1. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Uygulamalar ve Kullanım Alanları

Yüksek güç ultrasonik cihazlar teknolojik anlamda endüstri, mühendislik, tıp, kimya, biyoloji gibi birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. İki veya daha fazla piezoseramik halkanın cıvata vasıtasıyla metal bloklar arasına basma kuvvetleri ile sıkıştırılması (sandviç edilmesi) suretiyle üretilen Langevin tipi dönüştürücüler (transducers), yüksek ultrasonik titreşimlere gereksinim duyulan alanlarda sıkça kullanılan tipik birer yüksek güç ultrasonik uygulamadır. Ultrasonik temizleme (cleaning), ultrasonik kesme (cutting), ultrasonik delme (drilling), ultrasonik şekillendirme (forming), ultrasonik talaşlı üretim (machining), ultrasonik kaynaklama/lehimleme (welding/soldering), ultrasonik tıbbi enstrümanlar, ultrasonik sonokimya (sonochemistry) yüksek güç ultrasonik esaslı uygulamalardan bazılarıdır [Shoh, 1975], [Xian and Lin, 2008], [O'Daly et al., 2008], [Cardoni et al., 2004], [Lin and Zhang, 2000], [Sherrit et al., 1999].

Ultrasonik temizleme; en eski endüstriyel uygulamalardan biri olup ultrasonik enerji nedeniyle sıvı içerinde oluşan kavitasyon (cavitation) ile bir nevi "fırçasız sürtünme" etkisi yaratıp metal, seramik, cam ve plastik gibi malzemelerdeki ulaşılması zor/imkansız kör nokta, çatlak, niş gibi yerlerdeki kirliliklerin (pas, yağ, kir, pigmentler, parmak izi, biyolojik ajanlar vb.) uzaklaştırılmasıdır. Ultrasonik temizleme, endüstride yaygın olarak kullanılan alternatif, çevre dostu, başarılı ve

hızlı bir teknolojidir. Tıbbi, elektronik ve optik ekipmanlar gibi hassas parçaların ultrason teknolojisi ile temizlenmesi endüstriyel örneklerden bazılarıdır. Özellikle, elektronik endüstrisinde altık üzerinde çeşitli maddelerin büyütülmesi gibi temizliğin çok önem arz ettiği bazı endüstri dallarında üretim sırasında ultrasonik temizliğin kullanılması, bu konudaki teknolojik gelişmelerdeki başarının artmasına neden olmuştur [Shoh, 1975], [Web 2, 2015], [Todd et al., 1994].

Ultrasonik kesme; genelde 20-100 kHz arası frekanslarda çalışan ve mikrometre mertebesinde bir genlikte periyodik olarak salımın yapan bıçak(lar) ile, konfeksiyon ürünleri, pişmiş ve donmuş gıdalar, tahta gibi doğal malzemeler, köpük ve kompozit malzemeler, yumuşak ve sert canlı/cansız dokular gibi çok geniş yelpazedeki ürünleri kesmek için kullanılır [O'Daly et al., 2008], [Cardoni et al., 2004], [Lucas et al., 2006]. Ultrasonik kesme, talaş miktarının azlığı, kesme kalitesi, hızı ve hassasiyeti, kesme kuvvetinin azlığı, güvenlik gibi bir çok açıdan avantaj sağlamaktadır [O'Daly et al., 2008], [Lucas et al., 2006]. Kesme işlemi yüksek güç gerektirmektedir; örneğin cerrahi operasyonlarda kan damarlarını ya da kemikleri kesmek için kullanılan ultrasonik cerrahi aletler 10-300 W/cm^2'lik yüksek güç yoğunluklarında çalışmaktadır [O'Daly et al., 2008].

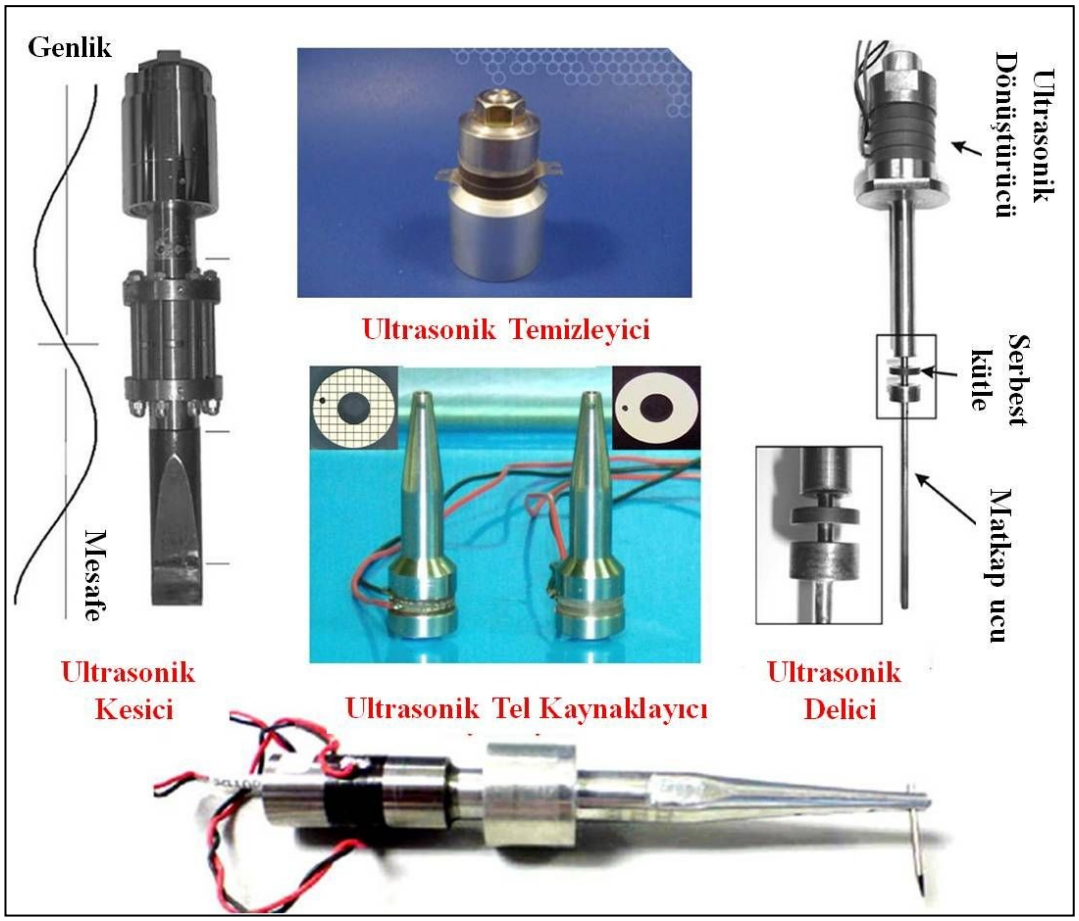
Ultrasonik kaynaklama/lehimleme; yüksek frekanslı ultrasonik akustik titreşimlerin lokal olarak uygulanmasıyla çeşitli parçaların basınç altında oluşturulan katı-hal kaynak ile bir araya getirilmesi işlemidir. Bu işlem esnasında herhangi bir lehim ya da kaynak malzemesi, yapıştırıcı, çivi, somun, cıvata, perçin vb. gerekmemektedir. Elektronik, tekstil, otomotiv, havacılık, tıp, paketleme gibi bir çok endüstri kolunda, örneğin alüminyum, bakır, nikel gibi yumuşak metal filmler ve teller, plastikler, çeşitli tekstil ürünleri ve gıda paketlerinin dokumasız birleştirme işleminde (süt ve meyve suyu kutuları gibi), çeşitli ürünlerin (pil, zırh, filtre vb.) montaj işlemlerinde uzun yıllardan bu yana ultrasonik kaynaklama teknolojisi kullanılmaktadır. Örneğin pek çok termoplastik sahip oldukları titreşim emme ve düşük ısıl iletkenliklerden dolayı lokal olarak plastiğin ergimesine ve böylelikle temas halindeki parçaların, saniyeden daha kısa bir zaman zarfında meydana gelen yüksek genlikli ultrasonik enerji ile bir araya getirilmesine olanak sağlamaktadır. Ultrasonik temizlemeye kıyasla, çok daha yüksek güç yoğunluğuna gereksinim duyulduğu için tipik olarak 20 kHz gibi nispeten düşük frekanslar tercih edilmektedir. Elektronik sanayindeki minyatür malzemelerin ve tellerin mikro-birleştirme işlemlerinde kullanılan metal tel kaynaklama işleminde genelde 40-60

kHz arası frekanslar tercih edilmektedir. Karşılıklı metal parçalar arasındaki ultrasonik kayma ve basınç sürtünmelere neden olmakta böylelikle hem aradaki oksitler gibi yabancı maddeler kopup dağılmakta hem de parçalar katı-hal bağlar ile birleşmektedir [Shoh, 1975], [Todd et al., 1994].

Ultrasonik delme; dizayna göre değişmekle birlikte ultrasonik dönüştürücüde elde edilen 20 kHz civarı bir frekansın, serbest külte ya da yay sayesinde matkap ucuna 10-1000 Hz'lik daha düşük frekanslı darbelere dönüştürülmesi ve elde edilen vurma/çekiç etkisi ile delme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu tip matkaplar hafif olup, yüksek hızlarda, düşük ön yük (< 5 N) ve düşük güç (5 W) ile çalışabilmektedirler. Yüksek kuvvet, yüksek güç tüketimi veya ağır delme cihazlarının kullanıldığı askeri, tıp, inşaat, jeoloji, kabuk altı ve gezegen araştırmaları gibi birçok alanda kullanılmakta veya kullanılmaya adaydır. Yüksek eksenel kuvvet, yüksek güç tüketimi ve ağır mekanizmalara sahip delme cihazlarının kullanıldığı daha birçok uygulama için yeni nesil ultrasonik deliciler büyük potansiyele sahiptir [Chang et al., 2005], [Bao et al., 2003], [Bar-Cohen et al., 2001], [Bar-Cohen et al., 2005]. Ultrasonik uygulamalar yukarıda anlatılanlarla sınırlı olmayıp endüstride daha pek çok alanda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Örneğin, ultrasonik titreşim destekli talaşlı imalat ve şekillendirme sitemleri pek çok malzemenin (tornalama, parlatma/cilalama, hassas işleme, presleme, aşındırma, perçinleme ve tel çekme) işlenmesi aşamasında kullanılmaktadır [Shoh, 1975], [Tsujino et al., 1991], [Thoe et al., 1998], [Zhang and Babitsky, 2011], [Babitsky et al., 2003]. Sıvılarla ilişkili ultrasonik uygulamalar ise karıştırma, kurutma, dağıtma, atomizasyon, gaz giderme, kimyasal tepkime kolaylaştırma, destilasyon, filtreleme, emdirme, erozyon, kristalleşme, depolimerizayon gibi başta gıda, biyoloji, kimya ve sonokimya (sonochemistry) gibi bir endüstriyel ve bilimsel alanda kullanılmaktadır [Shoh, 1975], [Suslick, 1990].

2.16.2. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazların Anatomisi

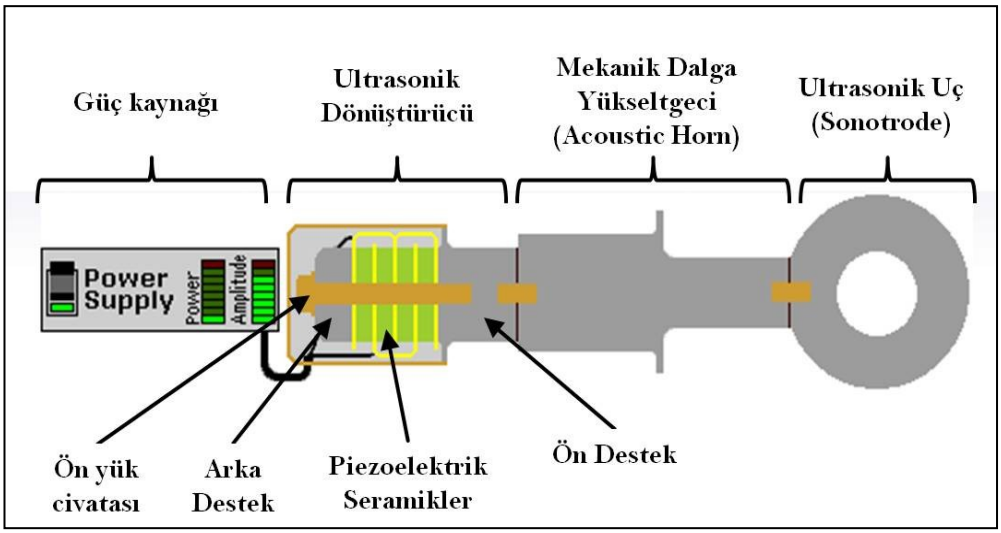
Çeşitli frekanslarda çalışan Langevin tipi ultrasonik dönüştürücülerden müteşekkil örnek yüksek güç ultrasonik cihaz uygulamaları Şekil 2.34'de gösterilmiştir [Potthast et al., 2007], [Or et al., 2007], [Lee et al., 2009], [Web 3, 2015], [Choy et al., 2006]. Bu cihazların çalışma prensipleri benzer olup tasarım olarak dört temel unsurdan oluşmaktadır.



Şekil 2.34: Çeşitli yüksek güç ultrasonik cihazlar.

Bunlar güç kaynağı, ultrasonik dönüştürücü, mekanik dalga yükselteci (horn) ve sonotrode adı verilen uç kısımdır (bkz. Şekil 2.35) [Web 4, 2015]. Bunlar birbirleri ile etkileşim ve uyum (harmoni) içinde çalışmakta olup zincirleme transfer elemanları olarak düşünülebilir. Sistemin çalışma prensibi kısaca şöyledir; güç kaynağı yüksek frekanslı elektrik sinyalleri (enerji) üretir. Daha sonra ultrasonik dönüştürücü, piezoseramiğin sahip olduğu eşleşme (coupling) özelliği sayesinde elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirir. Mekanik dalga yükseltici piezoseramiklerden aktarılan mevcut düşük genlikli mekanik dalganın genliğini arttırır. En son aşamada ise belli bir rezonans frekansı ve genlikte salınım yapan titreşimler ultrasonik uç vasıtasıyla, uygulamaya göre değişmekle birlikte, kesme, kaynaklama, delme, karıştırma vb işlemlere dönüştürülürler.

Güç kaynağı; ultrasonik dönüştürücünün rezonans frekansı ile örtüşecek bir frekans, yeteri miktarda voltaj ve yüksek güç alternatif akım sinyali üretmektedir. Sistemin düzgün bir biçimde çalışmasını ve devamlılığı sağlamak için bu üç değeri otomatik olarak kontrol altında tutar.



Şekil 2.35: Langevin tipi ultrasonik bir cihazın anatomisi.

Ultrasonik dönüştürücünün, en önemli elemanı elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilen piezoelektrik malzemelerdir. Ön ve arka metal bloklar arasına ön bir gerilim ile sıkıştırılarak istif edilmiş birkaç halka şeklindeki seramikler (ya da nadiren seramik-polimer kompozitler) dönüştürücü elemanı olarak kullanılmaktadır. Uygulamalarda elektriksel olarak paralel ve mekanik olarak seri şeklinde bağlanmış piezoseramik halkalar kullanılmaktadır. Güç kaynağından Langevin tipi sandviç edilmiş piezoelektrik malzemelerin yüzeyine birkaç yüz volt seviyesindeki potansiyel farkı uygulandığında, oluşan ters piezoelektrik etki nedeniyle seramik boyutlarda değişimler meydana gelmektedir. Genellikle çap ve kalınlıkta sinüsodiyal olarak şekilsel değişimler oluşmakta, bu değişimler uygulanan voltaj miktarına göre birkaç mikrometre veya çok daha büyük olabilmektedir. Sonuçta şekildeki bu değişimler sayesinde akustik titreşimler oluşmaktadır [Or et al., 2007], [Boy et al., 2010], [Chan et al., 2008], [Choy et al., 2006], [Chong et al., 2004].

Mekanik dalga yükseltici (akustik uç) titanyum, alüminyum veya çelik gibi metallerden imal edilmektedir. Akustik uç rijit bir biçimde ultrasonik dönüştürücüyle temasta olup ultrasonik dönüştürücüden iletilen titreşimleri yükselterek kendi üzerinde boyuna olarak ultrasonik uca aktarmaktadır. Akustik uçlar düz, basamaklı, kalınlığı giderek azalan konik vb şekle sahip olabilmektedir. Akustik uç ultrasonik dönüştürücünün sahip olduğu frekansta rezonans yapacak şekilde dizayn edildiğinde dönüştürücüden alınan sınırlı miktardaki deplasmanı yükselterek uç kısımda saniyede on binlerce kez sinüsodial olarak tekrarlanan yüksek genlikli deplasmanlar çevirir [O'Daly et al., 2008], [Thoe et al., 1998], [Boy et al., 2010], [Web 5, 2015].

Ultrasonik uç (sonotrode), üzerine gelen boyuna akustik dalgaları periyodik eksenel bir yer değiştirmeye dönüştürür. Prosese göre şekil ve boyutları değişebilen ultrasonik uçlar duruma göre titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ya da seramik gibi malzemelerden üretilebilen parçalardır. Diğer elamanlarda olduğu gibi çalışılan frekansta rezonans yapmalıdır [Thoe et al., 1998].

2.16.3. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazlarla İlgili Yapılmış Çalışmalar

Yüksek güç ultrasonik cihazların en önemli elemanları elektriksel enerjiyi mekanik titreşimlere çeviren piezoelektrik malzemelerden müteşekkil ultrasonik dönüştürücülerdir. Endüstride kullanılan birçok ultrasonik dönüştürücü, ticari sert karakterli PZT seramik malzemeler kullanılarak üretilmektedir. Bunun yanında halihazırda yapılmış olan bir çok çalışmada ticari PZT piezoseramikler kullanılarak 20 ila 100 kHz arası frekanslarda çalışan çeşitli yüksek güç ultrasonik cihazların sonlu elemanlar analiz yöntemi ile modellenip ve üretildiğinden bahsedilmiştir [O'Daly et al., 2008], [Sherrit et al., 1999], [Lucas et al., 2006], [Chang et al., 2005], [Bar-Cohen et al., 2001], [Bar-Cohen et al., 2005], [Thoe et al., 1998], [Babitsky et al., 2003], [Choy et al., 2006], [Sinn et al., 2005]. Çalışmalarda sert PZT seramiklerin kullanıldığından bahsedilmiş olup bunlar Navy I ve Navy III tipi PZT4, PZT8, APC840, PKI804, P189, P762 diye adlandırılmış ticari sert PZT seramiklerdir [Shuyu, 2005], [Xian and Lin, 2008], [Li et al., 2004], [Chong et al., 2004], [Zhang and Babitsky, 2011], [Bao et al., 2003], [Chan et al., 2008], [Or et al., 2007], [Lee et al., 2009], [Boy et al., 2010]. Navy I ve III tipi seramikler sahip oldukları düşük $\tan\delta_m$ ve $\tan\delta$ nedeniyle yüksek mekanik ve elektriksel döngülerde çalışan sonar, ultrasonik delme, kesme, kaynaklama, temizleme gibi birçok uygulama için uygundur [Web 6, 2015].

Ultrasonik dönüştürücülerde üstün elektriksel özelliklerinden dolayı PZT esaslı seramikler kullanılmasına rağmen kurşunun çevreye ve sağlığa verdiği ciddi zararlar nedeniyle son yıllarda çıkarılan çevre kanunları ve yönetmeliklerle kurşun içeren ürünlerin kullanımı kısıtlanmıştır [RoHS, 2003], [WEEE, 2003], [RoHS, 2011]. Bu yüzden PZT'ye alternatif olabilecek kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin mevcut özelliklerinin iyileştirmesi, yeni kompozisyonlar ve proseslerin geliştirilmesi hususunda son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır. Çevresel kaygılar göz önünde

bulundurularak ultrasonik tel kaynaklama cihazı için KNN esaslı ($Na_{0.475}K_{0.475}Li_{0.05}$)($Nb_{0.92}Ta_{0.05}Sb_{0.03}$)$O_3$ + %0.4 ağ. CeO_2 + %0.4 ağ. MnO_2 ile NBT esaslı $0.885(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$0.05(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$–$0.015(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$–$0.05BaTiO_3$ ve $0.90(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$0.05(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$–$0.05BaTiO_3$ kurşunsuz piezoseramiklerin ticari PZT seramikleriyle karşılaştırmalı olarak sonlu elemanlar analizi yöntemleri ile modellemesi yapılmış ve prototip cihazlar üretilmiştir [Lee et al., 2009], [Choy et al., 2006], [Chan et al., 2008]. Bu çalışmalarda kullanılan kurşunsuz seramikler 137-200 pC/N d_{33}'e sahip olmalarına karşın yüksek tanδ (% 1.6-2) ve düşük Q_m (80-140) gibi enerji yoğun uygulamalar için çok elverişli olmayan özelliklere sahiptir. Buna rağmen ilgili kurşunsuz seramikler için cihaz tasarım çalışmaları ve prototip üretimleri yapılmıştır. Ancak, hali hazırda kullanılan sert karakter sergileyen ticari PZT4 ve PZT8, düşük tanδ (%0.4-0.6), yüksek Q_m (500-1000), nispeten yüksek d_{33} (225-290 pC/N)'e sahip olmakla birlikte özellikle gerinme-elektrik alan (S-E) davranışının az histeritik olması bu seramiklerin en önemli avantajlarındandır [Shrout and Zhang, 2007], [Zhang et al., 2009]. Diğer bir çalışmada Honda ve Fuji şirketleri tarafından geliştirilen Q_m=500, tanδ=0.0066, d_{33}=110 pC/N gibi özelliklere sahip $0.82(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.15BaTiO_3$-$0.03(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBT-BT-BNMN) seramiğinden ultrasonik temizleme cihazı üretilmiştir [Tou et al., 2009]. Fakat bu çalışmada herhangi bir modelleme yapılmamıştır. Zhang ve ark. kurşunsuz seramiklerin yüksek güç uygulamalarında kullanılabilirliği üzerine aldıkları patent çalışmasında geliştirilmiş oldukları $0.79(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$–$0.14(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$–$0.07BaTiO_3$ + %0.8 ağ. MnO_2 (BNBK79-Mn) sisteminin sahip olduğu ρ=5.8 g/cm^3, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 510, tanδ=0.006, d_{33} =96 pC/N, Q_m = 1100 ve Tc=285°C özelliklerinden dolayı kurşunlu piezoseramiklere alternatif olabileceğini iddia etmişlerdir [Zhang et al., 2013]. Bu bahsedilen çalışmalar doğa dostu kurşunsuz piezoseramiklerin yüksek güç gerektiren sistemlerde kullanılabilirliği hususundaki öncü çalışmalar olup bizleri bu araştırmayı yapmaya motive etmiştir.

2.16.4. Langevin Tipi Yüksek Güç Ultrasonik Cihazlara Yönelik Malzeme Seçimi ve Tasarım Kriterleri

Piezoelektrik malzemeler, elektriksel ve elektromekanik özellikleri kapsayan bir takım fiziksel parametreler ile karakterize edilmektedir. d_{ij}, g_{ij}, k_{ij} ve Q_m birçok piezoelektrik uygulama için malzeme seçim safhasında kullanılan kritik öneme sahip

malzeme parametreleridir. Örneğin; rezonansta çalışan sonar, transformatör, ivme ölçer, ultrasonik temizleyici gibi yüksek güç ultrasonik cihazlar için başarım ölçüsünün (figure of merit) $k_{ij}^2 \cdot Q_m$ olduğunu bildirilmiştir [Lee et al., 2014], [Lee et al., 2012], [Rödel et al., 2015]. k_{ij}^2 malzemeye uygulanan mekanik gerileme/elektrik alana karşılık malzemede depolanan elektriksel/mekanik enerji ile yakından ilişkilidir (bkz. Eşitlik 2.17 ve 2.18). Diğer bir deyişle mekanik ve elektrik enerjisini birbirlerine çevrilebilmesinin bir göstergesidir. k_{ij}, rezonans frekansında titreşen malzemede teorik olarak ulaşılabilecek maksimum enerji çevirim değerleridir. Piezoelektrik malzeme alternatif elektrik alana maruz kaldığında artan frekansla birlikte titreşmeye başlar ve bu titreşim malzemenin f_r'de minimum pik noktasına ulaşır. Frekansın biraz daha artmasıyla beraber elektriksel kapasitansın maksimuma ulaştığı nokta olan f_a'da pik maksimuma ulaşır (bkz. Şekil 2.18). Bu frekanslar arasındaki mesafe ne kadar yüksek ise k_{ij} değerleri, dolayısıyla da enerji çevirim değerleri o denli yüksek olur. Ancak bu katsayı, enerji çeviriminin verimliliğini kesinlikle temsil etmemektedir çünkü enerji çevirimi sırasında depolanan enerjinin bir kısmı kaybolmaktadır. Bu bakımdan, salt k_{ij}^2 değeri ultrasonik dönüştürücüde kullanılan malzemenin gerçek çalışma verimliliğini ifade etmekte tek başına yetersizdir. Enerji çevirimi sırasında kaybolan enerji esasen malzemenin sahip olduğu mekanik ve elektriksel kayıplardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, cihaz tasarımı yapılırken elektromekanik bir sistemin çalışması sırasında piezoelektrik malzemelerin içsel ısınmalarından kaynaklanan enerji kayıpları mutlaka göz önüne alınmalıdır. Genel olarak, rezonansta çalışan cihazlar için mekanik kayıplar önem arz ederken, rezonansta çalışmayan cihazlar için ise dielektrik kayıplar daha çok önem arz etmektedir. Sert karakter sergileyen piezoelektrik malzemelerde hem $\tan\delta_m$ hem de tan δ minimum seviyededir. Ancak, k_{ij} (ve dolaylı olarak d_{ij})'den taviz vermeden yüksek Q_m elde etmek çok zordur. Zira Q_m değeri, f_r ve f_a arasındaki fark ile ters orantılıdır. Örneğin, kuvars için k_{ij}=0.1 ve Q_m=10^6 iken PZT seramikleri için k_{ij}=0.5-0.7 ve Q_m=10^2-10^3'dür [Uchino, 2000], [Rödel et al., 2015].

Yüksek güç ultrasonik uygulamalar için malzeme seçiminde, $k_{ij}^2 \cdot Q_m$, başarım ölçütü sadece genel değerlendirme açısından önem arz etmektedir [Rödel et al., 2015]. Malzeme seçimi yapılırken daha güvenilir tasarımlar yapılabilmek adına k_{ij} ve Q_m ile ilişkili diğer elektriksel ve elektromekanik özellikler, ve hatta bu özelliklerin sıcaklık, elektrik alan, mekanik gerilme gibi dış etkilere göre nasıl

değiştiği de göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, daha önceden ifade edildiği gibi k_{ij} katsayıları d_{ij}, $\varepsilon_{ij,}^{T}$ s_{ij}^{E} ile yakından ilişkilidir. d_{ij}, $\varepsilon_{ij,}^{T}$ s_{ij}^{E} gibi elektriksel ve elektromekanik özelliklerin sıcaklığa bağlı olarak değişiyor olması nedeniyle seramiklerin sahip oldukları Curie, faz geçiş ve depolarizasyon sıcaklıkları da göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer yandan, cihazlar çalışma sırasında çok sayıda elektriksel çevirime maruz kalacak olduğundan kullanılan piezoelektrik malzemelerin elektriksel yorulma davranışı da göz önünde bulundurulmalıdır. Aynı zamanda, piezoseramiklerin mekanik stresler nedeniyle kolayca depolarize olmaması önemli diğer bir tasarım kriteridir. Kısacası, yüksek güç ultrasonik cihazlar kolayca depol olmadan yüksek kuvvetler üretebilmeli ve gerektiğinde uzun süre ısınmadan uzun süre çalışabilmelidir.

Ultrasonik kesici, sonar, eyleyici gibi yüksek güç cihazlar enerji yoğun uygulamalardır. Örneğin bir eyleyicinin performansını belirleyebilmek için Eşitlik 2.27'de verilmiş olan formül kullanılmaktadır [Park and Shrout, 1997].

$$e_{mak} = \frac{Y_3^E \cdot (x_{mak})^2}{8\rho} \tag{2.27}$$

e_{mak}, gerinme enerji yoğunluğu olup, bir eyleyicinin birim kütle başına düşen enerjisini ifade etmektedir. Malzemenin Y_3^E (elastik modülü), ρ (yoğunluğu) ve x_{mak} (elektrik alanın tetiklediği maksimum gerinme) eyleyicinin performansını belirmektedir. Eyleyici tasarımı yapılırken e_{mak}'ın olabildiğince yüksek olması için özellikle daha baskın etkisi olan x_{mak} değerinin maksimize edilmesi gerekmektedir. Zira artan elektrik alan ile beraber malzemenin d_{ij} değerlerine bağlı olarak unipolar gerinme değeri artacak (bkz. Eşitlik 2.13) böylece eyleyicinin gerinme enerji yoğunluğunda da kayda değer miktarda bir artış meydana gelecektir. Diğer yandan bir dönüştürücünün performansını belirlenmesi için ise Eşitlik 2.28'deki formül kullanılmaktadır [Viehland et al., 2001].

$$\acute{E} = \frac{Y_3^E \cdot (d_{ij} \cdot E)^2}{4} \tag{2.28}$$

É, akustik enerji yoğunluğu olup, bir dönüştürücünün birim hacim başına düşen enerjisini ifade etmektedir. Malzemenin Y_3^E (elastik modülü), d_{ij} (piezoelektrik

yük katsayısı) ve E (uygulanan elektrik alan) dönüştürücünün performansını belirmektedir. Eyleyici performansına benzer olarak $d_{ij} \cdot E$'nin maksimize edilmesi ile dönüştürücünün performansı maksimize edilebilmektedir. Fakat, tek başına Eşitlik 2.54 rezonansta çalışacak olan bir dönüştürücünün enerji yoğunluğunu ifade etmek için yetersiz kalmaktadır, çünkü rezonansta titreşen bir piezoseramikten elde edilebilecek akustik güç kapasitesini sınırlayan bazı faktörler söz konusudur. Bunlar; (i) piezoseramiğin maruz kalacağı yüksek sıcaklık, elektrik alan ve dinamik mekanik stresler nedeniyle depolarize olması, (ii) elektriksel ve mekanik kayıpların tetikleyeceği içsel ısınma nedeniyle verimin düşmesidir. Bu yüzden, rezonans frekansında çalışacak bir dönüştürücünün akustik güç yoğunluğu ($P_{akustik}$) Eşitlik 2.29'daki gibi ifade edilmiştir [Berlincourt et al., 1964].

$$P_{akustik} = 2\pi f_r \cdot E^2 \cdot k_{ij}^2 \cdot \varepsilon_{33}^T \cdot Q_m \tag{2.29}$$

Ultrasonik dönüştürücüde kullanılan piezoelektrik elemanın yüksek titreşim hızlarında (vibration velocity), v_0, çalıştırılması dönüştürücüden yüksek güç çıktısı elde edebilmek için gerekli olan diğer bir faktördür.

Titreşim hızı, Eşitlik 2.30'daki gibi formülize edilmiş olup, piezoelektrik malzemenin sahip olduğu k_{31}, Q_m, ε_{33}^T, ρ ve uygulanan elektrik alan (E) ile yakından ilişkilidir. Özellikle yüksek titreşim hızlarında meydana gelecek aşırı ısı oluşumu nedeniyle yüksek güç uygulamalarda kullanılacak piezoelektrik malzemelerinin düşük mekanik kayıplara ($1/Q_m$) sahip çok önemlidir [Lee et al., 2012].

$$v_0 = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T}{\rho}}(k_{31} \cdot Q_m) \cdot E \tag{2.30}$$

Malzeme seçim aşamasında kullanılan tüm bu enerji, güç yoğunlukları ve titreşim hızlarının hesaplanmış değerleri, PZT4, PZT8, KNN ve KNN-KCN seramiklerinin ilgili özellikleri ile birlikte karşılaştırılmalı olarak Tablo 2.7'de özetlenmiştir. Yumuşak karakter sergileyen saf KNN ile kıyaslanınca KNN-KCN'nin enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve titreşim hızı bakımından yüksek güç uygulamalar için çok daha uygun olduğu aşikardır. kurşun içermeyen KNN-KCN seramiklerinin kurşun esaslı sert PZT seramiklerine göre daha üstün olduğu görülmektedir.

Tablo 2.7: Çeşitli piezoseramikler için hesaplanmış olan e_{mak}, É, $P_{akustik}$ ve v_o değerleri

Özellik	Birim	**PZT4**	**PZT8**	**KNN**	**KNN-KCN**
% x_{mak}	20 kV/cm'de	0.065	0.05	0.016	0.02
d_{33}	pC/N = pm/V	289	225	80	90
k_{33}	-	0.7	0.64	0.53	0.55
k_{31}	-	0.33	0.3	0.22	0.21
ε_{33}^{T}	$8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m	1300	1000	290	292
Q_m	-	500	1000	130	1500
Y_3^E	GPa	64.5	74	104	108
E	V/m	10	10	10	10
f_r	$Hz = s^{-1}$	1000	1000	1000	1000
ρ	kg/m^3	7600	7600	4250	4400
$\mathbf{k_{ij}^2 \cdot Q_m}$	-	**245**	**410**	**37**	**454**
$\mathbf{e_{mak}}$	**J/kg**	**4482**	**3043**	**783**	**1222**
É	$\mathbf{J/mm^3}$	**135**	**94**	**17**	**22**
$\mathbf{P_{akustik}}$	$\mathbf{W/m^3}$	**1.77**	**2.28**	**0.06**	**0.74**
$\mathbf{v_o}$	**mm/s**	**2.6**	**4.1**	**0.3**	**3.1**

Diğer yandan, kurşun esaslı PZT seramiklere kıyasla doğa dostu KNN-KCN seramiğinin sahip olduğu e_{mak} değeri bakımından ~3 kat, É değeri bakımından ise ~5 kat daha az olduğu görülmektir. KNN-KCN'nin daha düşük gerinme ve dolayısıyla daha düşük d_{33}'e sahip olması böyle bir tablonun oluşmasındaki en önemli etmendir. Ancak, mekanik kayıpların ve çalışma frekansının da hesaba katıldığı $P_{akustik}$ değeri bakımından KNN-KCN için kurşunlu piezoseramiklerinkine daha yakın değerler elde edilebilir. Başka bir deyişle, KNN-KCN seramiklerine, daha yüksek elektrik alan uygulanması veya daha yüksek frekansta çalıştırılması ile kurşun içerenlerle kıyaslanacak kadar yüksek akustik güç yoğunluğu elde edilebilir. Öte yandan, KNN-KCN'nin sahip olduğu v_0 değerinin sert PZT piezoseramiklerinkiyle başa baş olması, KNN-KCN ile kurşunlu rakipleriyle kıyaslanacak kadar yüksek güç çıktısı elde edilebileceğini göstermesi açısından önem arz etmektedir.

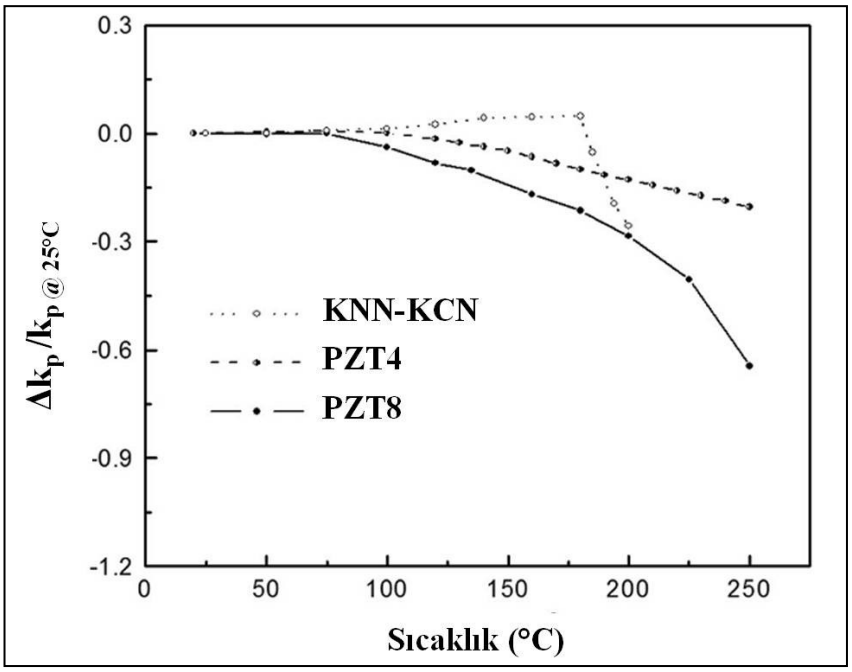
Piezoelektrik malzemelerden elde edilecek akustik güç yoğunluğunun yanında çalışma sırasında rezonans frekansında titreşen seramiklerde meydana gelen

içsel ısınma nedeniyle oluşacak kayıplar da mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek güç uygulamalarda ısıya dönüşen enerji kayıplarının az olması için kullanılacak ferroelektrik seramiklerin yüksek Q_m ve düşük tanδ değerlerine sahip olması gerekmektedir [Shrout and Zhang, 2007]. Belirli bir frekansta (f) çalışan bir piezoelektrik elemanın birim hacimdeki ısıya dönüşen güç ($P_{kayıp}$) Eşitlik 2.31'deki gibi ifade edilmektedir [Berlincourt et al., 1964].

$$P_{kayıp} = 2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_{33}^{T} \cdot \tan\delta \cdot E^2 \tag{2.31}$$

Sistemin ısı sığasına ve ısı uzaklaşma kabiliyetine bağlı olarak cihazda sıcaklık yükselecektir. Eğer yumuşak karakterde piezoseramikler kullanılırsa, artan ortam sıcaklığı nedeniyle hem kayıplar artacak hem de kapasitans (dolayısıyla ε_{33}^{T}) yükselecek sonuçta hızla Curie sıcaklığına (faz dönüşüm sıcaklığına) yaklaşıldığı için seramikler piezoelektrik özelliklerini kaybedecektir. Sert karaktere sahip PZT4, PZT8 ve KNN-KCN seramiklerinin tanδ değerleri birbirlerine çok yakın iken $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ değerleri sırasıyla 1300, 1000 ve 292'dir. Eşitlik 2.31 göz önüne alındığında sert PZT seramiklerinde meydana gelen güç kayıplarının aynı frekans ve elektriksel alanda çalışan KNN-KCN seramiklerindekine kıyasla çok daha yüksek olacağı aşikardır. Diğer yandan, yüksek frekanslarda çalışacak olan bir cihazda piezoelektrik elemanlarının sıcaklığının Curie sıcaklığına (ya da dönüşüm sıcaklığına) yaklaşması cihazı kullanışsız kılacaktır. Bu yüzden, yüksek güç ultrasonik uygulamalarda çalışma sıcaklık aralığı geniş olan yani yüksek dönüşüm sıcaklığına sahip piezoseramikler tercih edilmelidir. Bu bakımdan üretilecek olan seramiklerin elektrik ve elektromekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı davranışlarının belirlenmesi de önem arz etmektedir.

Şekil 2.36'da PZT4, PZT8 ve KNN-KCN seramiklerinin k_p değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir [Zhang et al., 2009]. Karşılaştırma yapıldığında, 25-180°C aralığında KNN-KCN'nin k_p değerinin stabil olduğu fakat aynı sıcaklık aralığında PZT seramiklerinin k_p değerlerinin ~ %25 kadar azalmış olduğu görülmektedir. T > 180°C için KNN-KCN'nin k_p değerindeki hızlı düşüş ise $T_{O\rightarrow T}$ = 188°C'de meydana gelen ortorombik-tetragonal faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Genel kabul gören teoriye göre piezoelektrik malzemelerin çalışabileceği maksimum sıcaklığın $T_c/2$ ile sınırlı olduğu göz önüne alınırsa, sert PZT piezoseramiklerin en fazla ~150°C'ye kadar güvenle çalışabilmektedir.



Şekil 2.36: PZT4, PZT8 ve KNN-KCN seramiklerinin k_p değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Bütün bunlar göz önüne alındığında, doğa dostu KNN-KCN seramiğinin kurşunlu PZT'lere nazaran daha geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olduğu söylenebilir. Kısacası, KNN-KCN seramikleri kullanılarak üretilecek bir yüksek güç ultrasonik bir cihazın aynı zamanda yüksek sıcaklık kullanımlarına daha uygun olduğu söylenebilir.Yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kullanılan piezoelektrik elemanlar üzerinde yüksek mekanik stresler de söz konusu olacağından dolayı mekanik etkilerden kaynaklanan kayıplar da ortaya çıkacaktır. Bu yüzden, Eşitlik 2.32'deki gibi ifade edilmiş olan rezonans frekansında titreşen piezoseramiklerde mekanik stresler (X) nedeniyle oluşan güç kaybı ($W_{kayıp}$) da mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır [Lee et al., 2012]. Örneğin kalınlıkları 1 mm ve çapları sırasıyla 19.9, 21.5 ve 32.5 mm olan PZT8, PZT4 ve KNN-KCN seramiklerinin ana $f_r \approx 100$ kHz'dir. Her bir seramik üzerine 1MPa stres olduğu var sayılırsa, 100 kHz'de çalışan PZT8 ve PZT4 seramiklerinde oluşan $W_{kayıp}$ aynı frekans ve mekanik stres altında çalışan KNN-KCN'ye kıyasla yaklaşık 2 ila 4 kat daha fazla olacaktır. Bu durum, KNN-KCN seramiğinin sert PZT'lere kıyasla çok daha düşük s_{ij}^E/Q_m oranına sahip olmasıyla ilişkilidir.

$$W_{kayıp} = \pi \cdot f \cdot s_{ij}^E \cdot X^2 \cdot Q_m^{-1} \tag{2.32}$$

Diğer yandan, çok yüksek sayıda tekrar eden (cycling) elektrik alanlara maruz kalan ultrasonik uygulamalarda kullanılan piezoseramiklerin gerinme-elektrik alan davranışının az histeritik olması ve elektriksel yorulmaya uğramaması gerekmektedir. PZT8 ve PZT4'ün unipolar gerinme-elektrik alan eğrisinde sırasıyla %5'lik ve %9'lik bir histerisiz söz konusu iken, KNN-KCN'de ise %7'lik bir histerisizin var olması KNN-KCN'nin kurşunlu sistemlere alternatif olabileceğinin diğer bir göstergesidir [Zhang et al., 2009]. KNN-KCN esaslı sistemlerle ilgili yapılmış herhangi bir elektriksel yorulma çalışması bulunmamaktadır. KNN-KCN esaslı seramiklerinin elektriksel yorulma davranışının araştırılması, hem literatürde bu konudaki eksikliği kapatma hem de doğa dostu bu seramiklerin yüksek güç uygulamalarda kullanılabilirliğinin irdelenmesi açısından önemli bir çalışma olacaktır.

Boy ve ark. yaptıkları çalışmada, esneme (streching) ve eğilme (bending) yapan sandviç edilmiş disk şeklindeki bir çift piezoelektrik seramiğin ultrasonik uçta boyuna dalgaların oluşmasına neden olduklarından bahsetmişlerdir [Boy et al., 2010]. Kalınlıkta meydana gelen değişim (Δh) ve eğilme (δ_{dep}) Eşitlik 2.33 ve 2.34'deki gibi ifade edilmiş ve 100 V potansiyel farkı için hesaplamalar yapılmıştır.

$$\Delta h = d_{33} \cdot V \tag{2.33}$$

$$\delta_{dep} = ¾ \cdot d_{31} \cdot V \cdot (r/t)^2 \tag{2.34}$$

V: uygulanan potansiyel farkı (V), r: diskin yarıçapı (mm), t: diskin kalınlığı (m). Yarıçapı 18.75 mm kalınlığı 6mm olan kurşunlu PZT esaslı seramikler için $\delta_{dep}/\Delta h$ oranı yaklaşık 3 olarak hesaplanmış ve buna dayanılarak boyuna dalgaların oluşumunda δ_{dep} katkısının daha çok (3 kat daha fazla) olduğu sonucuna varılmıştır [Boy et al., 2010]. Bu bağlamda, aynı boyut ve şartlardaki esneme ve eğilme miktarları hesaplandığında PZT8 seramiği için δ_{dep}=0.071 μm ve Δh =0.0225 μm iken KNN esaslı seramik için için δ_{dep}=0.0275 μm ve Δh =0.0098 μm olduğu görülecektir [Zhang et al., 2009], [Saito and Takao, 2006]. Eşitlik 2.34'e göz atıldığında r/t oranın artırılması ile daha yüksek δ_{dep} değerinin elde edilebileceği görülmektedir. Örneğin KNN seramiğinin (diğer tüm şartlar aynı olmak kaydıyla) disk boyutları r=20mm ve t=4mm için hesaplamalar tekrar yapıldığında $(r/t)^2$ oranın 9.77'den 25'e çıkacağı dolayısıyla δ_{dep}=0.07 μm olacağı açıkça görülmektedir.

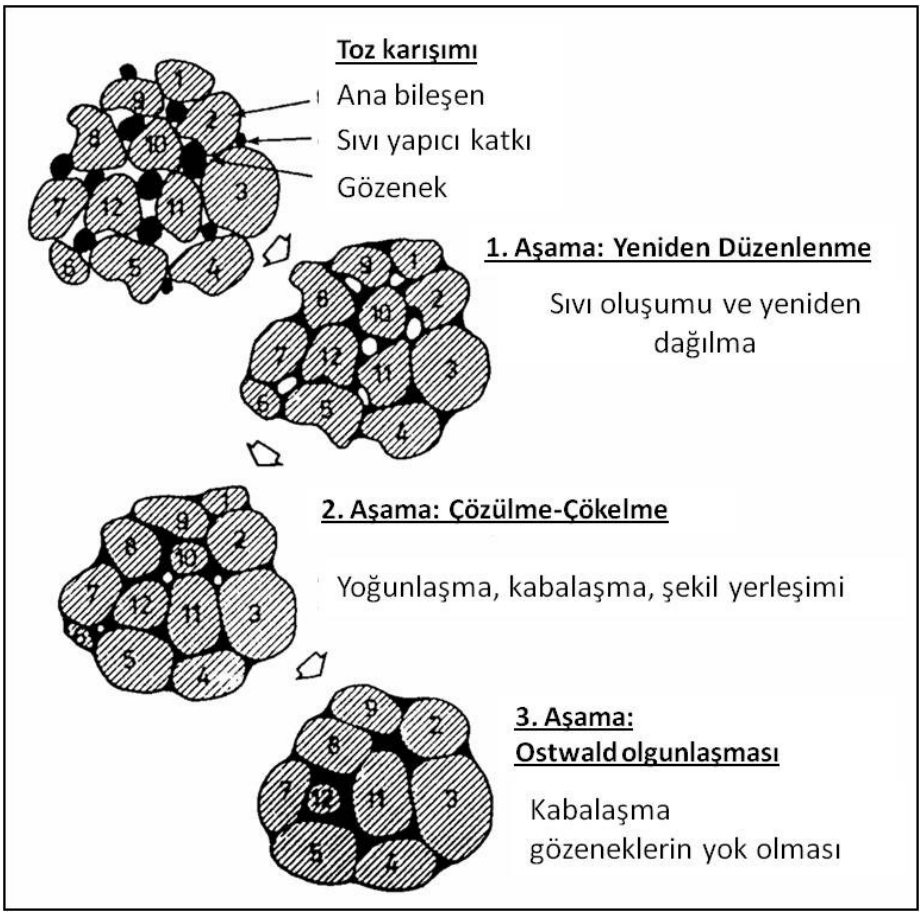
Tasarımdaki ufak değişikler ile disk şeklindeki KNN seramiği için PZT8 seramiğinin eğilme miktarına eşdeğer bir deplasmanın elde edilebileceği görülmektedir. Tasarım yapılırken bu durumun da göz önüne alınmalıdır.Tüm malzeme seçim kriterleri göz önüne alındığında, KNN-KCN'nin yüksek güç uygulamalarda hali hazırda kullanılan sert karakter sergileyen kurşun esaslı PZT'lere alternatif olacak nitelikte doğa dostu bir piezoseramik olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda, KNN-KCN esaslı ferroelektrik seramiklerin yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kullanılabilirliğini üzerine özellikle prototip cihaz üretimini de kapsayacak şekilde yapılacak bir çalışmanın araştırmaya değer bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

2.17. Sıvı Faz Sinterleme ve Sinterleme Kinetiği

KNN'nin sinterleme sıcaklığının üsten sınırlı olması yüksek yoğunluğa sahip saf KNN üretimini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden, KNN esaslı sistemlerin sinterleme davranışlarının çok iyi anlaşılması gerekmektedir. Katı hal sinterleme ile sinterlenmesi zor olan sistemler için daha ekonomik bir sinterleme yöntemi olan sıvı faz sinterleme kullanılmaktadır. Sıvı faz sinterlemenin avantajı kullanılan sıvı faz yapıcı katkının (aid) düşük sıcaklıkta ergimesi ya da ana kompozisyonun küçük bir miktarı ile reaksiyona girmesiyle ötetik bir sıvı oluşumuna neden olup sinterleme sıcaklığını düşürerek yoğunlaşmayı sağlamasıdır. Kullanılan sıvı faz yapıcı katkı açısından değerlendirildiğinde, genel olarak kalıcı (persistent) ve geçici (transient) olmak üzere iki tip sıvı faz sinterleme çeşidi vardır. Kalıcı sıvı faz sinterlemede sıvı faz yapıcı katkı sinterlemenin her aşamasında vardır ve hacmi neredeyse hiç değişmez. Soğuma sırasında genellikle camsı bir faz oluşturdukları için özellikleri olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Geçici sıvı faz sinterlemede sıvı faz sinterleme işlemi sona ermeden yok olur. Bu üç şekilde gerçekleşebilir; i) katı faz içerisine geçerek katı çözelti oluşturma, örn. $Si_3N_4(Al_2O_3$-AlN); ii) kristalleşme , örn. $Si_3N_4(Al_2O_3$-$Y_2O_3)$; ya da iii) buharlaşma, örn. $BaTiO_3$(LiF) [Rahaman, 2003].

Sıvı faz sinterlemenin genel olarak yoğunlaşma üç aşamada gerçekleşir; yeniden düzenlenme (rearrangement) (başlangıç aşaması), çözünme-çökelme (ara aşama) ve Ostwald ripening (son aşama). Bu aşamalar ardı ardına olabileceği gibi çeşitli nedenlerden dolayı birbiri içerisine de geçebilmektedirler.

Şekil 2.37'de sıvı faz sinterlemedeki aşmalarda etkin mekanizmalar gösterilmiştir [German, 1985]. Esasen başlangıçta ana kompozisyon ve sıvı faz yapıcı katkının homojen olarak paketlenmiş olması iyi bir yoğunlaşma davranışı elde edilmesi için ön şarttır. Birinci aşamadaki sıvı oluşumu ve yeniden dağılma (redistribution), ara aşamada yoğunlaşma, kabalaşma (coarsening) ve şekil yerleşimi (accomodation), son aşamada ise kabalaşma ve gözeneklerin yok olması her bir aşamadaki etkin mekanizmalardır. Sıvı faz sinterlemenin daha iyi anlaşılması açıcından her aşamanın ayrıca irdelenmesi gerekmektedir [Rahaman, 2003].

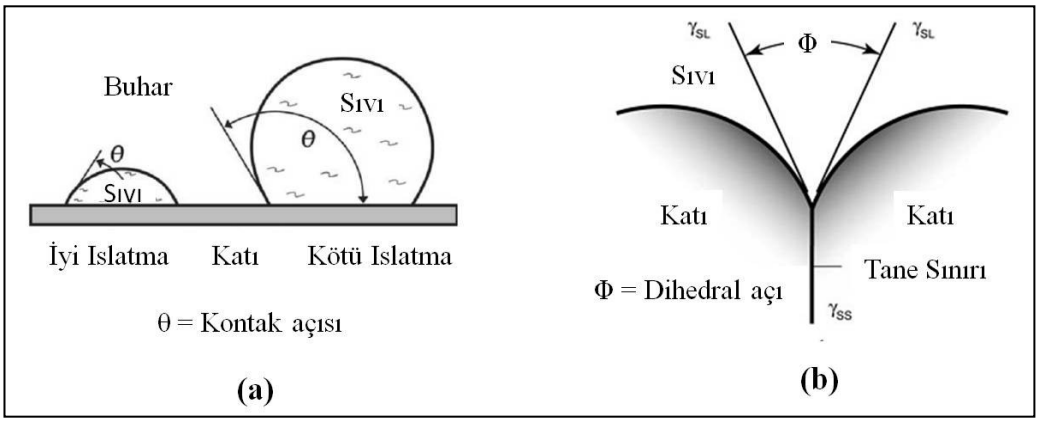


Şekil 2.37: Sıvı faz sinterlemenin üç aşması ve her aşamada etkin olan mekanizma ve prosesler.

2.17.1. Sıvı Faz Sinterlemenin Başlangıç Aşaması: Yeniden Düzenlenme

Preslenmiş yaş numunelerde sıcaklığın artmasıyla beraber belli bir seviyeden sonra sıvı oluşumu meydana gelmektedir. Sıvı faz yapıcı katkının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve ana kompozisyonun etkileşimi sıvı faz sinterleme ile elde

edilecek nihai mikroyapıyı etkilemektedir. Sıvı faz yapıcı katkı ile ana kompozisyonun bir biri içerisinde çözünme eğilimleri ve sıvının katı parçacıkları ıslatma kabiliyeti elde edilecek nihai yoğunluğu belirleyen önemli unsurlardandır. İdeal bir yoğunlaşma davranışı sıvının katı içerisinde çözünmesinin düşük, katının sıvı içerisinde çözünmesinin ise yüksek olduğu durumlarda elde edilmektedir. Diğer hallerde ise sistemde şişme (swelling) ve sınırlı yoğunlaşma gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla beraber oluşan sıvı fazın katı partikül yüzeylerini iyi biçimde ıslatması gerekmektedir. Şekil 2.38.a'da sıvının katı yüzeyi iyi ve kötü ıslatmış olduğu durumlar gösterilmiştir [German et al., 2009].



Şekil 2.38: a) Kontak açısı ve ıslatma, b) Dihedral açı ve sıvının tane sınırlarına nüfuzu.

Sıvının katıyı ıslatma kabiliyeti kontak açısı (θ) ile ifade edilmektedir (bkz. Eşitlik 2.35). Kontak açısı katı-sıvı (γ_{SL}), katı-gaz (γ_{SV}) ve sıvı-gaz (γ_{LV}) ara yüzey enerjilerinin denge durumları ile yakından ilintilidir. İyi bir ıslatmanın meydana gelebilmesi için bu değer ideal olarak sıfıra yakın olmalıdır. θ=0° olması durumunda sıvı temas ettiği katı yüzeylerini tamamen ıslatacaktır [Rahaman, 2003], [German et al., 2009].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} cos\theta \tag{2.35}$$

$$cos\frac{\Phi}{2} = \frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}} \tag{2.36}$$

Sıvı-buhar ara yüzey enerjisinin düşmesi ile oluşan kılcal (capillary) stresler nedeniyle sıvı faz yeniden dağılma eğilimi sergileyecektir. Az miktarda sıvı faz

oluşmuş ise sıvı faz katı parçacıkların temas ettiği boyun bölgelerinde yer alacaktır. Eğer yeteri kadar sıvı faz var ise sistemin katı-gaz ara yüzey enerjisini minimize etme eğiliminden ötürü parçacıklar arasında kalan (başta küçük gözenekler olmak üzere) gözenekler sıvı ile dolacaktır. Bu aşamada tanelerin sıvı köprüleri (liquid bridge) ile birbirinden ayrıldığı farz edilir. Diğer önemli bir husus ise katı-sıvı ara yüzey gerilimleri arasındaki dihedral açıdır (Φ). Şekil 2.38.b'de gösterilmiş olan ve Eşitlik 2.36'daki gibi ifade edilen Φ sıvının tane sınırlarına nüfuz etme (penetrate) kabiliyetini ve tanelerin şekillerini diğer deyişle nihai mikroyapıyı belirleyen önemli bir unsurdur. Eşitlik 2.36'daki katı-katı arayüzey enerjisinin (γ_{SS}) katı-sıvı ara yüzey enerjisine olan oranı, $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} = 2$ olduğunda, $\Phi=0°$ olur. Bu durum sıvının tane sınırlarına nüfuz etmesi açısından ideal durumdur. $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} < 2$ olduğunda sıvı tane sınırlarına tamamen nüfuz edemez [Rahaman, 2003], [German et al., 2009].

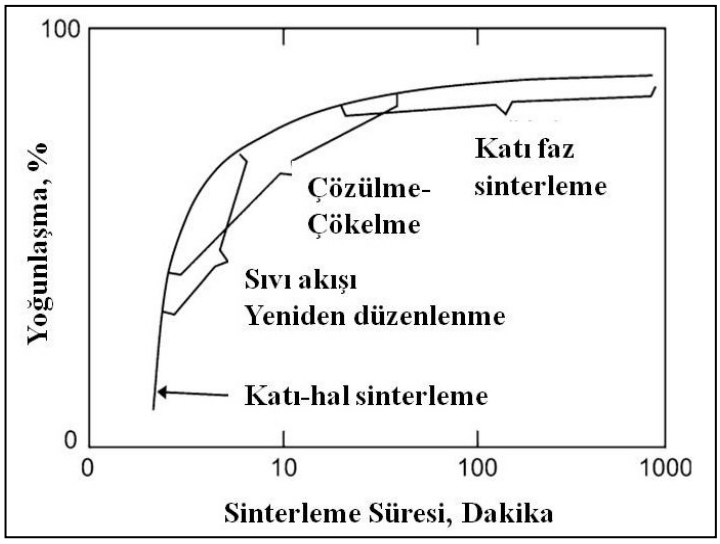
Sıvı oluşumunun hemen ardından çok hızlı bir biçimde meydana gelen yeniden düzenlenme ile sistem yoğunlaşmaya başlar. Yeniden düzenlenme aşamasında ilk etapta sıvı köprülerinin neden olduğu yüzey gerilme kuvvetleri nedeniyle sıvı faz tane sınırlarına (özellikle topakların arasına) nüfuz eder. Tane sınırlarının arasındaki sıvının partiküllerin keskin köşelerinin sıvı içerisinde çözülmesine ve parçacıklar aradaki sürtünmelerin azalmasına neden olması yeniden düzenlenmenin kolaylaşmasını sağlar. Var olan kılcal basma streslerinin etkisiyle de yeniden düzenlenme sonlanır. Eğer sıvı faz miktarı yeterliyse yoğunlaşmanın tamamı yeniden düzenlenme aşamasında gerçekleşebilmektedir. Bu aşamada oluşan mikroyapı ise son mikroyapıyı etkileyerek yoğunlaşma davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Zira, parçacıklar arasındaki kılcal stresler çekme ve yoğunlaşma için itici güç yaratmaktadır. Kısacası, tanelerin yeniden düzenlenmesi daha etkin bir paketlenme sağlayarak yoğunluğun artmasına neden olur [Rahaman, 2003], [German et al., 2009].

2.17.2. Sıvı Faz Sinterlemenin Ara Aşaması: Çözünme-Çökelme

Hızla cereyan eden yeniden düzenlenme ile yoğunlaşma başladıktan sonra sistemin artan viskozitesi nedeniyle yoğunlaşma oranı git gide azalmaktadır. Şekil 2.39'da gösterildiği gibi sıvı oluşumu ve sıvının yeniden dağıldığı aşamada yoğunlukta hızlı bir artış meydana gelmekte fakat çözülme-çökelmenin devreye

girmesiyle yoğunluktaki artış git gide azalan bir davranış sergilemektedir [German et al., 2009]. Diğer yandan aşamalar arasındaki geçişler her zaman keskin değildir, aşamalar ardı ardına olabileceği gibi çeşitli nedenlerden dolayı birbiri içerisine de geçebilmektedirler [Rahaman, 2003], [German et al., 2009].

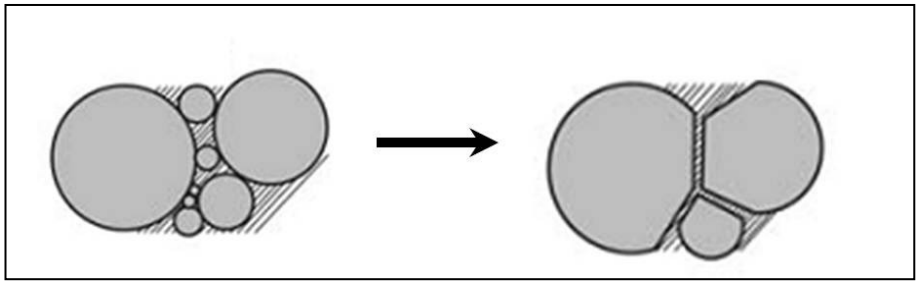
Çözülme-çökelme aşamasında etkin olan mekanizma katının sıvı içerisindeki çözünürlüğü ve yayılabilirliğidir (diffusivity). Katı yüksek kimyasal potansiyele sahip olan katı-sıvı ara yüzeylerinde çözünür ve sıvı faz sayesinde taşınarak daha düşük kimyasal potansiyele sahip parçacıklar üzerinde çökelirler. Sıvı (ya da uygulanan dış stresler) nedeniyle parçacıklar arası ıslatılmış kontak noktalarında oluşan kılcal stresler çözünmenin gerçekleşeceği yüksek kimyasal potansiyele sahip bölgeler yaratırlar. Çökelmeler ise yüksek kimyasal potansiyelli kontak noktalarından daha uzak olan konumlarda gerçekleşir. Sıvı faz köprüsünün kalınlığı katı-hal sinterlemedeki tane sınırı kalınlığından çok daha büyük olmasına rağmen sıvı faz kütle transferini kolaylaştırdığı için bu aşamada difüzyon daha hızlıdır. Sıvı içerisinde çözünen katıların hareketi ile yoğunlaşma ve mikroyapı kabalaşması (tane büyümesi) meydana gelir. Bununla beraber bu aşamada, ortamdaki sıvının miktarına bağlı olarak, tane şekilleri de değişmektedir. Sıvı faz miktarı fazla ise küresel şekilli taneler oluşur. Fakat diğer yandan sıvı faz miktarı az ise tane yüzeyleri düzleşir ve bunların çok yüze sahip uç boyutlu (polyhedron) şekiller olduğu farz edilir. Çok yüzlü bu şekillerin etkin bir biçimde paketlenip yerleşmesi nedeniyle daha etkin bir paketlenme sağlanır [Rahaman, 2003].



Şekil 2.39: Sıvı faz sinterlemede yoğunlaşmanın zaman bağlı olarak değişimi ve sıvı faz sinterleme aşamalarının yoğunlaşmaya olan katkıları.

2.17.3. Sıvı Faz Sinterlemenin Son Aşaması: Ostwald Olgunlaşması (Ripening)

Bu aşamada mikroyapı kabalaşması baskın hale gelir ve kabalaşma nedeniyle difüzyon mesafeleri arttığı için yoğunlaşma oldukça azalır. Ayrıca katı-katı kontaklarının artması ile oluşan rijit iskeletin difüzyonu zorlaştırması yoğunlaşmanın azalmasındaki diğer bir etkendir. Ostwald olgunlaşma süreci, sıvı içerisinde çözünen küçük tanelerin sıvı faz vasıtasıyla taşınarak daha büyük tanelerin yüzeylerine çökelmesiyle oluşan klasik bir çökelme-çözülme hadisesidir (bkz. Şekil 2.40) [German et al., 2009].



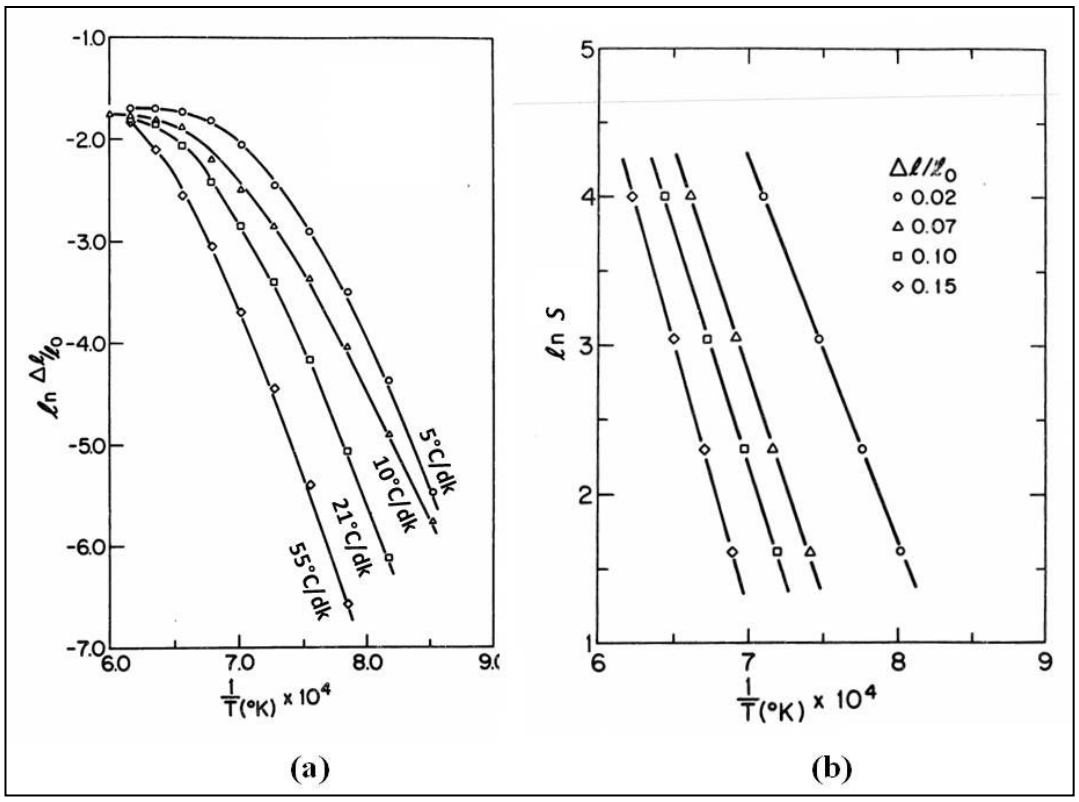
Şekil 2.40: Ostwald olgunlaşması süreci.

Bu aşamada eğer sistemdeki gözeneklerin içerisinde hapsolmuş gazlar varsa, Ostwald olgunlaşma nedeniyle bu gözenekler daha da büyüyecektir. Bu yüzden, numunelerde şişmeler meydana gelecektir. Diğer yandan, Ostwald olgunlaşması nedeniyle taneler kabalaşabildiği gibi büyük koordinasyon sayısına sahip olan gözenekler de kabalaşabilmektedir. Mikroyapı kabalaşmasına eşlik eden bir "tane şekil yerleşimi" varsa daha etkin bir paketlenme sağlanacaktır. Böylece sıvı fazın iyi paketlenmiş bölgelerden izole gözeneklere doğru akarak gözeneklerin yok olmasını sağlayarak yoğunlaşmaya katkıda bulunabilir [Rahaman, 2003], [German et al., 2009].

2.17.4. Sinterleme Kinetiği

Barringer tarafından 1983 yılında ilk kez uygulanan bir yöntem ile sabit ısıtma hızları (constant heating rate) altında tekil dağılımlı (monodisperse) TiO_2 tozlarıyla üretilen seramiklerinin sinterleme kinetiği dilatometre kullanılarak belirlenmiştir [Barringer, 1983]. Bu yöntemde 5, 10, 21 ve 55°C/dk gibi farklı ısıtma

hızları altında numunedeki doğrusal çekme oranları, dolayısıyla numunenin yoğunlaşma davranışı, belirlenmek suretiyle sinterleme kinetiği incelenmiştir (bkz. Şekil 2.41).



Şekil 2.41: a) Farklı ısıtma hızlarında ölçülen göreceli doğrusal çekme değerlerinin sıcaklığın tersi ile olan ilişkisi, b) Belirli göreceli yoğunluk değerleri için ısıtma hızının sıcaklığın tersi ile olan ilişkisi.

Isıtma hızları arasındaki farkların yüksek olması nedeniyle numunelerin farklı ısıtma hızları altında sergilediği yoğunlaşma davranışlarında da ayırt edilebilir farklar meydana gelmiştir. Dilatometre çalışmalarında olası en yüksek yoğunlukların elde edildiği doğrusal çekme eğrisinin düz bir seyir sergilediği kısımlara erişmek için gereken sıcaklık, örneğin TiO_2 numuneleri için 5 °C/dk ısıtma hızında 1300°C iken 55°C/dk ısıtma hızında ise 1400°C'dir. Öte yandan, düşük ısıtma hızlarındaki doğrusal çekme oranları aynı sıcaklıktaki daha yüksek ısıtma hızlarındakilere nazaran daha fazla olacaktır çünkü düşük ısıtma hızları yoğunlaşma için daha fazla zaman aralığı sağlamaktadır. Örneğin 1100°C'den 1200°C'ye çıkmak için 5 °C/dk ısıtma hızı için 20 dk gerekirken, 55°C/dk ısıtma hızı için ise ~2 dk gerekmektedir.

Seramiklerin farklı ısıtma hızlarında aynı sıcaklıklara ısıtıldıklarında sergiledikleri yoğunlaşma davranışları kullanılarak sinterleme kinetiklerinin

incelenmesi sistemin sinterleme mekanizması hakkında hızlı bir biçimde değerlendirilmesi ve deneysel hataların azlığı açısından izotermal dilatometre çalışmasına alternatif yöntemdir. İzotermal dilatometre çalışması ile sinterleme kinetiğinin belirlenebilmesi için sadece daha fazla zaman değil aynı zamanda daha fazla da emek gerektirmektedir. Özellikle sinterleme kinetiğinin kantitatif analizinin yapılabilmesi için detaylı mikroyapı çalışması yapılarak numunelerin her aşamadaki yoğunluk ve tane boyutlarının belirlenmesi gerekmektedir [Barringer, 1983]. Kısacası, ısıtma hızlarının yoğunlaşma kinetiği ve nihai mikroyapı üzerindeki etkilerini incelemek için sabit ısıtma hızı dilatometre çalışması kullanılabilir bir çalışmadır.

Şekil 2.41'de Barringer tarafından yapılmış olan tekil dağılımlı TiO_2 tozlarıyla üretilen seramiklerinin 5, 10, 21 ve 55°C/dk ısıtma hızlarında ölçülen göreceli doğrusal çekme değerleri ve bunların sıcaklığın tersi ile olan ilişkileri gösterilmiştir. Şekil 2.41.a'da görüldüğü üzere farklı ısıtma hızları nedeniyle sistemin sinterleme davranışında bariz şekilde farklar meydana gelmiştir. Şekil 2.41.b'de ise belirli göreceli yoğunluk değerleri için ısıtma hızının (S) sıcaklığın tersi ile olan ilişkisi gösterilmiştir [Barringer, 1983]. TiO_2 tozlarının sinterleme aktivasyon enerjilerinin (E_a) hesaplanması için Eşitlik 2.37'deki Arrhenius ifadesi kullanılmıştır [Valant et al., 2006].

$$lnS = \frac{-E_a}{R}\left[\frac{1}{T}\right] + lnz_0 \tag{2.37}$$

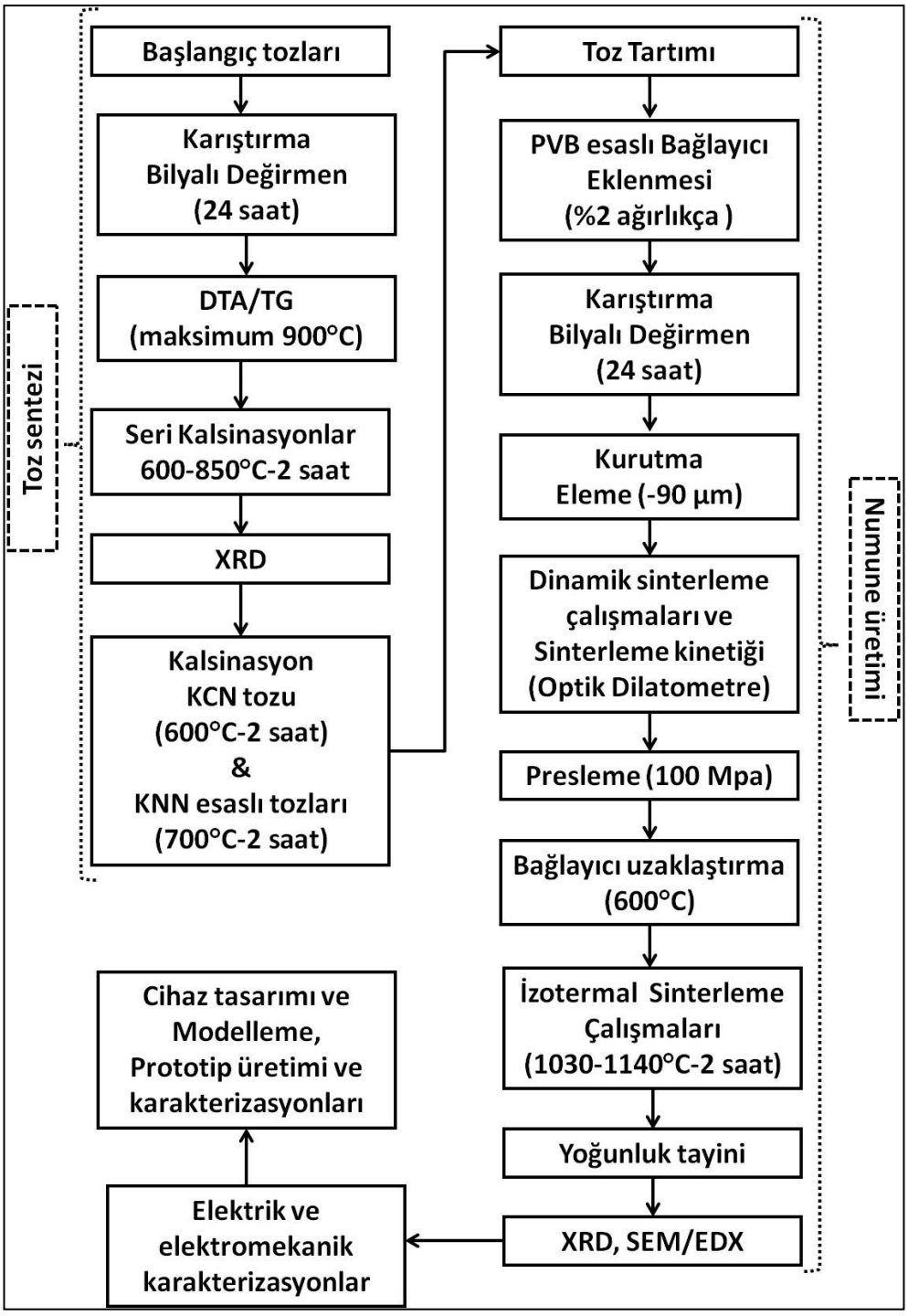
S: ısıtma hızı ($°K/dk$), E_a: sinterleme aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R: gaz sabiti (8.3145 J/K·mol), T: sıcaklık (°K) ve z_0: sabit bir değerdir. Deneysel olarak elde edilen %2, %7, %10 ve %15'lik doğrusal çekme değerleriyle oluşturulan lnS-1/T grafiğindeki doğruların eğimleri R ile çarpıldığında TiO_2 için E_a = 64.10 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerin izotermal dilatometre yöntemiyle elde edilen değerden az olmasına karşın (72 kJ/mol) literatürde TiO_2 difüzyon prosesleri için bildirilen değerlerle uygun olduğu ifade edilmiştir [Barringer, 1983].

Diğer bir çalışmada ise Valant ve ark. aynı yöntemi kullanılarak katkısız ve Li_2O katkılı $BaTiO_3$ seramiklerinin sinterleme kinetiklerini incelemiştir [Valant et al., 2006]. Li_2O katkılı $BaTiO_3$ seramiklerinin katkısız olanlara kıyasla çok daha düşük E_a değerine sahip olduğu ve yapıya ilave edilmiş olan Li_2O sıvı faz oluşumuna

neden olduğu için Li_2O katkılı $BaTiO_3$ seramiklerinin daha yüksek sinterleme kinetiği sergilediği bildirilmiştir. Zira Li_2O katkısı sayesinde katkısız $BaTiO_3$ seramiklerinin sinterleme sıcaklığından ~ 400°C daha düşük sıcaklıkta > %95 yoğunlukta numunelerin üretilebilmiş olması sıvı faz oluşumunun sinterleme kinetiğini arttırdığını desteklemektedir. Bu çalışma, farklı ısıtma hızları altındaki dilatometre çalışmasının sıvı faz sinterlemenin baskın olduğu KNN-KCN gibi sistemlerin sinterleme kinetiğini incelemek kullanılabileceğini göstermektedir.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışma kapsamında yapılan toz sentezi, numune üretimi, elektriksel karakterizasyonlar, cihaz tasarımı ve modelleme ile prototip üretimi safhalarını özetleyen genel akım şeması Şekil 3.1'degösterilmiştir.



Şekil 3.1: Çalışmanın genel akım şeması.

3.1. Toz Sentezi ve Karakterizasyonları

K_2CO_3 (Alfa Aesar, %99, Prod. #:12609, CAS:584-08-7), Na_2CO_3 (Alfa Aesar, %99.5, Prod #: 011552, CAS:497-19-8), Nb_2O_5 (Alfa Aesar, %99.5, Prod. #:11365, CAS:1313-96-8), ZnO (Sigma, %99.5, Prod. #:96479, CAS:1314-13-2), SnO_2 (Alfa Aesar, %99.9, Prod. #:12283, CAS:18282-10-5), Yb_2O_3 (Alfa Aesar, %99.9, Prod. #:11191, CAS:1314-37-0), Sb_2O_5 (BDH, %99, Prod. #:27252, 6493512J) ve CuO (Merck, %99.5, Prod. #:102761, CAS:1317-38-0) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) esaslı ve $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN) tozların sentezlenmesi sırasında kullanılan başlangıç tozlarıdır.

Çalışmada kullanılacak olan K_2CO_3 ve Na_2CO_3 hammaddelerinin suyu bünyesine alma eğilimleri (hygroscopic doğaları) nedeniyle bünyelerinde tuttukları mevcut nemi uzaklaştırmak için 200°C'de etüvde muhafaza edilmiştir. Tozların homojen şekilde karıştırılması, öğütülüp tane boyutunun küçültülmesi için bilaylı değirmen kullanılmıştır. $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), KNN + %0.8 mol ZnO+SnO_2 [$0.992K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-0.008(ZnO+$SnO_2$)] (KNN-ZnSn), KNN + %0.0022 mol Yb_2O_3 (KNN-Yb), KNN + %1 mol SnO_2 (KNN-Sn) ve KNN + %1.5 mol Sb_2O_5 [$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.97}Sb_{0.03}O_3$] (KNN-Sb) ve KCN tozlarının her birini sentezlemek için ilk önce uygun oranlardaki başlangıç tozlarının tartımları yapılmıştır. Tartımı yapılan tozlar aşınma ve tokluğu yüksek olan 3 ve 5 mm çapındaki Y_2O_3 stabilize ZrO_2 (YSZ) bilyalar kullanılarak 125 ml'lik Nalgene yüksek yoğunluklu polietilen kaplar içerisine yerleştirilmiştir. Karıştırmayı ve öğütmeyi kolaylaştırmak için ayrıca analitik saflıktaki 2-Propanol (Merck) akışkan sıvı kullanılmıştır. Toz, akışkan ve bilya; hacimce kabın %50'sini dolduracak şekilde ayarlanmış ve hazırlanan karışım 24 saat boyunca 140 rpm hızda bilyalı değirmende tutulmuştur. Karışım daha sonra cam beher içerisine alınarak manyetik karıştırıcı üzerinde 100-200 rpm hızda içerisindeki sıvı tamamen uzaklaşana kadar kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Tozlar için en uygun kalsinasyon şartlarını belirmek için faz oluşumu sırasındaki reaksiyonların ve ağırlık kayıplarının sıcaklığa bağlı değişimleri diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz (DTA-TG) (STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch–Gerätebau GmbH, Germany) cihazı kullanılarak yapılmıştır. DTA-TG ölçümleri, oda sıcaklığı ile 900°C arasında 20°C/dk ısıtma hızlarında ve 20 ml/dk hava akımı altında yapılmıştır. Tozların faz oluşumları hakkında daha çok bilgi

edinmek ve optimum kalsinasyon sıcaklıklarının belirlenmek için DTA-TG çalışmasına ek olarak KNN ve KCN tozları için seri kalsinasyon çalışmaları yapılmıştır. KNN esaslı tozların DTA-TG davranışlarında görünür bir fark olmadığı için (bkz. Kısım 4.1) seri kalsinasyon çalışması sadece KNN için yapılmıştır. DTA-TG sonuçları göz önünde bulundurularak, özellikle ağrılık kayıpları, KNN için 700-850°C arası, KCN için ise 600-850°C arası sıcaklıklarda 2'şer saat seri kalsinasyon çalışmaları yapılmıştır. Parçacık boyutlarının aşırı büyümesini ve parçacıklar arasındaki kimyasal bağlar nedeniyle sert topak oluşumunu engellemek adına olası en düşük kalsinasyon sıcaklıkları seçilmiştir. DTA-TG ve seri kalsinasyon çalışmaları göz önünde bulundurularak, KCN tozu 600°C'de KNN esaslı tozlar ise 700°C'de 2'şer saat Al_2O_3 potalar içerinde kalsine edilerek sentezlenmiştir. Kalsinasyon sonrası oluşan topakların dağıtılması ve dolayısıyla parçacık boyutunun bir miktar azaltılması için kalsine edilmiş tozlar bilyalı değirmende 24'er saat öğütülmüştür. Öğütme işlemi yapabilmek adına içerisinde hacimce %75 YSZ bilya bulunan kaplar kullanılarak yapılmıştır. Kalsine edilmiş tozların öğütme işleminde karıştırma işlemindekine kıyasla görece daha viskoz çamur karışımı hazırlanmıştır. Daha sonra karıştırma işlemine benzer olarak kurutma işlemleri yapılmıştır.

3.2. Sinterleme Çalışmaları

3.2.1. Numune Hazırlama ve Bağlayıcı Uzaklaştırma

Nihai kompozisyonların hazırlanması için 700°C'de kalsine edilmiş KNN, KNN-ZnSn, KNN-Sn, KNN-Yb ve KNN-Sb ve 600°C'de kalsine edilmiş KCN tozları kullanılmıştır. Bu tozlarının mol ağırlıkları (MA) sırasıyla; MA_{KNN} = 171.9564 gr, $MA_{KNN-ZnSn}$ = 172.4376 gr, MA_{KNN-Sn} = 173.4634 gr, MA_{KNN-Yb} = 172.8162 gr, MA_{KNN-Sb} = 172.8217 gr ve MA_{KCN} = 1331.1904 gr'dır. Her bir KNN esaslı tozun 1 molüne karşılık %0.5 mol nispetine denk gelen (6.656 gr) KCN tozu eklenmiştir. Bileşim isimleri KNN-KCN, KNN-KCN-ZnSn, KNN-KCN-Sn, KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb olarak belirlenmiştir. Her bir kompozisyon için gereken tozlardan uygun miktarlarda tartılarak içerisinde hacimce %50 YSZ bilya bulunan 125ml'lik Nalgene kaplar içerisine konmuştur. Kap içerisindeki toplam toz ağırlığının %2'si nispetinde Menhaden (ringa balığı) balık yağı (Sigma-Aldrich, Prod. #: F8020, CAS: 8002-50-4) ve %2'si nispetinde polimerik bağlayıcı

eklenmiştir. Polimerik bağlayıcı kaynağı olarak kullanılan solüsyon; ağırlıkça %20 oranında polivinil butiral (PVB) (Sigma, Prod. #:B0154, CAS: 63148-65-2), polietilen glikol (PEG 400) (Fluka, Prod. #:81172, CAS:25322-68-3) ve dioktil ftalat (Sigma-Aldrich, Prod. #:D201154, CAS:117-81-7) karışımı ve ağırlıkça %80 oranında analitik saflıktaki etanol (Merck) içermektedir. Karışımların içerisine yeterli miktarda 2-propanol da eklenerek 140 rpm'de 24 saat boyunca bilyalı değirmende döndürülmüştür. Toz karışımları manyetik karıştırıcılar üzerinde çok hafif nemli olacak şekilde kurutulmuş ve daha sonra 90 μm'lik paslanmaz çelik elekten geçirilmiştir. Böylece, aşırı kurumadan kaynaklanacak sert topak oluşumları en aza indirilmiş ve tozların granüller şeklinde elenebilmesini kolaylaşmıştır. Daha sonra her bir kompozisyondan ağırlıkları ~0.47 gr olan çok sayıda pelet 12.45 mm çapındaki çelik kalıplar içerisinde 100 MPa basınç altında tek eksenli pres vasıtasıyla hazırlanmıştır. Optik dilatometre çalışmasında kullanılacak numuneler ise 4×4×15 mm^3 boyutlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra tüm numuneler 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 275˚C'de 1 saat akabinde 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 600˚C'de 1 saat boyunca bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.2. Dinamik Sinterleme Çalışmaları

Seramiklerin sergiledikleri dinamik sinterleme çekme davranışları optik dilatometre cihazı (Misura 3 HSM ODHT-1400-50, Expert System Solutions, Modena, Italy) kullanılarak yapılmıştır. 4×4×15 mm boyutlarındaki numuneler 10˚C/dk sıcaklık artışıyla 700˚C'ye akabinde de 5˚C/dk sıcaklık artışıyla 1200-1250˚C'ye mütemadiyen ısıtılarak numunelerin doğrusal çekmelerinin ($\Delta L/L_0$) sıcaklığa bağlı olarak değişimleri ölçülmüştür. $\Delta L/L_0$ verilerinin sıcaklığa göre türevleri alınarak her bir seramik kompozisyonun çekme oranları ($d(\Delta L/L_0)/dT$) belirlenmiştir. Sinterleme kinetiğinin belirlenmesi için ise numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15, 20, 30˚C/dk) $\Delta L/L_0$ davranışlarına bakılmıştır. Daha sonra her bir ısıtma hızı için belirli $\Delta L/L_0$ değerlerine tekabül eden sıcaklık değerleri Kelvin (°K) cinsinden saptanmıştır. Eldeki ısıtma hızı ve sıcaklık verileri kullanılarak her bir seramik kompozisyonu için lnS-1/T grafikleri oluşturulmuştur. Grafikteki noktalar doğrusal eğim çizgileri ile fit edildikten sonra Eşitlik 2.37'deki Arrhenius tipi formül baz alınarak çizgilerin eğimlerinden her bir seramiğin sinterlenmesi için gereken aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır.

3.2.3. İzotermal Sinterleme Çalışmaları

Dinamik sinterleme çalışmaları ile elde edilen bilgiler ışığında yoğun ve mikroyapısı uygun seramikler üretilmesi için izotermal sinterleme çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmada, ~12.40 mm çapındaki bağlayıcısı uzaklaştırılmış numuneler kullanılmıştır. Sinterleme işlemi 1600°C'ye çıkabilen yüksek sıcaklık tüp fırın içerisinde yapılmıştır. KNN esaslı sistemlerin yoğunlaştırılması için gereken sıcaklıklarda özellikle buharlaşmaya meyilli olan alkali elementleri kompanse etmek ve numunelerin alümina ile reaksiyona girmesini engellemek için KNN atmosfer tozu kullanılmıştır. KNN toz sentezindeki gibi hazırlanan KNN atmosfer tozu öncelikle 1130°C'de 1 saat kalsine edilmiş ardından ise agat havanda öğütülmüştür. Hazırlanan KNN atmosfer tozu alümina pota içerisine serilmiş, sinterlenecek yaş numuneler ise atmosfer tozu yatağı üzerine yerleştirilmiştir. Her sinterleme işleminde atmosfer tozu yalnızca birer kez kullanılmış, sinterleme sonrasında atmosfer tozu atıkları temizlenmiştir. Bunun yanında, her bir seramik kompozisyonu ayrı ayrı sinterlenmiştir. İzotermal sinterleme işlemleri onar °C'lik farklar ile 1030-1140°C arasında 2'şer saat yapılmıştır. Numuneler oda sıcaklığından 5°C/dk ısıtma hızı ile sinterleme sıcaklığına çıkartılıp 2 saat bekletildikten sonra fırının doğal soğuma hızı ile (her ne kadar 10°C/dk hızında soğuması için programlanmış olsa bile) tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme öncesi ve sonrası yaş numunelerin ağılıkları, çapları ve kalınlıkları belirlenmiştir. Böylece, seramiklerde sinterleme sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları ve doğrusal çekme oranları belirlenmiştir. Sinterleme sonrası seramiklerin yoğunlukları ise Arşimet metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen yoğunluk değerleri ($\rho_{deneysel}$), KNN'nin literatürdeki teorik yoğunluğu (ρ_{teorik}) olan 4.51 g/cm^3'e oranlanarak numunelerin yüzde olarak ne kadar yoğun oldukları belirten göreli yoğunluklar ($\rho_{göreli}$) elde edilmiştir. Bu işlem için öncelikle numunelerin sinterleme sonrası kuru ağırlıkları (W_{kuru}) ölçülmüş ardından numunelerin sahip oldukları açık gözeneklerin ölçümü etkilememesi adına numuneler distile su içerinde 20 dakika vakum altında bekletilmiştir. Ardından numunelerin distile su içerisindeki asılı haldeki ağırlıkları ($W_{asılı}$) ölçülmüştür. Son olarak numunelerin ıslak ağırlıkları ($W_{ıslak}$) ölçülmüştür. Her bir ölçüm en az beşer kez tekrarlanıp ortalamaları alınmış, Eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Doğrusal göreceli çekme değerleri (% $\Delta L/L_0$) ise

numunelerin sinterleme öncesi yaş çap veya kalınlıkları ($\beta_{önce}$) ve sinterleme sonrası pişmiş haldeki çap veya kalınlıkları (β_{sonra}) karşılaştırılarak yüzdelik olarak Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_{deneysel} = \frac{W_{kuru}}{W_{ıslak} - W_{asılı}} \times \rho_{su} \tag{3.1}$$

$$\%\ \rho_{göreli} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \tag{3.2}$$

$$\%\ \Delta L/L_0 = \frac{\beta_{önce} - \beta_{sonra}}{\beta_{önce}} \times 100 \tag{3.3}$$

3.2.4. Faz Oluşumları ve Mikroyapıların İncelenmesi

Kalsine edilmiş KNN ve KCN esaslı tozların ve sinterlenen KNN-KCN esaslı seramiklerin faz tayinleri için CuK_α (λ=1.5405°A) radyasyonu kullanan X-ışını kırınım cihazı (Rigaku D/max–2200, Japan) kullanılmıştır. X-ışını kırınımı desenleri adım aralığı 0.02° ve tarama hızı 1-3 °/dakika olacak şekilde 2θ = 20–70° arası için alınmıştır. Sinterleme sonrası yüzey işlemleri sırasında meydana gelen gerilimleri gidermek adına numuneler X-ışını analizine gönderilmeden önce ~400°C sıcaklıkta 5 dakika bekletilmişlerdir.

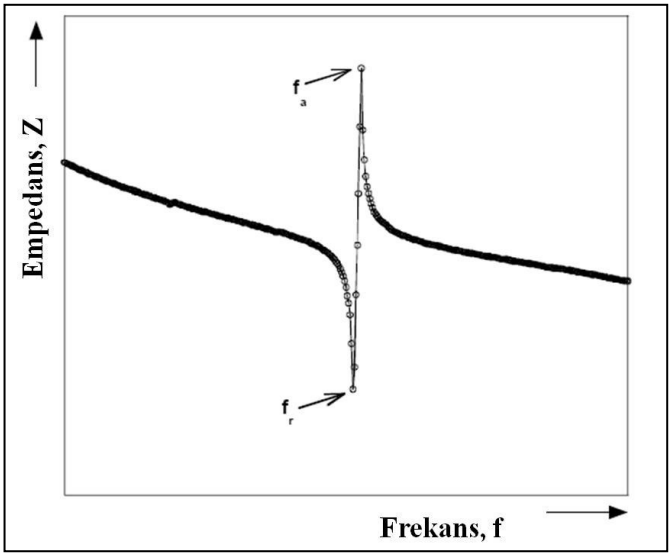
Mikroyapı görüntüleri sinterlenmiş seramiklerin yüzeylerinden ve numunelerin parlatılmış kesit yüzeylerinden taramalı elektron mikroskop, SEM, cihazı (Philips XL 30 SFEG, Eindhoven, Netherlands) kullanılarak elde edilmiştir. Kesit SEM analizinde kullanılacak numuneler kesilip incelenecek kesitleri açığa çıkacak şekilde bakalit içerisine gömülmüş ve incelenecek kesit metalografik teknikler kullanılarak hazır hale getirilmiştir. Bu bağlamda, sırasıyla 800, 1200, 2000 numaralı SiC (Atlas) zımparalar ile numunelerin yüzey pürüzlülükleri azaltıldıktan sonra 3μm ve 0.5 μm boyutundaki elmas partikül içeren solüsyon (Leco, LE 811-504-008 ve LE 811-506-008) yardımıyla ipek ped (Leco, LE 812-437) üzerinde parlatılmıştır. Isıl dağlama yöntemiyle tane sınırlarının ortaya çıkarılması için bakalit kalıplardan çıkarılan numuneler 1000°C'de 30 dk süre tutularak mikroyapı analizi için hazır hale getirilmiştir. SEM analizi öncesinde numuneler karbon bantlar üzerine yapıştırılarak kesit yüzeylerinin iletkenliğini sağlamak ve yüksek çözünürlüğe

ulaşmak için 3 dakika süre ile altın kaplanmıştır. Sinterlenmiş yüzeylerden alınacak mikroyapı görüntüleri için ise numuneler içerisinde aseton bulunan beherlere yerleştirilerek ultrasonik banyo ile temizlendikten sonra yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. İncelenen numuneleri temsil eden bölgelerden farklı büyütmelerde mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir. Optimum şartlarda sinterlenmiş numunelerin uygun bölgelerinden ise EDX analizleri yapılmıştır.

3.3. Elektriksel Karakterizasyonlar

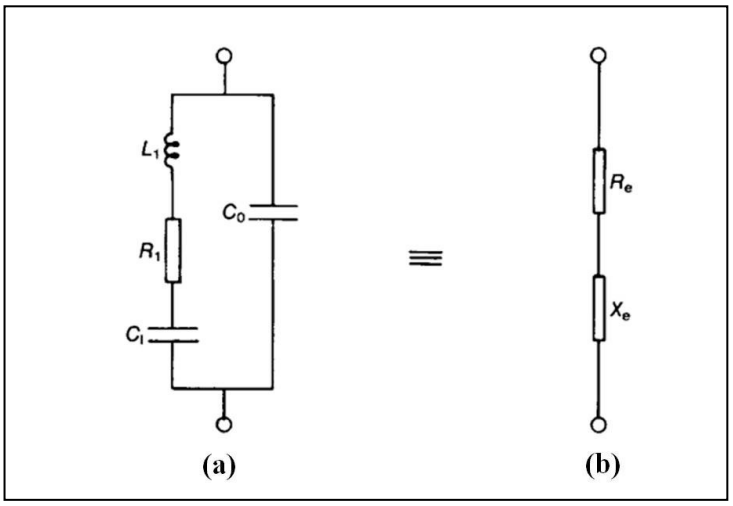
3.3.1. Elektrik ve Elektromekanik Malzeme Katsayılarının Belirlenmesi

Elektriksel ve elektromekanik parametrelerin belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntem rezonans metodudur. Belli bir hacme sahip her kültenin rezonans sergilediği karakteristik bir frekansı vardır (bkz. Şekil 3.2) [Jordan and Ounaies, 2001]. Ana rezonans frekansındaki bir piezoelektrik eleman Şekil 3.3'deki gibi bir eş değer devre ile modellenmektedir [Moulson and Herbert, 2003]. Sinüsodiyal bir kuvvet altında mekanik olarak titreşen bir sistem ile benzerlik gösteren bu sistemdeki indüktans (L_1) külteye, kapasitans (C_1) mekanik esnekliğe ve direnç (R_1) enerji kayıplarına tekamül ederken C_0 ise numunenin elektriksel kapasitansıdır. Van Dyke modeli olarak bilinen bu model literatürde önerilmektedir [ANSI-IEEE, 1988].



Şekil 3.2: Tipik bir empedans-frekans spektrumu.

Bu model sadece empedans-frekans davranışındaki rezonans civarı kısımlar için geçerlidir. Daha önceden de bahsettiğimiz üzere, ilgilenilen rezonans modunun diğer modlar ile olan etkileşimini yeterince minimize etmek için malzeme geometrilerinin çok dikkatli seçilmesi gerekmektedir. Farklı elektriksel ve elektromekanik katsayıları belirleyebilmek için kullanılan malzeme geometrileri ve titreşim modları Tablo 3.1'de gösterilmiştir [Moulson and Herbert, 2003], [Jordan and Ounaies, 2001], [ANSI-IEEE, 1988], [Cao et al., 1998], [IRE, 1957], [IRE, 1958], [IRE, 1961], [IEEE, 1966]. Taralı kısımlar elektrotları ve beyaz oklar kutuplamanın yönü göstermektedir.



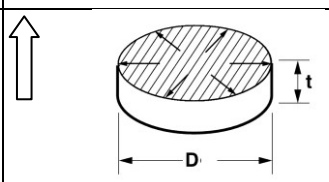
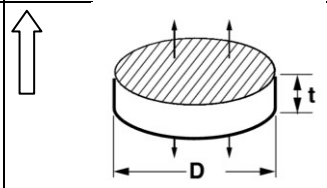
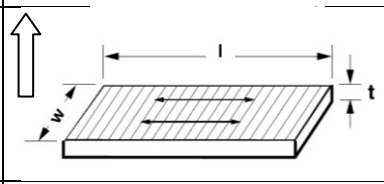
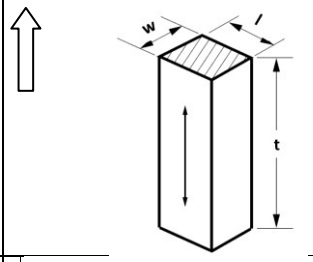
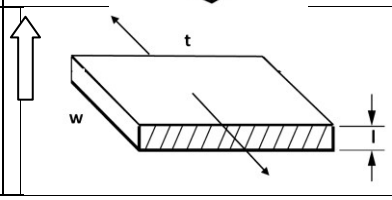
Şekil 3.3: a) Rezonansta titreşen piezoelektrik bir numunenin eşdeğer devresi, b) Piezoelektrik numunenin empedansının eşdeğer seri bileşeni.

Ölçümde kullanılacak olan numune tutucular seramiğin titreşmesini kesinlikle kısıtlamamalı ve engellememelidir. Bu yüzden numuneler deplasmanların sıfır olduğu düğüm noktalarından (node point) mümkün olan en az temas ile numune tutuculara sabitlenmelidir. Bu ölçümlerle ilgili öncü çalışmalarda bazı ölçüm devreleri anlatılmıştır [IRE, 1957], [IRE, 1958], [IRE, 1961], [IEEE, 1966].

Empedans değerinin minimum ve maksimum olduğu frekanslar sırasıyla f_m ve f_n, rezonans ve anti-rezonanstaki malzemenin empedansı ile direnci arasındaki faz açısının sıfır olduğu frekanslar f_r ve f_a (bkz. Şekil 3.2), paralel ve seri rezonans frekansları sırsıyla f_s ve f_p olmak üzere altı farklı özel frekans olduğu belirtilmiştir Daha sonra yapılan çalışmalarda kayıpları yüksek olan bazı ince filmler hariç diğer piezoelektrik malzemeler için $f_m=f_s=f_r$ ve $f_n=f_p=f_a$ değerlerinin olduğu kabul edilmiştir [ANSI-IEEE, 1988]. Günümüzde bu tip ölçümler için standart geometriye

sahip numuneler hazırlandıktan sonra (bkz. Tablo 3.1) ticari LCR metreler gibi çeşitli empedans analiz cihazları ve programları kullanılarak hızlı ve güvenilir ölçümler yapılabilmektedir.

Tablo 3.1: Malzeme özelliklerinin belirlenebilesi için kullanılan titreşim modları ve gerekli geometrik boyutlar.

Titreşim Modu	**Geometri ve boyutlar** l: Boy, w: En, t: Kalınlık, Ø: Çap		**Hesaplanabilen Katsayılar**
Radyal (Radial, R)		**Ø ≥ 10t**	k_p, k_{eff} $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$ tanδ, Q_m
Kalınlık Genleşmesi (Thickness Extention) (TE)		**Ø ≥ 10t**	k_t c_{33}^D, c_{33}^E
Yanal uzama (Transverse Length) (31 ya da TL mod)		**l ≥ 5w** **w ≥ 4t**	k_{31}, d_{31} s_{11}^D, s_{11}^E c_{33}^D, c_{33}^E $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, tanδ
Boyca Uzama (Length Extension,) (33 ya da LE mod))		**t ≥ 5w** **t ≥ 5l**	k_{33}, d_{33} s_{33}^D, s_{33}^E $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, tanδ
Boyca Kayma (Length Shear) (15 ya da LS mod)		**t > 20l**	k_{15}, d_{15} s_{44}^D, s_{44}^E $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{11}^S/\varepsilon_0$

Elektromekanik malzeme özellikleri hesaplayabilmek için Tablo 3.1'deki boyutlara ve geometriye sahip numuneler hazırlanarak tablodaki her modun kendine has f_r ve f_a değerleri belirlenmekte daha sonra ise aşağıda detayları verilmiş olan formüller kullanılarak ilgili katsayılar hesaplanabilmektedir. Kalınlık doğrultusunda kutuplanmış ince seramik bir disk (örneğin Ø = 26 mm, t=1mm) kullanılarak belirlenen ana (fundamental) radyal modun f_r ve f_a ile k_p (bkz. Eşitlik 3.4), ana kalınlık genleşme modunun f_r ve f_a değerleri ile k_t (bkz. Eşitlik 3.5) hesaplanır.

$$k_p = \sqrt{2.51\frac{f_a - f_r}{f_r} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_r}\right)^2} \tag{3.4}$$

$$k_t = \sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{f_r}{f_a}tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_r}\right]} \tag{3.5}$$

Kalınlık doğrultusunda kutuplanmış ($l \times w \times t$) $20 \times 4 \times 1$ mm^3 boyutlarındaki yanal uzama 31-modu numunesi kullanılarak belirlenen ana f_r ve f_a ile k_{31} (Eşitlik 3.6 ve 3.7), $1 \times 1 \times 5$ mm^3 boyutlarındaki boyca uzama 33-modu numunesi kullanılarak belirlenen ana f_r ve f_a ile k_{33} (Eşitlik 3.8). Fakat 33-modu numunelerin homojen olarak kutuplanması zor olduğu için k_{33}'ü hesaplamak için Eşitlik 3.9 tercih edilmiştir [Zhang et al., 2005a].

$$k_{31} = \sqrt{\left(\frac{\psi}{1 + \psi}\right)} \tag{3.6}$$

$$\psi = \frac{\pi}{2}\frac{f_a}{f_r}tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_r}\right] \tag{3.7}$$

$$k_{33} = \sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{f_r}{f_a}tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_r}\right]} \tag{3.8}$$

$$(k_{33})^2 \approx \left(k_p\right)^2 + (k_t)^2 - \left(k_p\right)^2 \cdot (k_t)^2 \tag{3.9}$$

Kayma ile ilgili olan k_{15} ise boyca kayma 15-numunesi kullanılarak hesaplanır. Yapılan bir çalışmada boyca kayma numunesinin uzun boyutunun (t) diğer boyutlardan en az 20 kat fazla olması gerektiği belirtilmiştir [Cao et al., 1998]. Bu çalışmada önerilen boyutlar $0.11 \times 2.98 \times 6.82$ mm^3 olmasına karşın mevcut laboratuar şartlarımızla bu kadar ince olan bir numuneyi homojen incelikte üretmemiz mümkün olmadığı için ATILA sonlu elemanlar yazılımı sayesinde yaptığımız çalışmayla optimum numune boyutlarını elde etmeye çalıştık. İlgili çalışmada alışılmışın dışında bir şekilde ikinci rezonans pikinin birinci pikinden daha güçlü olduğu ve bunun sebebinin henüz anlaşılamamış olduğundan bahsedilmiştir [Cao et al., 1998]. Kendi yaptığımız çalışmada da benzer bir durumda

karşılaşmış olmakla birlikte daha güçlü olan ikinci pik kullanılarak daha doğru bir sonuç elde edilebileceği sonucuna ulaştık. Bu yüzden k_{15}'i hesaplamak için Tablo 3.1'deki kutuplanma doğrultusu ve elektrot tasarımı da göz önünde bulundurularak $1 \times 3 \times 18$ mm^3 boyutlarındaki boyca kayma 15-numunesi hazırlanmıştır. Bu boyutlar ATILA sonlu elemanlar yazılımı kullanılarak yaptığımız çalışma neticesinde optimize etmiş olduğumuz boyutlardır. Kalınlık (l= 1 mm) doğrultusunda kutuplanan numunenin elektrotları zımpara ile kaldırıldıktan sonra l-t alanları karışıklı olarak hava ortamında kuruyan gümüş elektrot ile kaplanmıştır. Numuneden elde edilen empedans-frekans davranışındaki ikinci pikin (spektrumdaki en güçlü pikin) f_r ve f_a ile Eşitlik 3.10 kullanılarak k_{15} hesaplanır.

$$(k_{15})^{-1} = \sqrt{1 - \frac{\tan(\frac{\pi}{2}\frac{f_a}{f_r})}{\frac{\pi}{2}\frac{f_a}{f_r}}} \tag{3.10}$$

$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ ve $\varepsilon_{33}^{S}/\varepsilon_0$ değerleri ince disk şeklindeki bir numune kullanılarak Eşitlik 3.11 ve Eşitlik 3.12 ile diğer yandan $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ ve $\varepsilon_{11}^{S}/\varepsilon_0$ değerleri ise boyca kayma numunesi kullanılarak Eşitlik 3.13 ve Eşitlik 3.14 ile kolayca hesaplanabilmektedir.

$$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 = \frac{C \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot A} \tag{3.11}$$

$$\varepsilon_{33}^{S}/\varepsilon_0 = (1 - k_{33}^2)(\varepsilon_{33}^{E}/\varepsilon_0) \tag{3.12}$$

$$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0 = \frac{C \cdot w}{\varepsilon_0 \cdot t \cdot l} \tag{3.13}$$

$$\varepsilon_{33}^{S}/\varepsilon_0 = (1 - k_{33}^2) \cdot (\varepsilon_{33}^{E}/\varepsilon_0) \tag{3.14}$$

Elastik katsayılardan, s_{11}^{E} yanal uzama 31-modu numunesinden elde edilen ana f_r ve f_a değerleri kullanılarak Eşitlik 3.15 ile, s_{33}^{D} ve s_{33}^{E} boyca uzama 33-modu numunesinden elde edilen ana f_r ve f_a değerleri kullanılarak Eşitlik 3.16 ve Eşitlik 3.17 ile hesaplanabilmektedir. s_{44}^{D}ve s_{44}^{E} elastik katsayıları ise boyca kayma 15-modu numunesi kullanılarak elde edilen empedans spektrumundaki ikinci pikin

(spektrumdaki en güçlü pik ikinci piktir) f_r ve f_a değerleri belirlendikten sonra Eşitlik 3.18 ve Eşitlik 3.19'daki ilgili formüller kullanılarak hesaplanmaktadır [Jordan and Ounaies, 2001], [ANSI-IEEE, 1988]. Eşitlik 3.19'daki formülde yer alan l'nin boyca kayma numunesinin kalınlığı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır (bkz. Tablo 3.1).

$$s_{11}^{E} = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \tag{3.15}$$

$$s_{33}^{D} = \frac{1}{4\rho(tf_r)^2} \tag{3.16}$$

$$s_{33}^{E} = \frac{s_{33}^{D}}{(1 - k_{33}^2)} \tag{3.17}$$

$$s_{44}^{D} = \frac{1}{4\rho(lf_a)^2} \tag{3.18}$$

$$s_{44}^{E} = \frac{s_{44}^{D}}{(1 - k_{15}^2)} \tag{3.19}$$

Piezoelektrik yük katsayılarından d_{31} yanal uzama 31-modu numunesi ile Eşitlik 3.20, d_{33} boyca uzama 33-modu numunesi ile Eşitlik 3.21, d_{15} boyca kayma 15-modu numunesi ile Eşitlik 3.22 kullanılarak hesaplanmaktadır [ANSI-IEEE, 1988].

$$d_{31} = k_{31}\sqrt{\varepsilon_{33}^{T} s_{11}^{E}} \tag{3.20}$$

$$d_{33} = k_{33}\sqrt{\varepsilon_{33}^{T} s_{33}^{E}} \tag{3.21}$$

$$d_{15} = k_{15}\sqrt{\varepsilon_{11}^{T} s_{44}^{E}} \tag{3.22}$$

s_{12}^{E} ve s_{13}^{E} elastik katsayıları Eşitlik 3.23 ve Eşitlik 3.24'de gösterilmiş olan ve nispeten diğer elastik katsayılara kıyasla daha karmaşık olan formüller kullanılarak hesaplanabilmektedir [Moulson and Herbert, 2003], [IRE, 1958]. s_{66}^{E} elastik katsayısı ise Eşitlik 3.25'deki ilgili formül kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$s_{12}^{E} = \frac{2d_{31}^{2}}{\varepsilon_{33}^{T}\varepsilon_{0}k_{p}^{2}} - s_{11}^{E} \tag{3.23}$$

$$(s_{13}^{E})^{2} = {}^{1}/_{2}\left[s_{33}^{E}(s_{11}^{E} + s_{12}^{E}) - \frac{(s_{11}^{E} + s_{12}^{E})}{c_{33}^{E}}\right] \tag{3.24}$$

$$\mathrm{s}_{66}^{\mathrm{E}} = 2(\mathrm{s}_{11}^{\mathrm{E}} - \mathrm{s}_{12}^{\mathrm{E}}) \tag{3.25}$$

Eşitlik 3.24'deki formülde yer alan elastik sıkılık katsayısı, c_{33}^{E}'yi hesaplamak için öncelikle c_{33}^{D} elastik sıkılık katsayısının hesaplanması gerekmektedir. İnce bir disk veya 31-modu yanal uzama numunelerinin kalınlık modlarına ait f_a değerleri kullanılarak Eşitlik 3.26'daki formül ile c_{33}^{D} hesaplanmaktadır. Tecrübelerimize göre, 31-modu yanal uzama numunesinin kalınlık moduna ait f_a kullanılarak daha doğru bir sonuç elde edilmektedir. Daha sonraki aşamada ise Eşitlik 3.27 kullanılarak c_{33}^{E} hesaplanabilmektedir [Zhang et al., 2005a], [Takeuchi et al., 1982].

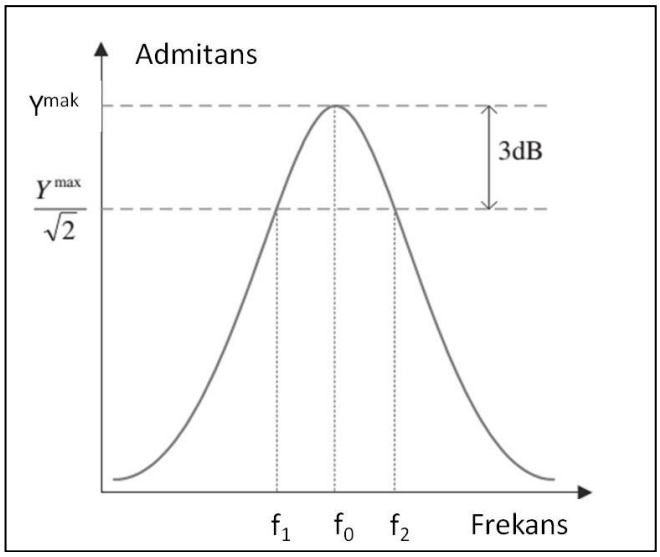
$$c_{33}^{D} = 4\rho(tf_{a})^{2} \tag{3.26}$$

$$c_{33}^{E} = c_{33}^{D}(1 - k_{t}^{2}) \tag{3.27}$$

Mekanik kalite faktörünü hesaplayabilmek için ise bir kaç farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, ince seramik diskin ana f_r ve f_a değerlerinin yanını sıra rezonanstaki empedans, Z_m (Ω) ve 1 kHz'de ölçülmüş olan kapasitans, C (F) değerleri kullanılarak Eşitlik 3.28 ile Q_m'nin hesaplanmasıdır [Jordan and Ounaies, 2001], [ANSI-IEEE, 1988].

$$Q_{m} = \frac{1}{2\pi Z_{m} f_{r}}\left(\frac{f_{a}^{2}}{f_{a}^{2} - f_{r}^{2}}\right) \tag{3.28}$$

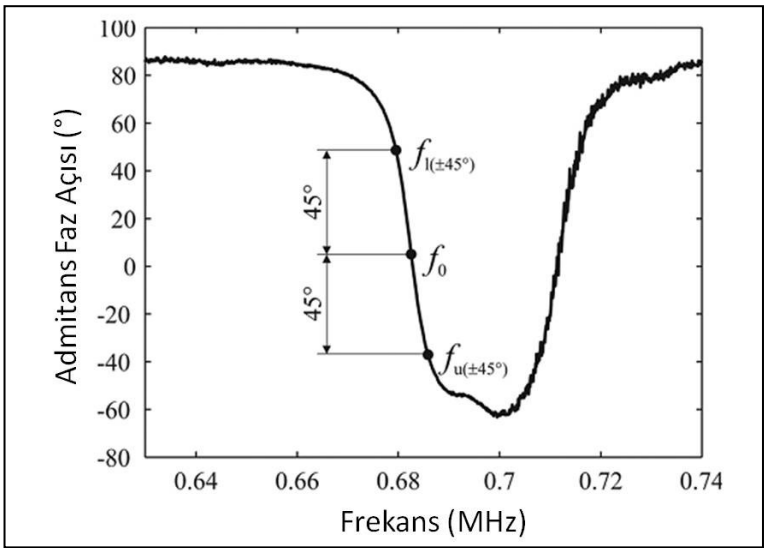
İkinci yöntemde Q_m, Şekil 3.4'de gösterilmiş olan admitans (admittance) spektrumunda maksimum admitansa (Y^{mak}) karşılık gelen frekans (f_0) ile Y^{mak} değerinin 3dB sağı ve solundaki frekans değerleri (sırasıyla f_1 ve f_2) kullanılarak Eşitlik 3.29 ile hesaplanmaktadır [Yuan et al., 2009]. Bu ölçümde daha doğru sonuç elde etmek için Şekil 3.4'deki ölçümün çok sık frekans spektrumuna sahip olması gerekmektedir.



Şekil 3.4: Admitans-frekans spektrumundaki rezonans piki.

$$Q_m = \frac{f_0}{f_1 - f_2} \tag{3.29}$$

Üçüncü yöntem de ise Q_m, Şekil 3.5'de gösterilmiş olan admitans faz açısı (phase angle)-frekans spektrumunda faz açısının 0° olduğu frekans (f_0) ile faz açısının ±45° olduğu frekans değerleri $f_1^{-45°}$ ve $f_2^{+45°}$ kullanılarak Eşitlik 3.30 sayesinde hesaplanmaktadır [Dual et al., 2012].



Şekil 3.5: Admitans faz açısı-frekans spektrumu.

$$Q_m = \frac{f_0}{f_1^{-45°} - f_2^{+45°}} \tag{3.30}$$

3.3.2. Dielektrik ve Ferroelektrik Özelliklerin Belirlenmesi

Sinterleme sonrasında tüm numunelerin elektrotlama aşamasına geçmeden önce sırasıyla 800, 1200 ve 2000 numaralı SiC zımpara ile numune yüzey pürüzlülükleri giderilmiş ve aynı zamanda paralel yüzeyler de elde edilmiştir. Tablo 3.1'de tarif edilen geometrilere sahip numuneler yaklaşık 26 mm çapa sahip disk şeklindeki seramiklerin hassas kesme diski (Leco, 801-137) ile kesilmesi suretiyle hazırlanmıştır. Dielektrik ve ferroelektrik ölçümler içinse ~10-11 mm çapa ve ~1 mm kalınlığa sahip yüzeyleri paralel hale getirilmiş disk şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Numunelerin üzerlerine homojen bir elektrik alanının uygulanabilmesi için yapılan bu işlemlerin yanı sıra yüzeylerinin iletken hale getirilmeleri gerekmektedir. Zımparalanmış numuneler aseton ile ultrasonik temizleme cihazında temizlenerek etüvde kurutulmuş ve ardından numunelerin yüzeylerinde herhangi bir kirlilik meydana getirmeden ince bir katman halinde gümüş/platin elektrot pastası (DuPont QS171, LOT: RGT054) ile kaplanmıştır. Elektrot malzemesinin numune yüzeyine iyi tutunabilmesi için numuneler 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında, 850°C'de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Ferroelektrik malzemelerin elektriksel ve elektromekanik özelliklerin ve bazı değişken parametrelere bağlı olarak davranışlarının tayin edilmesi için kutuplanmaları gerekmektedir. Kutuplama sırasında uygulanacak elektrik alanı saptamak için öncelikle numunelerin bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) davranışları belirlenmelidir. P-E histerisiz döngüsünde elektrik alanı kesen kısımlara karşılık gelen ve domainleri hareket ettirmek için gerekli olan zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin ~3-4 katı kadar elektrik alan kutuplama sırasında numunelere uygulanmıştır. Bu bağlamda, elektrotlanmış numunelerin P-E ölçümleri ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin saptanması için ferroelektrik test cihazı (Precision LC, Radiant Inc., Albuquerque, NM) kullanılmıştır. Bunun yanında numunelerde meydana gelen bipolar gerinme-elektrik Alan (S-E) davranışları da ferroelektrik test cihazı ile uyumlu olarak çalışan temassız fotonik sensör cihazı (MTI-2000, MTI Instruments, Albany, NY) kullanılarak belirlenmiştir. Test sırasında uygulanacak olan elektrik potansiyelinin zamana bağlı davranışı tipik üçgen şeklinde olup, ölçüm frekansları KNN-KCN için 1.3 Hz, KNN-KCN-ZnSn, KNN-KCN-Sn ve KNN-KCN-Sb için 2 Hz, KNN-KCN-Yb içinse 4

Hz'dir. Numunelere 10-60 kV/cm arasında 10'ar kV/cm'lik aralıklar için elektrik alan uygulanarak P-E ve S-E davranışları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak numunelerin kutuplama işlemleri, yağ banyosunda (Julabo) 50 kV/cm elektrik alan altında 120°C'lik silikon yağı içerisinde 15 dk tutulduktan sonra elektrik alan kesilmeden silikon yağından çıkarılarak 5 dk havada yapılmıştır. Elektriksel ve elektromekanik ölçümler ise kutuplama işleminden itibaren 24 saat bekledikten sonra yapılmıştır.

Elektriksel ve elektromekanik katsayılar standartlara uygun geometrilere sahip numunelerin empedans-frekans ve faz açısı-frekans spektrumları indüktans-kapasitans-rezistans, LCR metre (Hioki 3532-50, Japan) veya empedans/kazanım faz analiz cihazları (HP 4294A, Milpitas, CA) ile belirlenmiştir.

Numunelerin dielektrik özelliklerin belirlenmesi için 1, 10, 100 kHz ve 1 MHz frekanslarda ve oda sıcaklığında LCR metre ile yapılan ölçümlerle numunelerin kutuplama yapıldaktan 24 saat sonraki kapasitans ve dielektrik kayıp faktörü değerleri belirlenmiştir. tanδ değerleri dielektrik kayıp faktörlerinin 100 ile çarpılması ile yüzde kayıp olarak hesaplanmıştır. Kutuplanmış numunelerin ε_r ve % tanδ değerlerinin 25-450°C arasında sıcaklığa göre değişimleri 2°C/dk ısıtma hızıyla 1, 10, 100 kHz frekans değerleri için LCR metre ile belirlenmiştir. ε_r ve % tanδ değerlerinin sıcaklığa bağlı davranışlarından depolarizasyon sıcaklıkları (T_d), ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklıkları ($T_{O\rightarrow T}$) ve Curie sıcaklıkları (T_c) ile bu sıcaklık geçişlerindeki maksimum ε_r ve % tanδ değerleri saptanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin sergiledikleri kritik faz geçişlerini belirlemek için ayriyeten DSC (Netzsch DSC 404 Cws) ölçümleri de yapılmıştır. DSC analizi için sinterlenen seramikler sonra toz haline getirilip 300°C'de 5 dk gerilimleri giderildikten sonra 10°C/dk ısıtma hızında 500°C'ye kadar DSC ölçümleri yapılmıştır.

Numuneler kutuplandıktan 24 saat sonra quasi-statik d_{33} metre cihazı (Sinocera, YE2730A, China) kullanılarak 0.25 N yük altında d_{33} ölçümleri yapılmıştır. d_{33} ölçümünün hassas yapılabilmesi için her bir numunenin farklı noktalardan olmak üzere 10'ar kez ölçüm yapılıp ardından bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

Kutuplanmış numuneler 24 saat bekletildikten sonra unipolar P-E ölçümleri ferroelektrik test cihazı ve numunelerde meydana gelen unipolar S-E davranışları ferroelektrik test cihazı ile entegre temassız fotonik sensör cihazı (MTI 2000)

kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm şartları olarak bipolar P-E ve S-E ölçümlerdeki kullanılan şartların aynıları seçilmiştir.

Elektromekanik özelliklerden; k_p, k_t, k_{31}, d_{31} ve s_{11}^E'nin sıcaklığa bağlı davranışları 25 ila 300°C arasında 25°C'lik aralıklarla belirlenen empedans spektrum ölçümlerinden hesaplanmıştır.

3.4. Yapıdaki Kusurların Analiz Edilmesi

3.4.1. Kompleks Elektriksel Özelliklerin ve İletkenliğin Sıcaklığa Bağlı Davranışlarının Belirlenmesi

Numunelerde oluşan kusurlar neticesinde oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için öncelikle empedans/kazanım faz analiz cihazı (HP 4294A) ile kutuplanmamış disk şeklindeki numuneler kullanılarak 375-525°C arasında 25°C'lik aralıklarla iletkenlik (σ), empedans (Z' ve Z") ve kapasitanslar elde edilmiştir. Daha sonra bu veriler kullanılarak σ, Z', Z" ve elektriksel modül (M' ve M") değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ile numunelerin Cole-Cole davranışları elde edilmiştir. En son aşamada ise ilgili grafikler kullanılarak numunelerde kusurların hareket etmesi için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama için kullanılan formüller sonuçlar kısmında detaylı şekilde anlatılmıştır.

3.4.2. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi

Bakır oksit kaynağı KCN'nin seramiklerde neden olduğu olası ikili ve/veya üçlü kusur komplekslerini belirlemek adına manyetik rezonans tekniği ile malzemelerin manyetik özelliklerini belirlenmesine yarayan elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi (EPR; Bruker EMX X-Bant (9.8 GHz) cihazı kullanılmıştır. Bu bağlamda optimum şartlarda sinterlenmiş olan seramik numuneler toz haline getirilip 300°C'de 5 dk gerilimleri giderildikten sonra ölçümler yapılmıştır. Manyetik tarama aralığı maksimum 2 Tesla olan spektrometre ile 0.7 Tesla'ya kadar manyetik alan uygulanan numunelerde paramanyetik özelliğe sahip Cu^{2+} nedeniyle oluşan karakteristik pik yarılması belirlenerek yapıdaki $V_O^{\bullet\bullet}$ kaynaklı kusur kompleks tipleri tahmin edilmeye çalışılmıştır.

3.5. ATILA Sonlu Elemanlar Yazılımı ile Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Modellemesi

Bu çalışmada, yüksek güç ultrasonik uygulamalara (ultrasonik kesici ve karıştırıcı) yönelik olarak yaklaşık 30-40 kHz'de çalışacak cıvata ile kenetlenmiş Langevin tipi (sandviç) dönüştürücülerin (Bolt clamped Langevin Type Tranducer) ATILA® sonlu elemanlar yazılımı (GID pre-/post processor (işleyici) yazılımı eklentili) ile modellenmesi amaçlanmıştır. Metal ön ve arka kütle arasına cıvata ile sıkıştırılan iki (veya daha fazla) piezoseramik halkadan oluşan Langevin tipi dönüştürücülerin seramikleri kendi ürettiğimiz kurşunsuz KNN esaslı veya kurşunlu PZT4 seramikler kullanılmıştır. Rezonans frekansında çalışacak olan bu cihazların 2 ve/veya 3 boyutlu tasarımı, malzeme seçimi ve tahsisi, sınır koşulları, ağ yapısı tahsisi (meshing) ve benzetim koşulları ile empedans, rezonans modları, mekanik gerilme ve deplasman analizleri vb işlemler ATILA-GiD ara yüzü kullanılarak yapılmıştır. Kendi ürettiğimiz KNN esaslı kompozisyonlar için IEEE standardına göre belirlemiş olduğumuz elektriksel ve elektromekanik parametrelerin yanı sıra Arşimet tekniği ile ölçtüğümüz deneysel yoğunluk değerleri sonlu elemanlar analiz programına girdi olarak kullanılmıştır. Kullanılan metalik malzemelerin yoğunluk, malzeme içerisindeki sesin ilerleme hızı ve elastik modül değerleri ilgili firmaların kataloglarından ya da yazılımın veri bankasından edinilmiştir. Hedeflenen frekansta çalışacak cihazlarda kullanılacak seramik, metal malzemelerin optimum geometrileri sonlu elemanlar yazılımı ile deney yapmadan belirlenmiştir. Böylece hem zaman hem de harcanılacak emekten önemli ölçüde tasarruf edilmiştir.

3.6. Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Prototip Üretimi ve Karakterizasyonları

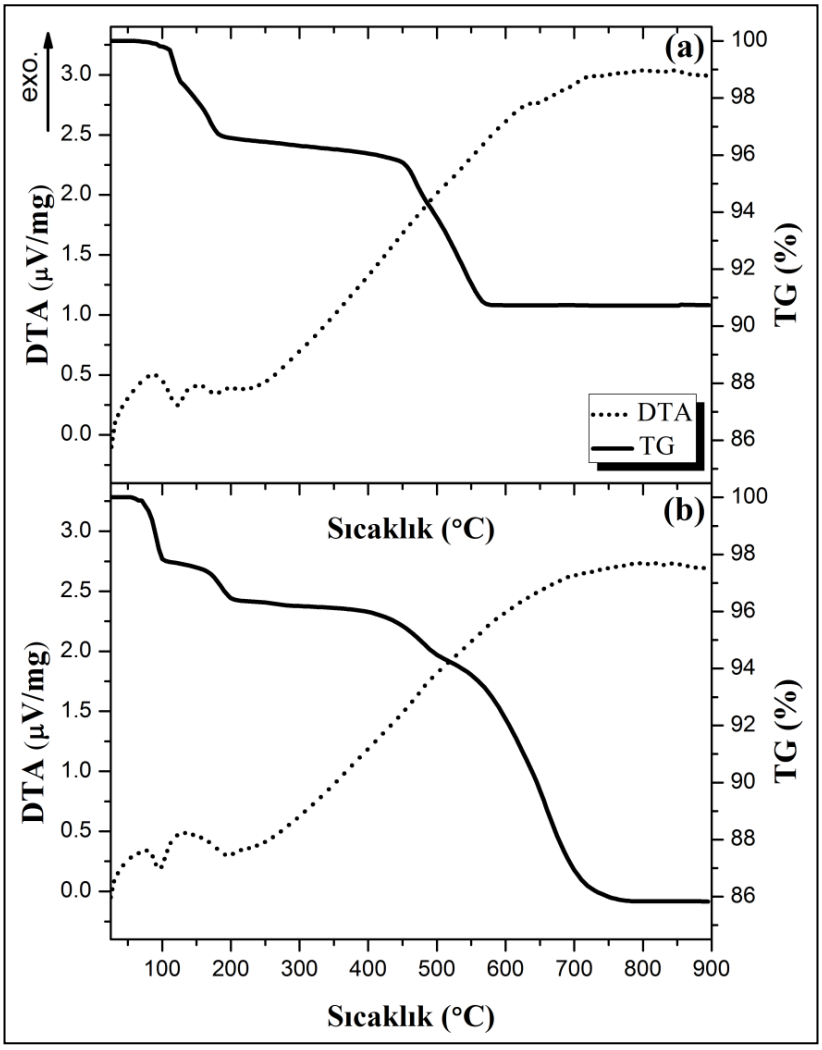
KNN-KCN esaslı seramikler veya PZT4 seramikler içeren ve yaklaşık 30-40 kHz çalışma frekansına sahip ultrasonik dönüştürücülerin seramik ve metal parçaları sonlu elemanlar analiz yöntemi ile belirlenmiş olan geometrilere uygun olarak hazırlanmıştır. Daha sonra tüm parçalar bir araya getirilerek prototip ultrasonik dönüştürücüler elde edilmiştir. Ana rezonans frekanslarında çalışan bu dönüştürücülerin performanslarını belirlemek için temassız fotonik sensör cihazı ve osiloskop (Agilent D50-X 2024A) kullanılarak dönüştürücü ön kütlelerinin uç

kısımlarındaki deplasmanlar belirlenmiştir. En son aşamada ise kendi sentezlemiş olduğumuz KNN esaslı seramik kompozisyonlar kullanılarak modellenmiş olan dönüştürücülerin sadece ön kütle uç kısımları modifiye edilmek suretiyle ultrasonik kesme, karıştırma ve motor uygulamalarına yönelik olarak farklı prototip cihazlar üretilip test edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. KNN Esaslı ve KCN Tozların Faz Oluşumlarının İncelenmesi

KNN ve KCN esaslı tozların geleneksel katı-hal reaksiyonu ile faz oluşumlarının yanı sıra ısıl işlem sırasında meydana gelen ağırlık kayıplarının sıcaklığa bağlı davranışlarının incelenmesi için DTA-TG analiz yönetimi kullanılmıştır. Saf KNN kompozisyonu elde etmek için gereken miktarlarda K_2CO_3, Na_2CO_3 ve Nb_2O_5 içeren ve KCN kompozisyonu elde etmek için bu hammaddelere ek olarak CuO de içeren toz karışımlarına ait DTA-TG analiz sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

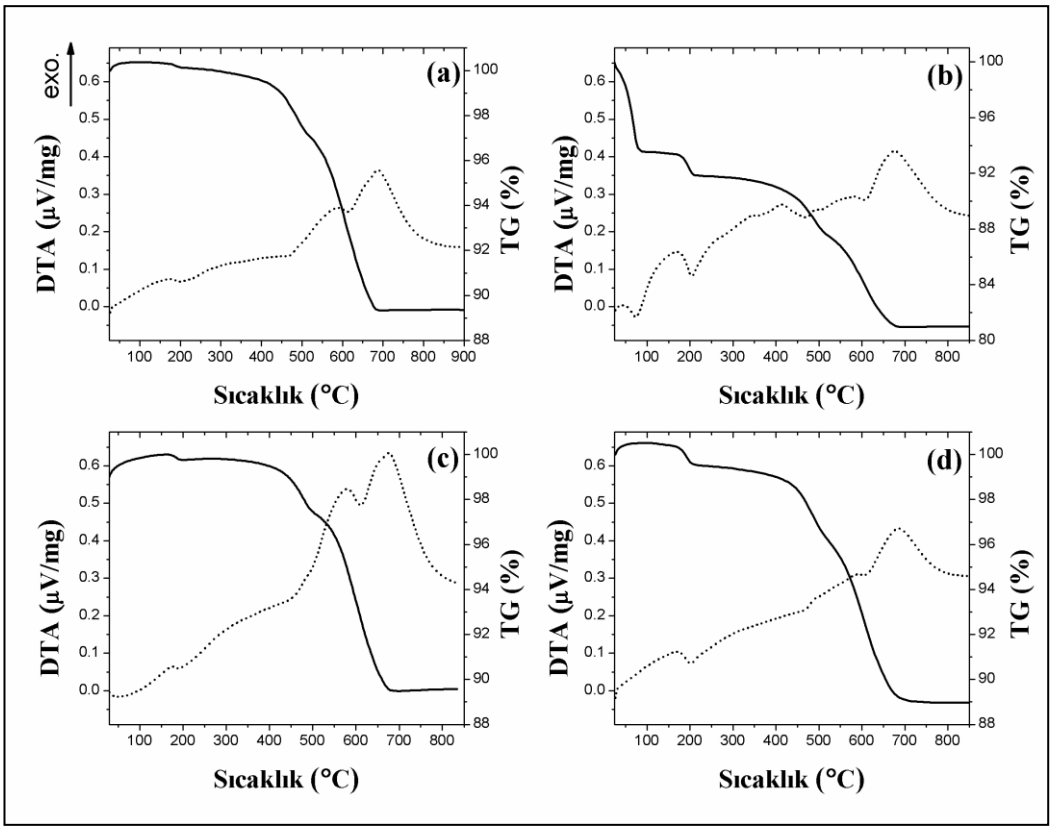


Şekil 4.1: DTA-TG eğrileri. a) KCN, b) KNN.

KNN ve KCN kompozisyonlarının termogravimetrik analizlerine göz attığımızda ilk gerçekleşen ağırlık kayıplarının yaklaşık 200°C civarında son bulduğu görülmektedir. İlgili ağırlık kayıplarının karbonat esaslı hammaddelerin suyu bünyelerine alma eğilimlerinden ötürü toz karışımlarında tutulan mevcut H_2O'nun sistemden uzaklaşması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. Zira, 100-200°C arasında DTA eğrilerindeki endotermik pikler bu ön görümüzü desteklemektedir. Diğer yandan, hammaddelerin içerdiği karbonatların termal bozunması neticesinde açığa çıkan CO_2'nin sistemden uzaklaşması ile 400°C civarında başlayan ağırlık kayıpları KCN için 580°C'de, KNN içinse 730°C'de son bulmaktadır. Bu aşamada KCN ve KNN kompozisyonları için sırasıyla %6 ve %10 nispetindeki ağırlık kayıpları stokiyometrik olarak hesaplanan değerlerle uyumludur. DTA eğrilerinde KCN ve KNN kompozisyonları için sırasıyla 637°C ve 750°C'de çok zayıf olduğu için gözle ayırt edilmesi zor olan birer endotermik pik mevcuttur. Bunların faz oluşumlarını ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.2'de ise $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN kompozisyonlarının toz karışımlarına ait DTA-TG eğrileri gösterilmiştir. TG eğrileri katkısız KNN'den farklı değildir. Fakat katkılı KNN kompozisyonlarına ait DTA piklerinde bir farkın söz konusu olduğu söylenebilir. Katkılı tüm KNN kompozisyonlarında ~200°C ve ~480°C suyun uzaklaşması ve CO_2 oluşumu ile ilgili daha belirgin pikler göze çarpmaktadır. Bunun yanında saf KNN kompozisyona benzer olarak 680-700°C civarlarında ise karbonatların termal bozunmalarının tamamlandığı düşünülmektedir [Rubio-Marcos et al., 2010].

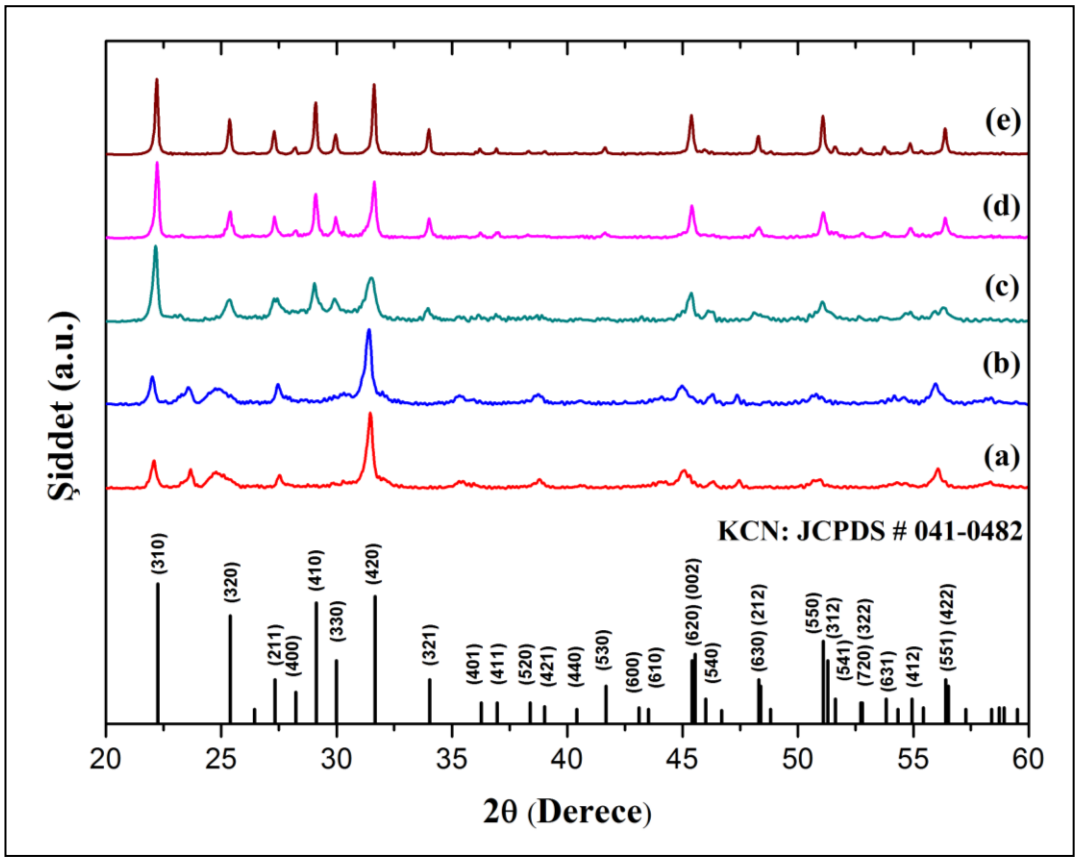
DTA-TG analizlerinde KCN ve KNN esaslı kompozisyonların nihai faz oluşumları ile ilgili detaylı bilgiler edinilememiştir. Bu bakımdan, faz oluşumları hakkında daha çok bilgi edinmek ve optimum kalsinasyon şartlarını belirleyebilmek adına 600-850°C arası sıcaklıklar için saf KNN ve KCN kompozisyonları için seri kalsinasyon çalışmaları yapılmıştır. KNN esaslı kompozisyonları için ~700°C, KCN kompozisyonu için ise ~600°C'den sonra herhangi bir ağırlık kaybı meydana gelmediği için bu sıcaklıklar kalsinasyon çalışmaları için minimum değerler olarak seçilmiştir. KNN esaslı kompozisyonların özellikle ağırlık kaybı davranışlarında belirgin bir fark olmadığından seri kalsinasyon çalışması için saf KNN jenerik kompozisyon olarak seçilmiştir. Bu bağlamda, KNN tozları 700˚C ile 850˚C arasında 2'şer saat, KCN tozları ise 600˚C ile 850˚C arasında 2'şer saat kalsine edilerek elde edilmiştir.



Şekil 4.2: DTA-TG eğrileri. a) KNN-ZnSn, b) KNN-Sn, c) KNN-Yb, d) KNN-Sb.

Farklı sıcaklıklarda 600˚C ile 850˚C arasında 2'şer saat kalsine edilmiş KCN tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Kalsine edilmiş KCN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri JCPDS no 041-0482 ile çok iyi biçimde örtüşmektedir [ICDD, 2011]. KCN fazı çalışılan sıcaklıkların hepsinde var olmakla birlikte artan kalsinasyon sıcaklığıyla beraber istenilen KCN fazı daha belirgin hale gelmektedir. Diğer bir deyişle kristalinite arttıkça pikler daha dar ve keskin hale gelmektedir. Faz oluşumu 600˚C'den itibaren başlayan KCN sisteminde 750˚C'ye kadar başlangıç tozları nedeniyle var olan ara fazlar artan sıcaklıkla beraber yok olmaktadır. Faz bakımından saf KCN ise 750˚C'de elde edilmiş olup 750˚C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise faz oluşumunda kayda değer bir gelişme meydana gelmemiştir. Daha önceden yapılan çalışmalarda KCN'nin 850-900°C'de 3 ila 6'şar saat kalsine edildiği bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2012], [Lim et al., 2010a], [Lee et al., 2010], [Lim et al., 2010b], [Liu et al., 2012], [Hao et al., 2009c], [Chen et al., 2007], [Yoo and Seo, 2011], [Chen et al., 2015], [Seo and Yoo, 2010], [Hao et al., 2009b], [Lv et al., 2008], [Wang et al., 2009], [Lee et al., 2011], [Yoon et al., 2010]. Fakat kendi

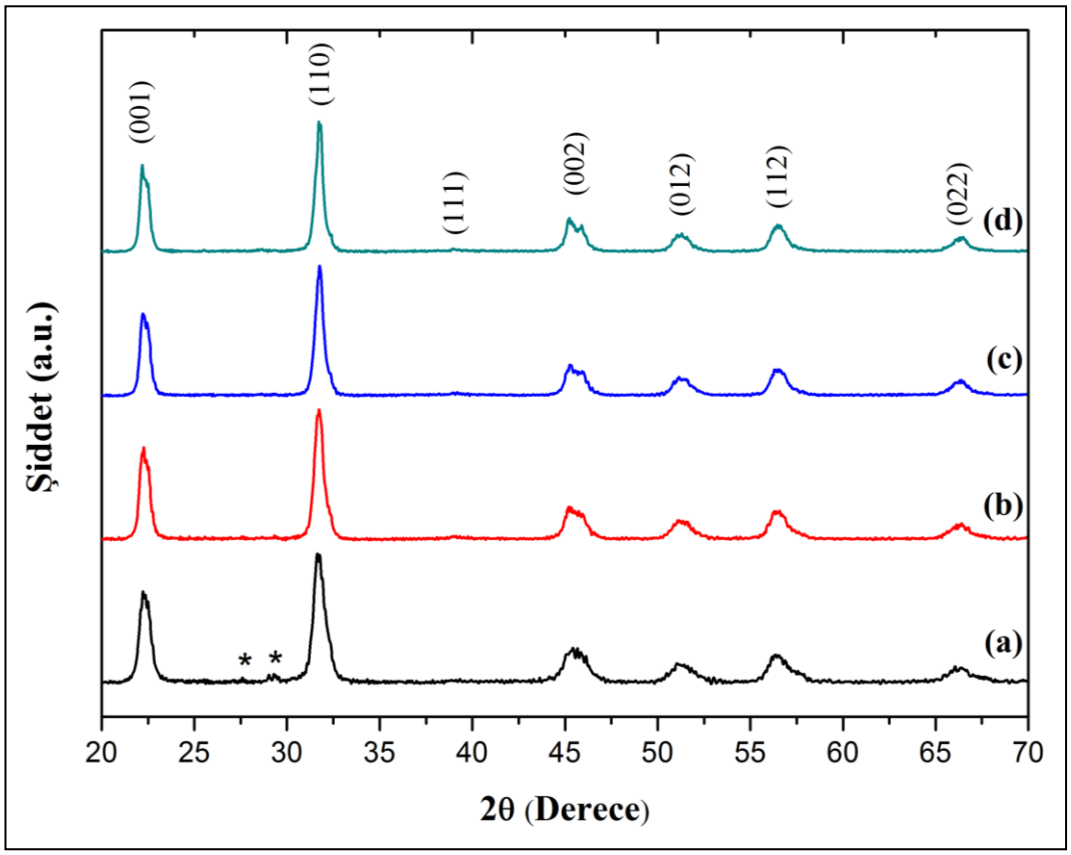
çalışmamızda KCN'nin yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile oluşabilecek sert aglomereleri (topakları) önlemek ve KCN sinterleme katkısını KNN esaslı matris içerisinde homojen bir biçimde dağıtmak amacıyla KCN'nin olası en düşük sıcaklıkta (600˚C) kalsine edilmesi uygun bulunmuştur.



Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş KCN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri. a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C, d)750°C, e) 850°C.

Şekil 4.4'de 700-850°C arası farklı sıcaklıklar için seri kalsinasyon çalışması yapılmış olan stokiyometrik KNN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Faz bakımından saf perovskit yapı 750°C üzerinde kalsine edilmiş KNN tozlarında gözlemlenmektedir. Ortorombik simetri için $2\theta \approx 45°$ civarında oluşması beklenen pik ayrışması düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş tozların X-ışınları desenlerinde ayırt edilebilir olmamasına karşın artan kalsinasyon sıcaklığıyla beraber karakteristik (002)/(200) ve (020) pik ayrışması (tam anlamıyla olmasa da) bir miktar daha belirgin hale gelmiştir. Bunun, yapı içerisindeki kusurlar, küçük kristalit boyutu, tamamlanamamış $KNbO_3$-$NaNbO_3$ katı çözelti homojenizasyonu (muhtemelen farklı difüzyon hızlarına sahip K ve Na iyonları sebebiyle) gibi

nedenler dolayısıyla ortaya çıkabilen pik genişlemelerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir [Malic et al., 2005], [Acker et al., 2010]. Literatürde düşük sıcaklıklarda (575°C ya da 650°C'de) kalsine edilmiş stokiyometrik KNN kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenlerinde pik ayrışmalarının ayırt edilemediği [Malic et al., 2005], [Acker et al., 2010] ancak daha yüksek sıcaklıklarda (> 775°C) kalsine edilen tozlarda ilgili pik ayrışmalarının daha belirgin hale geldiği bildirilmiştir [Acker et al., 2010]. Dahası, ilgili pik ayrışmasının net olarak gözlemlendiği homojen stokiyometrik KNN tozu elde etmek için 875°C'lik bir sıcaklığa gereksinim duyulduğu bildirilmiştir [Acker et al., 2010].



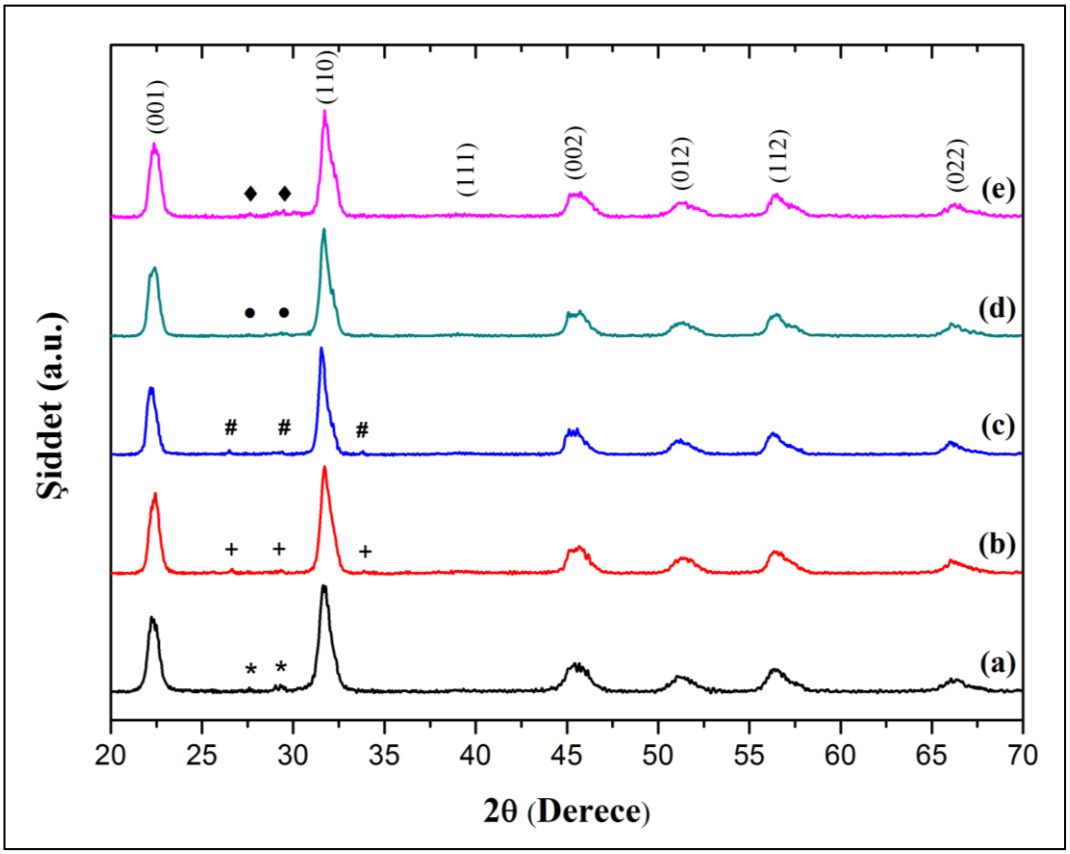
Şekil 4.4: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş stokiyometrik KNN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri. a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C, d)850°C. *: İkincil faz.

700°C'de kalsine edilmiş KNN tozunun X-ışını kırınım desenlerinde * ile işaretlenmiş çok az miktardaki ikincil faz(lar)ın varlığı göze çarpmaktadır. Literatürde henüz Na_2CO_3–K_2CO_3–Nb_2O_5 üçlü faz diyagramının olmaması nedeniyle X-ışınları analizinde bu faza tam olarak karşılık gelen bir faz belirlenememiştir. Fakat artan sıcaklıkla beraber yok olduğu tecrübe edilen bu fazın KNN sisteminin

oluşması sırasında var olan muhtemel bir alkali niobat esaslı ara faz (metastable) olduğu düşünülmektedir. Zira, KNN kompozisyonu için 600°C'de yapılan (0.5 K_2CO_3 + 0.5 Na_2CO_3)/Nb_2O_5 difüzyon çifti çalışmasında ilk etapta, (K+Na)/Nb = 0.5 oranı bakımından $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ sistemine eşdeğer olan, $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ ara katı çözelti fazının oluştuğu ve nihai perovskit yapının ise $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ ile mevcut karbonatların reaksiyonu neticesinde oluştuğu bildirilmiştir [Malic et al., 2008]. Geçmişte yapılan çalışmalarda faz oluşumu ve homojenizasyonun sağlanması adına KNN esaslı tozların 850-900°C'de 2 ila 6 saatlik sürelerde kalsine edildiği bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004], [Matsubara et al., 2005b], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2012], [Lim et al., 2010a], [Lim et al., 2010b], [Liu et al., 2012], [Chen et al., 2007], [Yoo and Seo, 2011], [Lee et al., 2011], [Yoon et al., 2010]. Fakat kendi çalışmamızda toz parçacıkları arasında yüksek kalsinasyon sıcaklığının neden olabileceği sert aglomere ve/veya büyük parçacık boyutu oluşumunu önlemek adına (XRD ve DTA-TG analizleri göz önüne alınarak) stokiyometrik KNN kompozisyonu için olası en düşük kalsinasyon sıcaklığının 700°C olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, katkısız ve katkılı KNN kompozisyonlarının DTA-TG analizlerinde, özellikle ağırlık kaybı davranışlarında, kayda değer bir fark olmadığı için KNN-ZnSn, KNN-Sn, KNN-Yb ve KNN-Sb tozlarının da 700°C'de kalsine edilmesi uygun görülmüştür. Bu bağlamda, 700°C'de 2'şer saat kalsine edilmiş katkılı ve katkısız KNN tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

700°C'de kalsine edilmiş katkılı KNN esaslı tozların X-ışını kırınım desenlerinde de (+, #, ● ve ♦) ile işaretlenmiş olan ve katkısız KNN tozunda gözlemlenen (* ile işaretlenmiş) faza benzer çok az miktardaki ikincil fazların varlığı göze çarpmaktadır. Ancak X-ışınları analizinde bu fazlara tam olarak karşılık gelen herhangi bir faz (ya da fazlar) saptanamamıştır. Katkılı KNN kompozisyonlarında var olan ikincil fazların katkısız KNN'dekine benzer ara fazlar olabileceği ve benzer şekilde artan sıcaklıkla beraber bunların yok olabileceği düşünülmektedir. İlginç olan nokta ise KNN, KNN-Yb ve KNN-Sb kompozisyonlarına ait ikincil fazlar ile KNN-ZnSn ve KNN-Sn kompozisyonlarına ait ikincil fazların birbirlerinden farklı olmalarıdır. ZnO-SnO_2-Nb_2O_5 üçlü faz diyagramına göre ZnO, rutil SnO_2'nin yanı sıra columbite ($ZnNb_2O_6$ veya $Zn_3Nb_2O_8$), wolframit ($ZnSnNb_2O_8$), spinel ($(Zn,Nb)_{12}O_{29}$) gibi birçok yapının oluşabileceği bildirilmiştir [Baumgarte and Blachnik, 1994], [ACerS-NIST, 2004c]. Diğer yandan Yb_2O_3-CuO faz diyagramına göre bakır bakımından zengin kısımda $Yb_2Cu_2O_5$ fazının oluşacağı bildirilmiştir

[Chen et al., 1993], [ACerS-NIST, 2004b]. Ancak Na ve K gibi diğer elementlerin varlığı da göz önünde bulundurulunca yapıda daha kompleks bir faz oluşum sürecinin meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Bu yüzden ikincil fazların daha iyi anlaşılması için bu konu hakkında detaylı bir çalışmanın yapılması gerekmektedir. Saf KNN'nin kalsinasyon şartlarının sinterleme davranışını nasıl etkileyeceği üzerine daha önceden yapılan bir çalışmada kalsine edilmiş tozlardaki homojen olamayan yapının artan sıcaklıkla beraber 875°C'de homojen hale geldiği ve sistemin yoğunlaşma davranışlarında olumsuz bir etkiye neden olmadığı bildirilmiştir [Acker et al., 2010]. Ayrıca ileri seramikler için aglomeresiz, ince taneli ve dar bir tane boyut dağılımına sahip tozlar sinterlemenin iyiliği adına tercih edilmektedir [Rahaman, 2003]. Bütün bunların ışığında, bu çalışmada KNN esaslı ve KCN tozlarının olası en düşük sıcaklıklarda kalsine edilmesi uygun görülmüştür. KNN esaslı ve KCN tozlarının faz oluşumu hakkında daha kesin bilgiler edinilebilmesi için bu konuda yapılacak detaylı TEM çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.



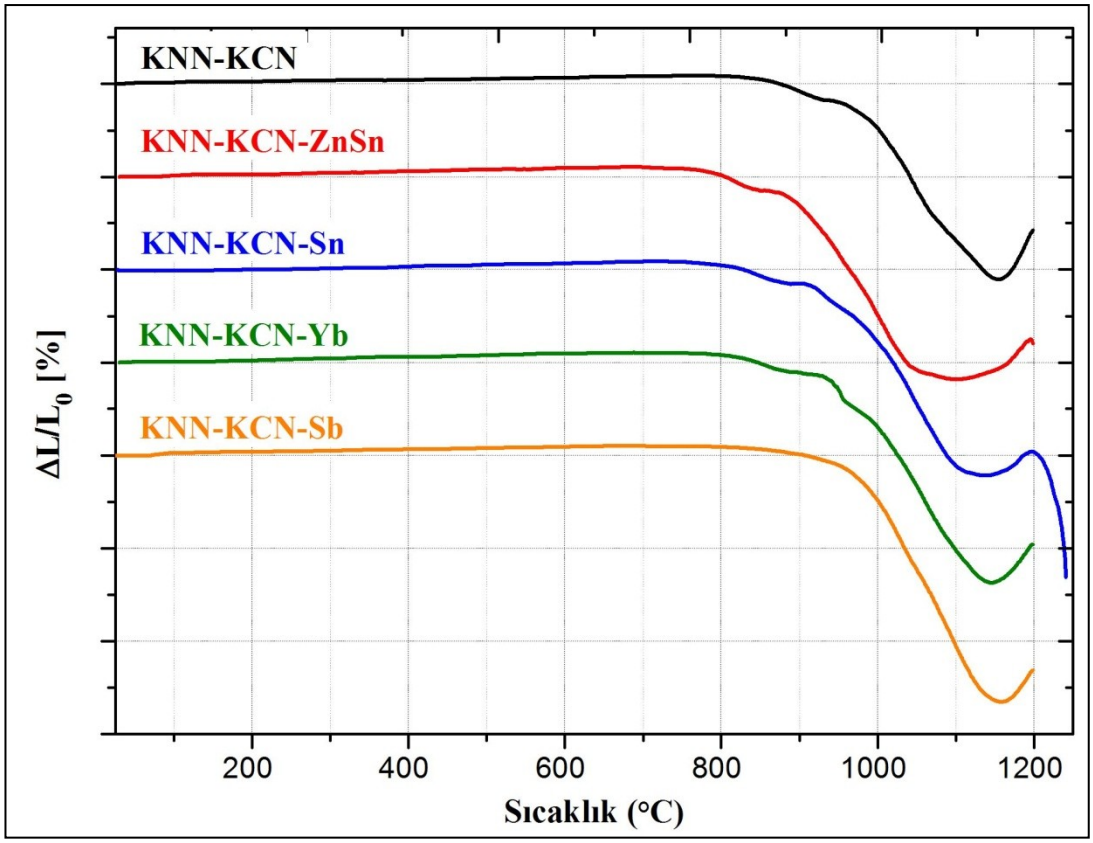
Şekil 4.5: 700°C'de 2'şer saat kalsine edilmiş KNN esaslı tozlara ait X-ışını kırınım desenleri. a) KNN, b) KNN-ZnSn, c) KNN-Sn, d) KNN-Yb, e) KNN-Sb.

4.2. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin Dinamik Sinterleme Davranışlarına Ektileri

Şekil 4.6'da katkılı ve katkısız KNN-KCN seramiklerin optik dilatometre ölçümü ile belirlenmiş olan sıcaklığa bağlı doğrusal çekme ($\Delta L/L_0$) davranışları gösterilmiştir. Şekil 4.6'ya baktığımızda KNN-KCN'ye yapılan katkı tipinin sinterleme davranışını önemli ölçüde değiştirdiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla beraber 800-900°C'ye kadar tüm seramiklerde bir miktar hacim genleşmesi (dilatation) gözlemlenmektedir. Dinamik sinterleme şartlarında seramiklerin çekme davranışlarının ya da diğer deyişle yoğunlaşmaya başladıkları sıcaklıklar (T_{onset}) KNN-KCN, KNN-KCN-ZnSn, KNN-KCN-Sn, KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb için sırasıyla 874, 805, 829, 848 ve 900°C'dir. KNN-KCN'ye yapılan katkının tipine göre T_{onset} sıcaklıkları Yb_2O_3, SnO_2 ve $ZnO+SnO_2$ için sırasıyla yaklaşık 26, 45 ve 71°C düşmüş iken Sb_2O_5 katkısı ile 26°C yükselmiştir. KNN-KCN esaslı sistemindeki KCN sahip olduğu düşük ergime sıcaklığı sayesinde sıvı faz oluşumuna neden olan ana unsurdur [Matsubara et al., 2004]. Özellikle $ZnO+SnO_2$ katkısının KNN-KCN sisteminin sinterleme başlangıç sıcaklığını (T_{onset}) ~71˚C düşürmesi $ZnO-SnO_2$ katkısının sistemdeki sıvı faz oluşumunu olumlu yönde etkilediğinin bir göstergesidir.

KNN-KCN-Sb sistemi hariç diğer bütün kompozisyonlarda belirgin iki aşamalı sinterleme davranışı gözlemlenmektedir. Seramiklerin sinterlenmesi sırasında ilk ~%1'lik çekme davranışı genel olarak birinci aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamanın gerçekleştiği sıcaklık aralıkları KNN-KCN'ye yapılan katkı tipine göre değişiklik göstermekle birlikte KNN-KCN için 874–934 °C, KNN-KCN-ZnSn için 805–870 °C, KNN-KCN-Sn için 829–890 °C ve KNN-Yb-KCN için ise 848–928 °C'dir. Bu aşamada meydana gelen çekme davranışlarının sıvı faz oluşumu ve dağılımının meydana geldiği sıvı faz sinterlemenin yeniden düzenlenme safhasına karşılık geldiği düşünülmektedir [German et al., 2009], [Rahaman, 2003]. Yapıdaki mevcut KCN nedeniyle yukarıda belirtilen sıcaklık aralıklarında sıvı faz sinterlemenin birinci aşama aşaması diye nitelendirdiğimiz çekme davranışının meydana geldiği düşünülmektedir. Zira, saf KCN kompozisyonu ile ilgili geçmişte yapılmış dilatometre çalışmasında ilk çekme davranışının 900°C civarında gözlemlendiği ve maksimum çekme oranına ise ~1000°C'de ulaştığı bildirilmiştir [Hoffmann et al., 2012]. Öte yandan, KNN-KCN-Sb sisteminin

dilatometrik $\Delta L/L_0$-sıcaklık davranışında ise birinci sinterleme aşaması ayırt edilebilir nitelikte değildir. Sb katkısının KNN esaslı sistemlerin dinamik sinterleme davranışını nasıl etkilediği ile ilgili literatürde bildirilmiş herhangi bir bilgi söz konusu değildir. Ancak $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Sb_xO_3$ kompozisyonu için yapılan bir çalışmada izotermal doğrusal çekme davranışının başladığı sıcaklık ve dolayısıyla sinterleme sıcaklığının artan Sb miktarı ile birlikte yükseldiği bildirilmiştir [Gong et al., 2012]. Sb varlığında KNN-KCN sisteminin T_{onset} değerinin artmış olması bu bilgiyi desteklemektedir.



Şekil 4.6: KNN-KCN esaslı seramiklerin dilatometrik doğrusal çekme davranışları.

Seramiklerin dinamik sinterleme davranışlarında ~900°C'den sonraki sıcaklık artışıyla birlikte doğrusal çekme davranışlarındaki hızlı artış göze çarpmaktadır. Doğrusal çekme değerlerinin maksimum değerlere ulaştığı nihai sıcaklıklar (T_f), katkısız KNN-KCN için 1154°C ($\Delta L/L_0$ = %10.5), KNN-KCN-ZnSn için 1101°C ($\Delta L/L_0$ = %10.9), KNN-KCN-Sn için 1138°C ($\Delta L/L_0$ = %11.1), KNN-KCN-Yb için 1150°C ($\Delta L/L_0$ = %12.2) ve KNN-KCN-Sb için 1158°C'dir ($\Delta L/L_0$ = %13.2). Öte

yandan, seramiklerde yoğunlaşmaların başladığı ve maksimum değerlere ulaştığı sıcaklık aralıkları tüm sistemler için ~250-300°C arasında değişmektedir.

KNN-KCN'ye yapılan katkının tipine göre T_f değerleri Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile neredeyse aynı iken SnO_2 katkısı ile T_f çok az miktar (16°C) azalmaktadır. Ancak, $ZnO+SnO_2$ katkıları nedeniyle KNN-KCN sisteminin T_f ~53°C gibi kayda değer miktarda azalmıştır. KNN-KCN-ZnSn sisteminde gözlemlenen bu çarpıcı düşüş özellikle ZnO'nun bakır ile katkılanmış KNN sistemindeki sıvı faz oluşumunu iyileştirmesinden kaynaklanmaktadır [Park et al., 2010]. Bakır ile katkılanmış KNN sistemindeki CuO'nun ana sıvı faz yapıcı unsur olduğu ve eklenen ZnO sonucu ise sıvı fazın ergime sıcaklığının kayda değer biçimde düştüğü bildirilmiştir [Park et al., 2010], [Park and Nahm, 2012]. Kendi çalışmamızda bakır kaynağı olan KCN ile katkı olarak eklenen ZnO'nun reaksiyona girmesi sonucu sıvı faz oluşumunun daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği böylece KNN-KCN'nin daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmaya başladığı düşünülmektedir. Öte yandan, ne SnO_2 katkısının ne de $ZnO+SnO_2$ katkılarının varlığında saf KNN seramiklerinin sinterleme sıcaklıklarında sıvı faz oluşumu nedeniyle benzer düşüşlerin oluştuğu bildirilmemiş olup ilgili çalışmalarda yoğun seramikler elde etmek için 1100-1120°C'lik sinterleme sıcaklıkları kullanılmıştır [Zuo et al., 2006]. Bütün bunlar ZnO'nun KNN-KCN sisteminin daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmaya başlamasında etkin rol oynadığı görüşünü desteklemektedir. Diğer taraftan Yb_2O_3 katkısının KNN-KCN'nin sinterleme davranışındaki etkisinin çok daha az olduğu görülmektedir. Yb_2O_3 katkısının KNN'nin sinterleme sıcaklığını bir miktar yükseltirken, KCN'nin tam tersine KNN'nin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir [Li et al., 2013a], [Matsubara et al., 2004]. İlginç olan nokta ise Yb_2O_3 varlığında KNN-KCN'deki yoğunlaşma davranışının biraz daha (~26°C) düşük sıcaklıkta başlaması ve 1000°C'deki doğrusal çekme değerinin katkısız KNN-KCN'ye kıyasla iki kat daha fazla olmasıdır. KNN-KCN-Yb sistemindeki bu beklenmedik sinterleme davranışı Yb_2O_3-CuO ikili faz diyagramında (%31-32 mol Yb_2O_3 için) CuO'nun yapıda var olan $Yb_2Cu_2O_5$ ile reaksiyona girerek 1090°C'de (±10°C) ötektik oluşturmasıyla ilintili olabilir [ACerS-NIST, 2004b].

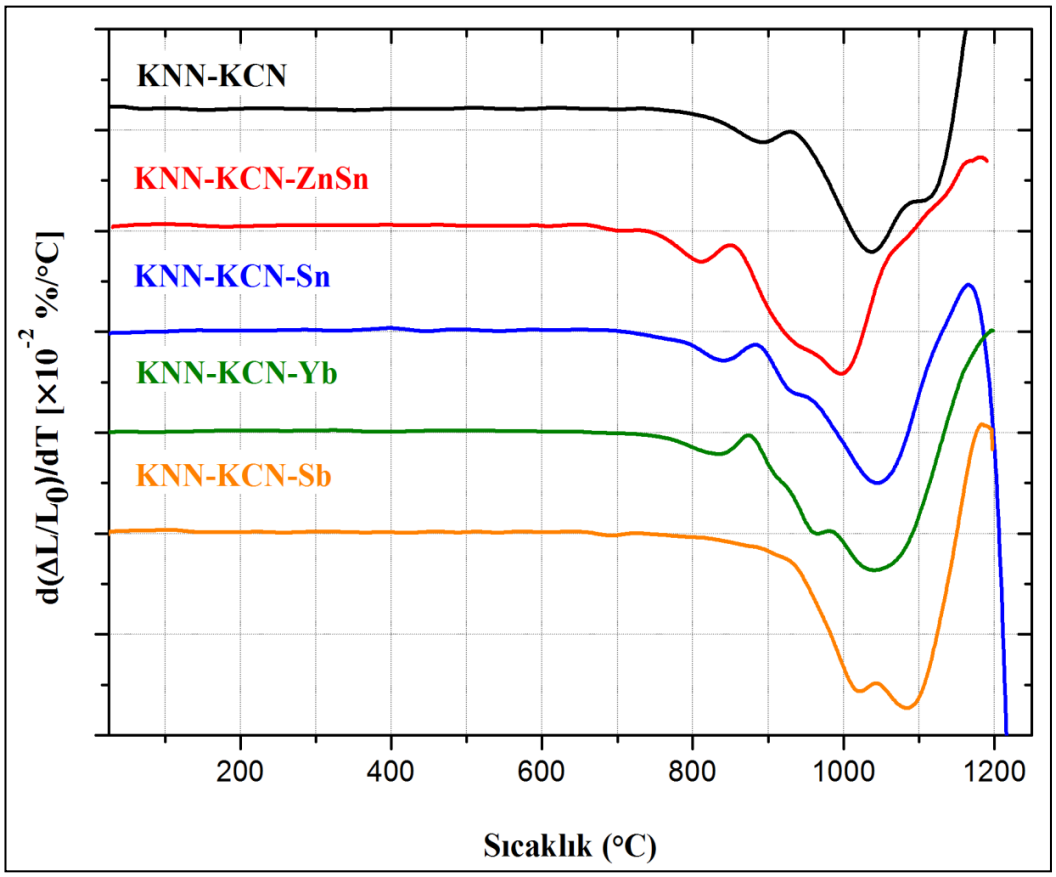
KNN-KCN esaslı tüm sistemlerde T_f'de maksimuma ulaşan doğrusal çekme, dolayısıyla yoğunluk, değerleri artan sıcaklıkla beraber düşüş eğilimi sergilemektedir. Ancak KNN-KCN'ye yapılan katkı tipine göre bu düşüş eğiliminin değiştiği görülmektedir. KNN-KCN'de gözlemlenen keskin düşüşün Yb_2O_3 veya

Sb_2O_5 katkıları ile değişmediği fakat $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 katkıları nedeniyle düşüşün kademeli bir şekilde olduğu görülmektedir. Özellikle katkısız KNN-KCN'de yüksek sıcaklıklarda ($T > T_f$) gözlemlenen $\Delta L/L_0$'daki keskin hızlı düşüş $ZnO+SnO_2$ katkısının varlığında daha yavaş ve kademeli bir şekilde olmaktadır. Diğer bir deyişle, T_f'den hemen sonra meydana gelmeye başlayan yoğunluğun geriye dönük olarak kötüleşmesi (dedensification) olayının gerçekleşme hızı yavaşlatmaktadır. Dedensification sırasında numunelerde meydana gelen uzama (ya da şişme) nedeniyle $\Delta L/L_0$ kayda değer miktarda azalmaktadır. KNN-KCN-ZnSn hariç diğer sistemlerin sergiledikleri T_f değerleri stokiyometrik KNN sisteminin ergime (solidüs) sıcaklığı olan 1140˚C'den çok daha yüksektir [Jaffe et al., 1971], [Leontsev and Eitel, 2010]. $ZnO+SnO_2$ katkısı nedeniyle T_f'nin stokiyometrik KNN'nin solidüs sıcaklığından ~40°C daha aşağıya çekilmiş olması dedensification olayının optimum sinterleme şartlarından daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiş olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum $ZnO+SnO_2$ katkısı ile KNN-KCN'nin sinterleme sıcaklık aralığının kayda değer biçimde artmış olduğunun göstergesidir. Öte yandan, diğer seramiklerden farklı olarak 1250˚C gibi aşırı yüksek sıcaklığa maruz bırakılan KNN-KCN-Sn seramiğinin dilatometrik doğrusal çekme eğrisinde muhtemel faz ayrışması nedeniyle çok keskin bir artış gözlenmektedir. Stokiyometrik KNN seramiğinde 1200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda sistemde sodyum bakımından zengin katı ve potasyum bakımından zengin sıvı faz dengesinin mevcut olduğu bilinmektedir [Zhang et al., 2011]. Muhtemelen sistemde faz ayrışması neticesinde oluşan büyük miktardaki sıvı faz yer çekimi etkisiyle KNN-KCN-Sn numunesinde eğilmeye ve numunenin orta kısmında yanal şişmeye (göbeklenmeye) neden olmaktadır. 1200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu beklenmedik yoğunlaşma davranışı aslında cihaz tarafından ölçülen dilatometrik davranıştaki bir yanılsamadan kaynaklanmaktadır. Çünkü numunenin boyundaki kısalma sadece çıplak gözle kısa bir süre için gözlemlenebilen numunedeki aşırı eğilmeden kaynaklanmaktadır. Fakat bu kısalma doğrusal olmadığı için sanki 1200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda numunedeki dedensificationun sonlandığı ve numunenin yoğunlaşmaya devam ettiği izlenimi yaratmaktadır. Aşırı sinterlemeye (oversintering) maruz kalan numunede esasen dedensificationun devam ettiği aşikardır. Zira, KNN-KCN-Sn dilatometre numunesinin kırık yüzeyindeki makroskopik gözenekler gözenek boyutlarının aşırı biçimde büyümesiyle oluşan kabalaşmasının (pore coarsening) bir göstergesidir.

Artan gözenek hacmi nedeniyle numunede şişmeler oluşmakta böylece dilatometrik çekme eğrisinde hızlı bir yükselme meydana gelmektedir. Ostwald kabalaşması neticesinde tanelerin aşırı büyümesi ve gözenek sayısı azalırken aynı zamanda ortalama gözenek boyutunun artması, kapalı gözenekler içerisinde hapsolmuş gazların genleşmesi nedeniyle numunede şişmelerin meydana gelmesi seramiklerde sinterleme sırasında dedensification oluşma sebeplerinden bazılarıdır [German et al., 2009], [Chane-Ching et al., 1989], [Gunnewiek et al., 2014], [Shlyakhtin and Oh, 2006]. Ayrıca yüksek sıcaklıkların tetiklemiş olduğu bazı maddelerin buharlaşarak sistemden uzaklaşmasının da dedesnificationa neden olabileceği ifade edilmiştir [Gunnewiek et al., 2014].

Seramiklerin sinterlenmesi sırasında, çeşitli madde taşınım mekanizmaları nedeniyle numune boyutları değişmekte dolayısıyla numunelerde büzülmeler-çekmeler meydana gelmektedir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak ise belli kritik sıcaklıklarda numune boyutlarında çok daha çarpıcı değişimler gerçekleşmektedir. Diğer bir deyişle, seramiklerdeki yoğunlaşma bu kritik sıcaklıklarda çok daha etkin olmaktadır. Seramiklerin $\Delta L/L_0$ değerlerinin sıcaklığa bağlı türevleri alınarak elde edilmiş olan $d(\Delta L/L_0)/dT$-sıcaklık eğrileri ile hangi sıcaklıklarda maksimum çekme oranlarının meydana geldiği belirlenebilmektedir. Şekil 4.7'de KNN-KCN seramiğinin dilatometrik doğrusal çekme oranının ($d(\Delta L/L_0)/dT$) yapılan katkı çeşidine göre nasıl değiştiği gösterilmiştir. Doğrusal çekme oranları katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 1043, 987, 1052, 1056 ve 1082°C'de maksimum değerlerine ulaşmaktadır. KNN-KCN esaslı seramiklerin maksimum doğrusal çekme oranlarına ulaştığı sıcaklıklar SnO_2 veya Yb_2O_3 katkıları ile neredeyse hiç değişmezken Sb_2O_5 katkısı ile kayda değer derecede (~39°C) artmaktadır. Diğer taraftan, KNN-KCN seramiğinin maksimum doğrusal çekme oranı $ZnO+SnO_2$ varlığında ~56°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Katkısız KNN-KCN'ye kıyasla maksimum doğrusal çekme oranının ~56°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmiş olması özellikle ZnO ile bakır kaynağı KCN'nin ötektik reaksiyonu ile ilintili olabilir [Park et al., 2010], [Park and Nahm, 2012]. Bunlara ek olarak, katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2 veya Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN seramiklerinin $d(\Delta L/L_0)/dT$ değerlerinde sırasıyla 892, 811, 841 ve 837°C'de küçük yerel maksimumların olduğu göze çarpmaktadır. Çift pikin oluşması sıvı fazın varlığını göstermektedir. Şekil 4.6'da ilgili seramiklere ait $\Delta L/L_0$-sıcaklık eğrilerinde sıvı faz sinterlemenin yeniden düzenlenme safhasına karşılık geldiğini

düşündüğümüz ve ilk aşama olarak nitelendirdiğimiz kısımlar ile yerel maksimumların oluştuğu kısımlar birbirleri ile örtüşmektedir. Yine, katkısız KNN-KCN'ye kıyasla KNN-KCN-ZnSn sisteminin yerel maksimum sıcaklığındaki ~91°C'lik aşağı yönlü ötelenme dikkat çekmektedir. Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerde ise maksimum çekme oranına yakın bir sıcaklıkta (1021°C'de) yerel bir maksimum gözlemlenmektedir. Diğer seramiklerin doğrusal çekme oranlarında gözlemlenen küçük yerel maksimum değerleri yapıdaki Sb varlığı nedeniyle daha yüksek sıcaklığa ötelenmiş olabilir [Gong et al., 2012]. KNN-KCN esaslı seramiklerindeki doğrusal çekme oranlarının maksimum değerlere ulaştıktan sonra T_f'den daha yüksek sıcaklıklarda hızla azaldığı görülmektedir (bkz. Şekil 4.7). Zira, numunelerde meydana gelen dedensification neticesinde çekmenin yerini şişme (swelling) almakta böylece çekme oranı pozitif eksende artış sergilemektedir. Diğer yandan KNN-KCN-Sn seramiklerinde ~1200°C'den sonra doğrusal çekme oranında gözlemlenen çarpıcı yükseliş muhtemelen yüksek sıcaklığın tetiklediği faz ayrışmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7: KNN-KCN esaslı seramiklerin dilatometrik doğrusal çekme oranı davranışları.

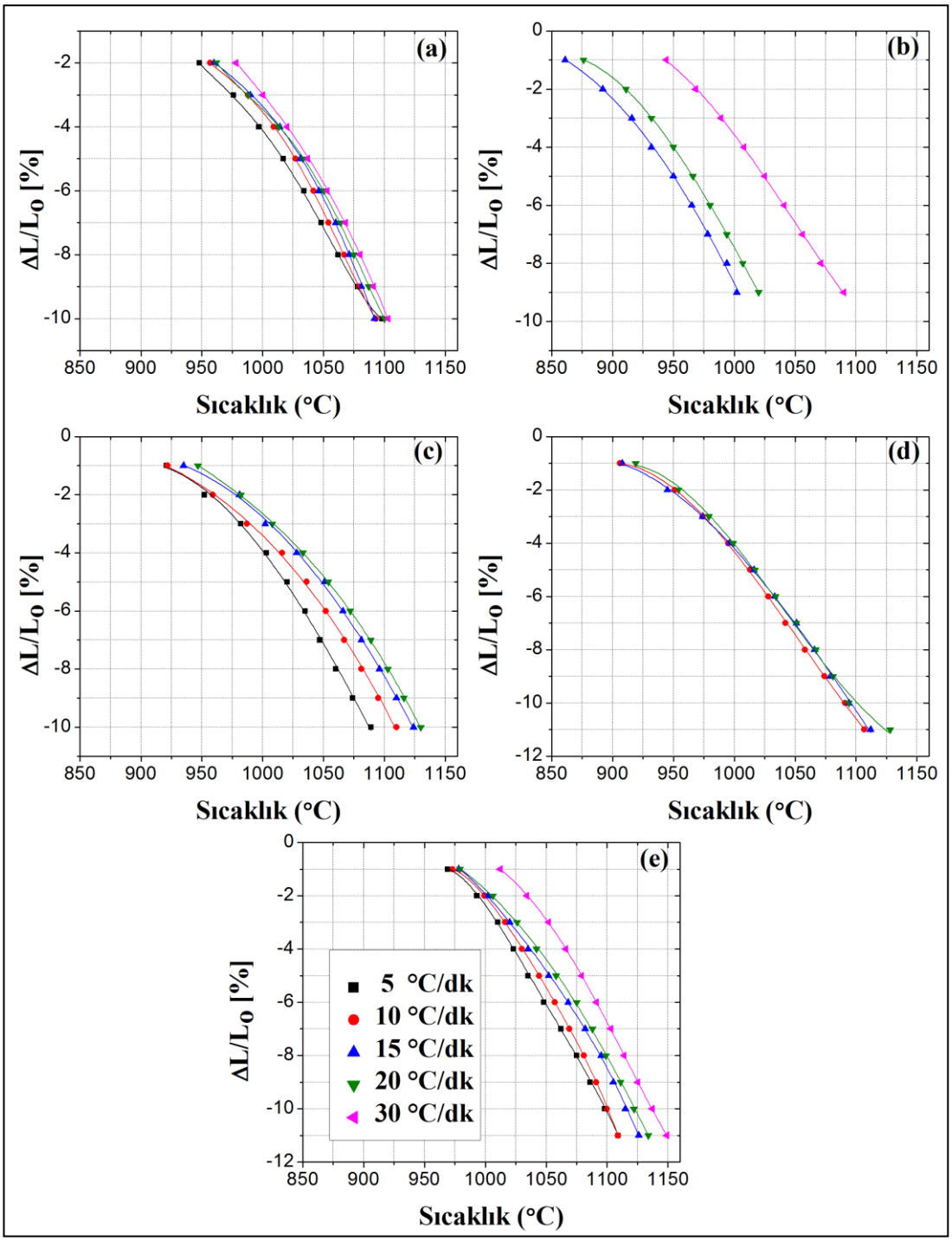
4.3. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin Sinterleme Kinetiğine Etkileri

Bir seramik kompozisyonun farklı ısıtma hızları altında sergiledikleri yoğunlaşma davranışları karşılaştırılarak ısıtma hızının sinterleme kinetiği ve nihai mikroyapı üzerindeki etkilerini incelenebilmektedir. Sabit ısıtma hızı dilatometre çalışması sistemin sinterleme mekanizması hakkında hızlı bir biçimde değerlendirilmesi açısından izotermal dilatometre çalışmasına alternatif bir yöntemdir. Özellikle kötü bir yoğunlaşma karakterine sahip KNN gibi seramiklerin sinterleme kinetiklerinin incelenmesi bu problemi çözmek adına önemli katkılar sağlayabilir. Bugüne kadar KNN esaslı malzemelerin yoğunlaşma davranışı üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın literatürde KNN esaslı sistemlerin sinterleme kinetiği hakkında yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda, yapılan dinamik sinterleme çalışmalarına ek olarak "sabit ısıtma hızı dilatometre yöntemi" ile sıvı faz sinterlemenin baskın olduğu KNN-KCN esaslı seramiklerin sinterleme kinetiğini incelenmiştir.

KNN-KCN esaslı her bir seramik kompozisyonu için 5, 10, 15, 20 veya 30°C/dk'lık ısıtma hızlarındaki belirli $\Delta L/L_0$ değerlerinin elde edilmesi için gereken sıcaklıkları gösteren dilatometrik doğrusal çekme davranışları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Her bir kompozisyon için %1 ila %11 arasındaki (%1'lik adımlara sahip) $\Delta L/L_0$ değerleri 6. dereceden polinoma fit edilerek (R^2=0.9999) şekildeki eğriler elde edilmiştir. KNN-KCN esaslı seramiklerin farklı ısıtma hızlarındaki dilatometrik sinterleme davranışlarının birbirlerine paralel davranışlar sergilemesi her bir kompozisyonlarda tek bir sinterleme mekanizmasının var olduğunu göstermektedir [Barringer, 1983].

Dilatometrik çekme davranışlarına göz attığımızda genel olarak belirli $\Delta L/L_0$ değerlerinin elde edilmesi gereken sıcaklıkların artan ısıtma hızına bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaymış olduğu görülmektedir. Özellikle Şekil 4.8.b'deki KNN-KCN-ZnSn'ye ait davranışa göz attığımızda, uç ısıtma hızlarındaki tüm doğrusal çekme değerleri arasında yaklaşık 78 ±5°C'lik bir sıcaklık farkının olduğu açıkça görülmektedir. Öte yandan, Şekil 4.8'deki diğer kompozisyonlara ait uç ısıtma hızlarındaki sıcaklık farkları katkısız ile SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 21 ±5°C, 35 ±7°C, 8 ±5°C, 41 ±2°C'dir. Yapılan her bir katkının KNN-KCN sisteminin sinterleme davranışı üzerindeki etkisinin birbirinden

farklı olduğu Şekil 4.8'den kolayca ayırt edilebiliyor olsa da özellikle KNN-KCN-ZnSn kompozisyonu ile diğerleri arasında bu denli büyük farkların olması $ZnO+SnO_2$ katkısının KNN-KCN sisteminin sinterleme davranışını kayda değer derecede değiştirdiğini göstermektedir.

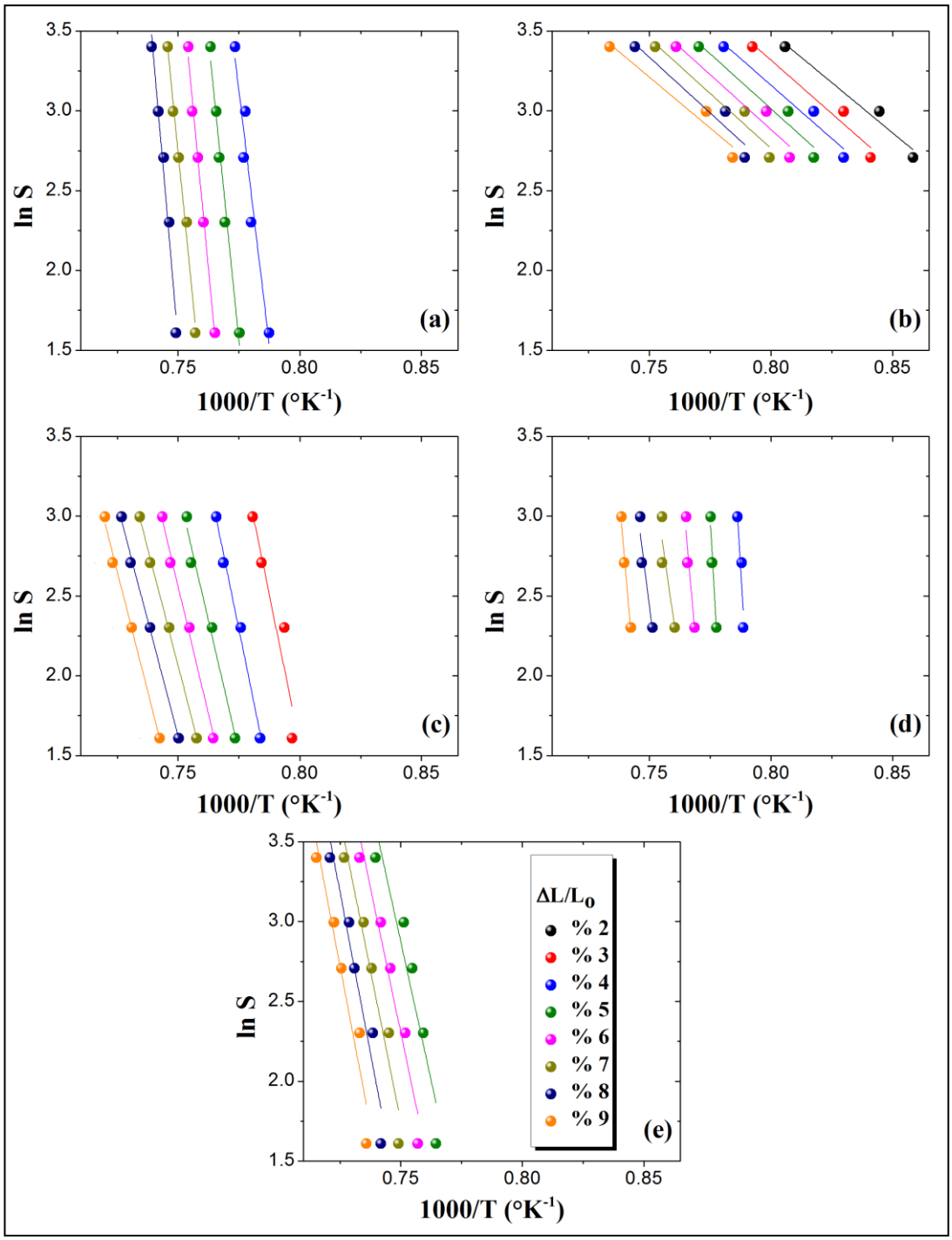


Şekil 4.8: KNN-KCN esaslı seramiklerin farklı ısıtma hızlarında ölçülmüş dilatometrik doğrusal çekme davranışları, a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

KNN-KCN kompozisyonuna yapılan katkıların sinterleme kinetiğine etkilerinin kantitatif olarak hesaplanması için ilk önce Şekil 4.8'deki her kompozisyonun farklı ısıtma hızlarında belirli $\Delta L/L_0$ değerlerinin elde edilebilmesi için gereken sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Daha sonra Eşitlik 2.37'deki formül baz alınarak her bir kompozisyon için Şekil 4.9'daki lnS-1/T grafikleri elde edilmiştir. Her kompozisyon için doğrusal olarak fit edilen ($R^2 \geq 0.9$) verilerin eğimlerinden sinterleme için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Katkısız KNN-KCN seramiği için 1273 ±146 kJ/mol olan ortalama aktivasyon enerjisinin, ZnO+SnO_2 varlığında 113 ±4 kJ/mol, SnO_2 varlığında 575 ±55 kJ/mol, Yb_2O_3 varlığında 1117 ±315 kJ/mol, Sb_2O_5 varlığında ise 630 ±35 kJ/mol olduğu görülmektedir. Yb_2O_3 hariç diğer tüm katkıların KNN-KCN sisteminin aktivasyon enerjisini düşmesine neden olmaktadır. Zaten Şekil 4.9'daki aynı eksen skalalarıyla gösterilmiş olan grafikteki doğruların eğimlerine göz attığımızda da bu durum açıkça görülmektedir. Özellikle ZnO+SnO_2 katkısının KNN-KCN sisteminin aktivasyon enerjisini kayda değer ölçüde düşürdüğü göze çarpmaktadır. ZnO+SnO_2 varlığında KNN-KCN'nin aktivasyon enerjisinde bu denli çarpıcı bir düşüşün meydana gelmesi sistemdeki bakır kaynağı olan KCN ile eklenen katkılardan özellikle ZnO'nun reaksiyona girmesi sonucu sıvı faz oluşumunun iyileşmesi ile ilintili olabilir [Park et al., 2010], [Park and Nahm, 2012]. Zira daha düşük aktivasyon enerjisi sinterleme kinetiğinin daha yüksek olduğu diğer bir deyişle sinterlemenin kolaylaştığı anlamına gelmektedir [Valant et al., 2006]. Öte yandan, Şekil 4.8.a ve b'de de açıkça görüleceği üzere ZnO+SnO_2 nedeniyle katkısız KNN-KCN'deki sıvı faz oluşum sıcaklığının kayda değer derecede aşağı çekilmiş olması sinterlemenin iyileşmiş olduğunu tezini desteklemektedir.

Diğer katkılara göz attığımızda, SnO_2 varlığında KNN-KCN'nin aktivasyon enerjisinin azalmış olması sinterleme kinetiğinin bir miktar yükselmiş olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 4.9.c). Bunun altında yatan neden sistemde KCN'den kaynaklanan sıvı faz oluşumunun SnO_2 nedeniyle iyileşmesidir. Zira, %1 mol CuO ile katkılanmış KNN (K/Na=52/48) kompozisyonuna eklenen %1 mol SnO_2'nin sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürmesi ve sıvı faz miktarını arttırması sayesinde KNN'nin yoğunlaşma davranışı etkin bir biçimde iyileştirdiği bildirilmiştir [Su et al., 2010b]. CuO-SnO_2 sisteminde 900°C üzerinde ötektik reaksiyona bağlı olarak sıvı faz oluşumunun meydana geldiği göz önüne alınırsa [Zaharescu et al., 1991], SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN sistemindeki bakır kaynağı olan KCN ve SnO_2'nin reaksiyonu nedeniyle bu kompozisyonun sinterleme kinetiğinin artmış olabileceği

sonucu çıkarılabilir. KNN-KCN'nin ortalama sinterleme aktivasyon enerjisinde Yb_2O_3 varlığında bir miktar azalmanın meydana gelmiş olduğu göze çarpmaktadır. Bu, Yb_2O_3 katkısının KNN-KCN'nin sinterleme kinetiğini neredeyse hiç değiştirmediğini göstermektedir.



Şekil 4.9: KNN-KCN esaslı seramiklerin ısıtma hızlarının sıcaklığın tersiyle olan ilişkileri. a) KNN-KCN. b) KNN-KCN-ZnSn. c) KNN-KCN-Sn. d) KNN-KCN-Yb. e) KNN-KCN-Sb.

Fakat ilginçtir ki Yb_2O_3 varlığında KNN-KCN sistemindeki doğrusal çekme davranışları, ısıtma hızlarına bağlı olarak, yaklaşık ~25°C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (bkz. Şekil 4.8.a ve d). Bu durum, yapıdaki Yb_2O_3 ile KCN'nin muhtemel reaksiyonu nedeniyle sıvı faz oluşumunun bir miktar iyileşmiş olması ile ilintili olabilir. Daha da ilginci ısıtma hızının yüksek ya da düşük olması KNN-KCN-Yb seramiğinin yoğunlaşma davranışında çok fazla bir değişikliğe neden olmamaktadır. Yoğunlaşma (dolayısıyla doğrusal çekme) davranışının ısıtma hızından neredeyse bağımsız olması ayrıca literatürde Yb_2O_3 katkısının KNN seramiğinin sinterleme davranışı üzerindeki etkisini detaylı olarak incelemiş olan bir yayın bulunmaması KNN-KCN-Yb'deki bu sıra dışı sinterleme davranışın anlaşılmasını çok mümkün kılmamaktadır. Bu davranışın anlamlandırılması için sistematik bir incelemenin yapılması gerekmektedir. Bütün bunlar göz önüne alındığında Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN sisteminin sinterleme kinetiği davranışının yorumlanması bu aşamada sağlıklı olmayacaktır.

Şekil 4.9.e'ye göz attığımızda Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN kompozisyonun da KNN-KCN'ye kıyasla sinterleme kinetiğinin artmış olduğu görülmektedir. Stokiyometrik KNN seramiğine yapılan antimon katkısı ($(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$) ile $x \leq 0.03$ için 1070°C'deki göreceli yoğunluğun %93'e yükseldiği hatta $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ kompozisyonuna %1 mol CuO eklendiğinde 960°C'deki göreceli yoğunluğun %95 nispetine yükseldiği bildirilmiştir [Park et al., 2008]. Bu, KNN sistemine eklenen antimon oksit ve bakır oksit nedeniyle hem sinterleme sıcaklığının aşağıya çekilmiş olduğu hem de yoğunluğun artmış olduğunu göstermektedir. Her iki oksit bileşiğin bir arada olması muhtemelen sıvı faz oluşumunu iyileştirmiş buna bağlı olarak KNN'nin sinterleme kinetiğini arttırmıştır. Benzer olarak KNN-KCN-Sb sisteminde de sinterleme kinetiğinin katkısız KNN-KCN'ye kıyasla artış olması yapıda Sb_2O_5 ve bakır kaynağı KCN'nin birlikte bulunması ile ilişkili olabilir.

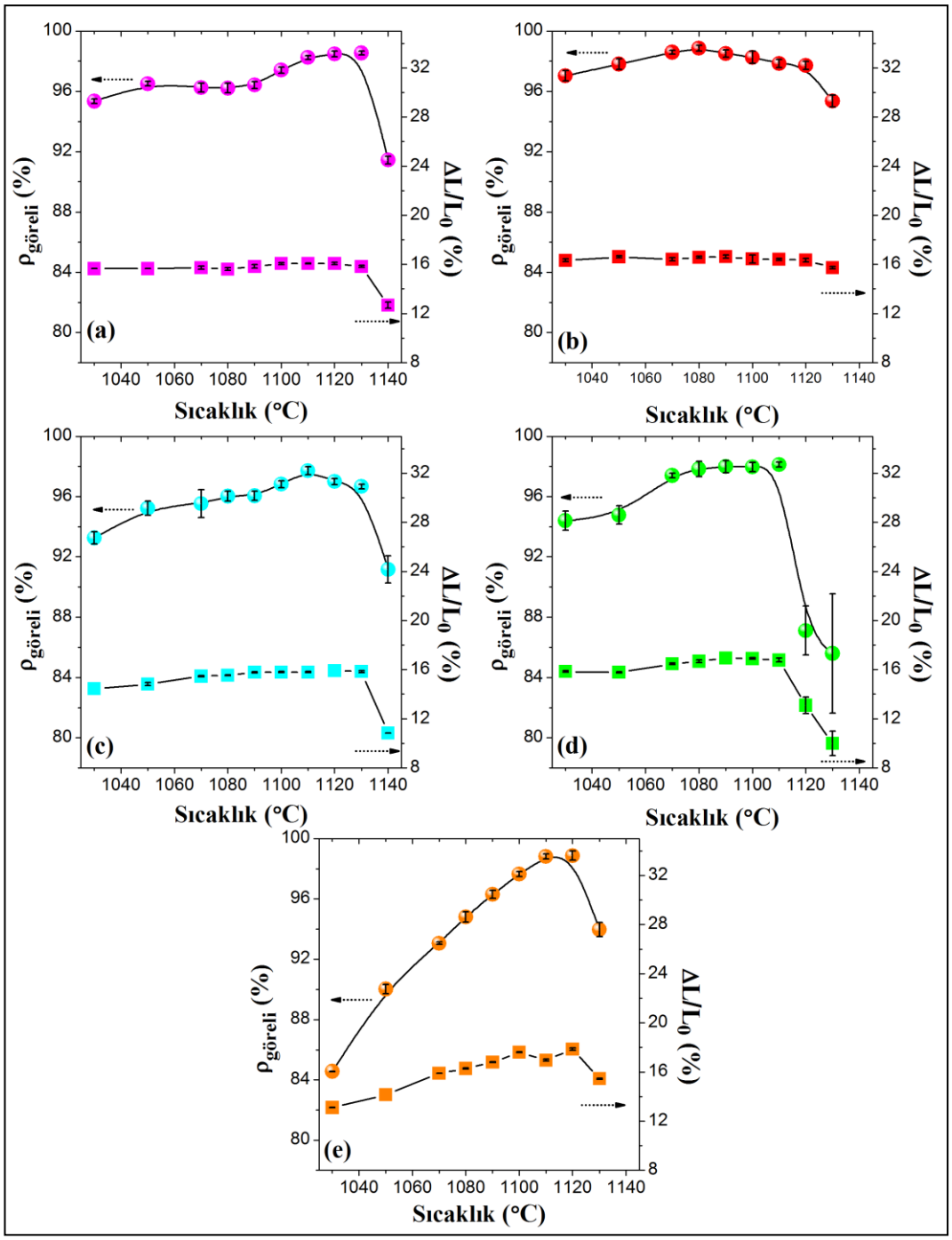
Kısacası bu sonuçlar, KNN-KCN'ye eklenen katkıların sinterleme kinetiğini arttırabileceği dolayısıyla KNN-KCN sistemin yoğunlaşma davranışını da olumlu yönde etkileyebileceğini göstermektedir. Sinterleme kinetiğinin artmasındaki ana nedenin özellikle KNN kompozisyonuna eklenen katkılar ile sıvı faz yapıcı ana unsur olan KCN'nin muhtemel reaksiyonları neticesinde sıvı faz oluşumunun iyileşmesi olduğu düşünülmektedir. Özellikle $ZnO+SnO_2$ varlığında KNN-KCN'nin sinterleme kinetiğinin kayda değer şekilde artması bu duruma güzel bir örnektir.

4.4. Katkıların KNN-KCN Seramiklerinin İzotermal Sinterleme Davranışlarına Ektileri

KNN-KCN esaslı seramiklerin sürekli ısıtma şartları altında nasıl davrandığını, hangi sıcaklıklarda yoğunlaşmanın başlayıp son bulduğu gibi sorulara cevap olacak sonuçları ortaya koyması açısından dinamik sinterleme çalışması önemli bir kılavuzdur. Fakat üstten sınırlı dar bir sinterleme penceresine sahip KNN seramiklerinin yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç göz önüne alındığında tekrar üretilebilir en yüksek yoğunlukların elde edildiği optimum sinterleme şartlarının küçük sıcaklık adımları ile izotermal olarak taranarak ortaya konması önem arz etmektedir. Bunun yanında, sağlıklı elektriksel karakterizasyonların yapılabilmesi için yüksek yoğunluğa sahip numunelere gereksinim duyulmaktadır. Bu bağlamda KNN-KCN esaslı seramiklerin dinamik sinterleme sonuçları göz önünde bulundurularak her bir kompozisyonun sıcaklığa bağlı göreli yoğunluk ve doğrusal çekme davranışları izotermal olarak da belirlenmiştir.

Şekil 4.10'da 1030 ila 1140°C arasındaki muhtelif sıcaklıklarda izotermal olarak 2'şer saat sinterlenmiş olan KNN-KCN esaslı seramiklerin yoğunluk ve doğrusal çekme davranışları gösterilmiştir. Göreli yoğunluklar sinterlenme sonrası Arşimet metodu ile belirlenmiş olan yoğunluk değerlenin stokiyometrik KNN sisteminin teorik yoğunluğuna (4.51 g/cm^3) oranlanarak, doğrusal çekme değerleri ise numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası çap ile kalınlıklarının değişimleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.10.a'da 1030°C'de sinterlenmiş olan katkısız KNN-KCN seramiklerinin %95.4 ±0.2 göreli yoğunluğa sahip iken artan sinterleme sıcaklığına birlikte 1120°C'de %98.5 ±0.2 ile maksimum göreli yoğunluğa ulaşmış olduğu görülmektedir. Ancak sinterleme sıcaklığı 1140°C olduğunda katkısız KNN-KCN seramiğinin göreli yoğunluk değerinin %91.4 ±0.3'e keskin bir şekilde düşmüş olduğu görülmektedir. Diğer yandan 1030 ila 1130°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiş olan katkısız KNN-KCN seramiklerinin doğrusal çekme değerlerinin %15.8 ±0.2 civarında seyrettiği ancak göreli yoğunluk değerinin keskin bir biçimde düşüş sergilediği 1140°C'de sinterlenmiş numunelerin doğrusal çekme değerlerinin %12.7 ±0.3 olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar yoğunlaşma davranışının yüksek sıcaklıklarda ($T > T_f = 1154$°C) numunedeki şişme nedeniyle kötüleşmeye başlaması ilgili dilatometre sonucu ile uyum teşkil etmektedir.



Şekil 4.10: KNN-KCN esaslı seramiklerin izotermal göreli yoğunluk ve doğrusal çekme oranı davranışları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Şekil 4.10.b'ye göz attığımızda, 1030°C'de sinterlenmiş olan ZnO+SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerinin %97 ±0.4 göreli yoğunluğa sahip iken artan sinterleme sıcaklığına birlikte 1080°C'de %98.9 ±0.2 ile maksimum göreli yoğunluğa ulaşmış olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber 1090-1120°C arasında sinterlenmiş numunelerin göreli yoğunlukları bir miktar azalmış olsa bile yine de

%98 ±0.4 civarında seyretmektedir. Dahası, katkısız KNN-KCN'ye kıyasla KNN-KCN-ZnSn seramiklerinin yoğunluklarının çok daha geniş bir aralıkta (1030-1120°C) çok az bir değişime uğramış olduğu dikkat çekmektedir. Zaten, dilatometre çalışmalarında gözlemlenen $ZnO+SnO_2$ katkısı sayesinde KNN-KCN seramiğinin sinterleme aralığının kayda değer biçimde artmış olması bu sonucu desteklemektedir. Ancak sinterleme sıcaklığı 1130°C olduğunda KNN-KCN-ZnSn seramiğinin göreli yoğunluk değerinin çok az düşerek %95 ±0.4'e gerilemiş olduğu görülmektedir. Diğer yandan, KNN-KCN-ZnSn'nin izotermal sinterleme çalışmasının yapıldığı 1030-1120°C aralığında doğrusal çekme değerlerinin %16.5 ±0.1 ile neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergilediği ancak 1130°C'de bir miktar azalarak %15.7 ±0.1'e düştüğü gözlemlenmiştir. Daha önceden yapılmış olan dilatometre çalışmasında KNN-KCN-ZnSn seramiğindeki doğrusal çekmenin (dolayısıyla yoğunluğunun) $T > T_f$ = 1101°C'den sonra kademeli olarak bir miktar azalacağı belirlenmişti. Yapılan dinamik ve izotermal sinterleme çalışmaları sonuçlarının uyum teşkil ettiği açıkça görülmektedir. Özetlemek gerekirse, $ZnO+SnO_2$ katkısı KNN-KCN sisteminin sinterleme sıcaklığının ~40°C gibi kayda değer miktarda düşmesine neden olmuştur. Özellikle ZnO katkısı ve ana sıvı faz yapıcı KCN'nin muhtemel reaksiyonu sayesinde sıvı faz oluşma sıcaklığının düşmesi malzeme taşınım olayını iyileştirdiği için sinterleme sıcaklığının bu denli düşmüş olduğu düşünülmektedir [German et al., 2009]. Bu durum, $ZnO-SnO_2$ katkısının KNN-KCN seramiğinin hem sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü hem de sinterlemeyi olumlu biçimde iyileştirdiğini göstermektedir. KNN sisteminin sinterleme aralığının çok dar ve sinterleme üst sınırının kısıtlı olduğu düşünüldüğünde bu kayda değer bir düşüştür.

Şekil 4.10.c'ye göz attığımızda, 1030°C'de sinterlenmiş olan SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerinin %93.3 ±0.4 göreli yoğunluğa sahip iken artan sinterleme sıcaklığına birlikte 1110°C'de %97.7 ±0.3 ile maksimum göreli yoğunluğa ulaşmış olduğu görülmektedir. KNN-KCN-Sn seramiğinin 1120-1130°C arasında %97 ±0.3 civarında seyreden göreli yoğunluklarının sinterleme sıcaklığının 1140°C'ye yükselmesiyle birlikte %91.4 ±0.3'e keskin bir şekilde düşmüş olduğu görülmektedir. SnO_2 katkısı ile katkısız KNN-KCN'nin optimum sinterleme sıcaklığının 10°C gibi küçük bir miktar azalmış olduğu görülmektedir. Benzer olarak, SnO_2 varlığında stokiyometrik KNN'nin sinterleme sıcaklığı düşmeksizin yoğunlaşmanın iyileştiği bildirilmiştir [Zuo et al., 2006]. Öte yandan 1030°C'de sinterlenmiş olan SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiğinin yoğunluğunun aynı sıcaklıkta sinterlenmiş olan katkısız

KNN-KCN'ye kıyasla ~%2 daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Dilatometrik doğrusal çekme oranlarına göz attığımızda, SnO_2 varlığında KNN-KCN'de gözlemlenen maksimum doğrusal çekme oranının gerçekleştiği sıcaklığın biraz daha yüksek sıcaklığa ötelendiği görülmektedir. Diğer bir deyişle, 1030°C'lik sinterleme sıcaklığının KNN-KCN-Sn sisteminde maksimum doğrusal çekme oranının gerçekleştiği bu kritik sıcaklık değerinin (1052°C) altında kalması katkısız KNN-KCN'ye kıyasla yoğunlaşma davranışında bir miktar gecikmeye sebebiyet vermektedir. Bu sonuç dilatometre ile belirlenmiş olan maksimum doğrusal çekme oranının gerçekleştiği sıcaklıkların KNN-KCN seramiklerinin yoğunlaşma davranışını üzerindeki etkisini göstermesi açısından önem arz etmektedir. Diğer yandan 1030 ila 1050°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiş KNN-KCN-Sn seramiklerinin doğrusal çekme değerlerinin %14.6 ±0.3 olduğu, 1070 ila 1130°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiş olan numunelerin doğrusal çekme değerlinin ise %15.7 ±0.2 civarında seyrettiği gözlemlenmektedir. Ancak 1140°C'de sinterlenmiş numunelerin doğrusal çekme değerlerinin keskin bir biçimde %10.8 ±0.1'e düştüğü görülmektedir. Bu düşüş, yoğunlaşma davranışının yüksek sıcaklıklarda ($T > T_f$ = 1138°C) numunedeki şişme nedeniyle kötüleşmeye başlaması ilgili dilatometre sonucu ile uyum teşkil etmektedir.

Şekil 4.10.d'ye göz attığımızda, Yb_2O_3 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin 1030°C'de sinterlendiğinde %94.6 ±0.4 olan göreli yoğunluk değerlerinin 1070°C'de %97.4 ±0.2'ye ile ulaştığı ancak artan sinterleme sıcaklığına birlikte 1070-1110°C arasında sabit bir durum (%97.9 ±0.3) sergilediği görülmektedir. Bunun yanında sinterleme sıcaklığının 1120°C'ye yükselmesiyle birlikte göreli yoğunlukların çok keskin bir biçimde %87 ±1.6'ya düşmüş olduğu görülmektedir. İlgili seramikler 1130°C'de sinterlendiğinde ise %85.5 ±4 gibi standart sapması çok yüksek olan bir değere ulaştığı gözlenmiştir. KNN-KCN-Yb'nin dilatometre ile belirlenmiş olan doğrusal çekme oranının 1056°C'de maksimum değere ulaştıktan sonra artan sıcaklıkla birlikte 1133°C'de sıfıra gerilemiş olması göz önüne alınırsa bu kadar yüksek sinterleme sıcaklığının bu sistemin dedensification (şişme) başlangıcına denk geldiği açıkça görülecektir. Ayrıca 1130°C'de sinterleme sonrası KNN-KCN-Yb seramiklerin kimi kısımlardaki çekme kimi kısımlardaki şişme nedeniyle meydana gelen makro ölçekteki anizotropik çarpılmalar bu durumu desteklemektedir. Bunun yanında yine makro ölçekte gözlemlenen renk farklılıkları

yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş olan KNN-KCN-Yb seramiklerindeki faz ayrışmalarının meydana geldiğini akıllara getirmektedir.

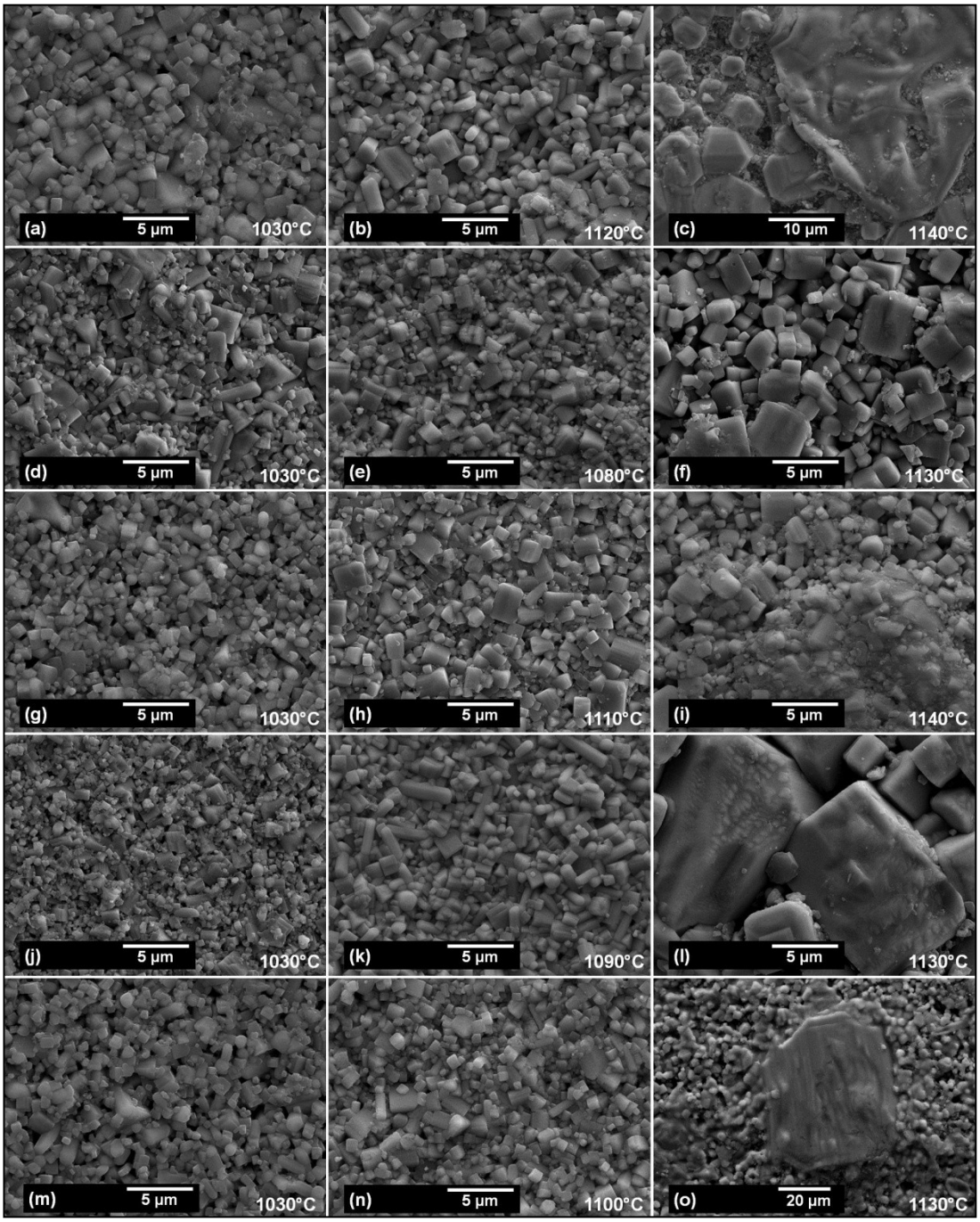
Şekil 4.10.e'ye göz attığımızda, Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin 1030°C'de sinterlendiğinde %84.6 ±0.1 olan göreli yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığın artmasıyla beraber 1120°C'de %98.9 ±0.3 ile maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Ancak, KNN-KCN-Sb seramiklerinin göreli yoğunluk değerlerinin 1100-1120°C arasında çok az bir değişim sergiledikleri, bu sıcaklık aralığında %98.5 ±0.2 ile neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Bunun yanında sinterleme sıcaklığının 1130°C'ye yükselmesiyle birlikte göreli yoğunlukların çok keskin bir biçimde %94 ±0.5'ye düşmüş olduğu görülmektedir. Diğer seramiklerden farklı olarak KNN-KCN-Sb seramiklerinde maksimum yoğunluğun elde edildiği sıcaklık aralığının daha dar olduğu ve daha keskin bir yoğunluk pikinin oluştuğu dikkat çekmektedir. Saf KNN seramiğine yapılan antimon katkısı ($(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$) ile perovskit yapının B-konumundaki Nb^{5+} iyonlarının yerini alan Sb^{5+} iyonları nedeniyle sinterleme sıcaklığının bir miktar arttığı bildirilmiştir [Mgbemere et al., 2010], [Lin et al., 2007c]. Bu durum, Nb^{5+} iyonuna kıyasla daha yüksek elektronegatifliğe sahip Sb^{5+} iyonun perovskit yapıyı daha kovalent yapması ile ilişkili olabilir [Saito et al., 2004], [Wu et al., 2015]. KNN-KCN-Sb seramiğinin yoğunlaşma davranışın diğer seramiklerden çarpıcı biçimde farklı olmasının altında yatan nedenin direkt olarak Nb^{5+} yerine eklenen Sb^{5+} iyonlarının potasyum sodyum niobat ana kompozisyonun stokiyometrisini değiştirmesiyle alakalı olduğu aşikârdır. Ancak KNN sisteminde antimon oksit ve bakır oksidin bir arada bulunmasının hem sinterleme sıcaklığını düşürdüğü hem de yoğunlaşmayı önemli ölçüde iyileştirdiği göz önüne alındığında [Park et al., 2008], KNN-KCN-Sb'nin izotermal olarak katkısız KNN-KCN'ye göre daha düşük sıcaklıkta maksimum yoğunluğa erişmiş olmasında hem Sb_2O_5 hem KCN'nin payının olduğu açıktır. Diğer seramiklerde olduğu gibi Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerinin izotermal ve dinamik sinterleme davranışları da birbiriyle uyum teşkil etmektedir.

Kısacası, yapılan her katkının KNN-KCN sisteminin yoğunlaşma davranışı üzerindeki etkisinin katkının tipine göre birbirinden farklılık gösterdiği görülmektedir. Özellikle KNN-KCN-ZnSn sisteminde ZnO ve/veya SnO_2 ile KCN'nin muhtemel reaksiyonları neticesinde sıvı faz oluşumunun iyileştiği böylece sistemin sinterleme kinetiğinin de önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Buna bağlı

olarak $ZnO+SnO_2$ varlığında sinterlemenin kolaylaştığı böylece KNN-KCN'nin optimum sinterleme şartlarının ~40°C gibi kayda değer şekilde düştüğü saptanmıştır. Sistemin sinterleme sıcaklığını düşmesindeki ana neden ise sıvı faz oluşum sıcaklığının düşmesine bağlı olarak madde taşınım oranlarının artmasıdır [German, 1985].

4.5. KNN-KCN Seramiklerinin Faz Oluşumları, Yoğunlaşma ve Mikroyapı Gelişim Analizleri

Şekil 4.11'de KNN-KCN esaslı her bir kompozisyonun izotermal sinterleme davranışlarına göre belirlenmiş olan en düşük, optimum ve en yüksek sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiş serbest yüzey SEM mikroyapı görüntüleri gösterilmiştir. Bu çalışmada tüm kompozisyonlar için en düşük sinterleme sıcaklığı 1030˚C iken, en yüksek sinterleme sıcaklığı $ZnO+SnO_2$, SnO_2 ve Sb_2O_5 katkılı kompozisyonlar için 1130˚C, katkısız ve Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN kompozisyonları için ise 1140˚C'dir. Seramikler için en yüksek yoğunlukların elde edildiği sinterleme sıcaklıkları civarındaki numunelerin en temel elektriksel özelliklerinden d_{33}, tanδ ve ε_r değerlerinin karşılaştırılması ile her kompozisyonun optimum sinterleme sıcaklıkları belirlenmiştir. Optimum sinterleme şartları katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 1120˚C, 1080˚C, 1110˚C, 1090˚C ve 1100˚C olarak belirlenmiştir. Şekil 4.11'deki sol sütun (bkz Şekil 4.11.a, d, g, j, m) düşük sinterleme şartlarındaki (1030˚C'de 2 saat) ısıl işleme tabi tutulmuş seramiklerin serbest yüzeylerinden elde edilmiş mikroyapılardır. Düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş olan tüm numunelerde beklenildiği gibi düşük sıcaklıkta sinterleme işlemi tamamlanamadığı için doğal olarak gözeneklerin varlığı göze çarpmaktadır. Seramiklerinde genel olarak eş eksenli kübik tanelerin varlığı göze çarpmasına rağmen numunelerde yer yer boyuna uzanmış tanelerin de mevcut olduğu görülmektedir. 1055-1105°C aralığında sinterlenen saf $K_4CuNb_8O_{23}$'de 1080°C'nin üzerinde boyuna uzamış tanelerin oluştuğu bildirilmişse de KNN sisteminde KCN varlığında mikroyapının nasıl değiştiği henüz tam anlamıyla anlaşılamamıştır [Hoffmann et al., 2012]. Ancak normal şartlarda 1050°C'de ergiyen KCN ile reaksiyona giren katkıların sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürmesi boyuna uzamış tanelerin oluşumuna neden olmuş olabilir. Bununla birlikte görece en küçük ortalama tane boyutlarının düşük sinterleme sıcaklıklarında oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.11: Her seramik kompozisyonun kendine özgü en düşük, optimum ve en yüksek sıcaklıktaki izotermal sinterleme şartlarındaki yüzey mikroyapıları. a-c) KNN-KCN, d-f) KNN-KCN-ZnSn, g-i) KNN-KCN-Sn, j-l) KNN-KCN-Yb, m-o) KNN-KCN-Sb.

Şekil 4.11'de orta sütunda yer alan optimum sinterleme sıcaklarında sinterlenmiş olan seramiklerde ise daha yoğun mikroyapıların oluştuğu görülmektedir (bkz. 4.11.b, e, h, k, n). Seramiklerin mikroyapıları ile izotermal sinterleme çalışmasında elde edilen yoğunluk sonuçlarının uyum teşkil ettiği görülmektedir. Seramiklerin homojen, kübik-dikdörtgen morfolojiye ve bimodal tane

boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş olanlara kıyasla sinterleme şartları optimum olduğunda ortalama tane boyutlarının arttığı ve gözenek miktarlarının oldukça azaldığı göze çarpmaktadır. Optimum sinterleme şartlarında sinterlenmiş katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerin ortalama tane boyutları sırasıyla 1.58 ±0.35 μm, 1.42 ±0.33 μm, 1.51 ±0.22 μm, 1.47 ±0.33 μm ve 1.39 ±0.32 μm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar katkıların KNN-KCN'nin ortalama tane boyutlarını üzerinde kayda değer farklar yaratmamış olduğunu göstermektedir. Diğer yandan seramiklerde bazı taneler arasında gözlemlenen boyunlar sıvı fazın varlığını işaret etmektedir.

Şekil 4.11'de en sağdaki sütunda ise izotermal sinterleme çalışmasındaki en uç sıcaklıklarda sinterlenmiş olan seramiklere ait mikroyapılar gösterilmiştir (bkz. 4.11.c, f, i, l, o). Tüm seramiklerde artan sinterleme sıcaklığıyla beraber ortalama tane boyutlarının artmış olduğu gözlemlenmektedir. Ancak yüksek sinterleme sıcaklıkları özellikle Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı ve katkısız KNN-KCN seramiklerinde aşırı tane büyümelerini tetiklemektedir. Öyle ki Yb_2O_3 katkılı, katkısız ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerinde aşırı büyümüş taneler sırasıyla yaklaşık 13 μm, 35 μm ve 50 μm'lik boyutlara erişmiştir. Stokiyometrik KNN kompozisyonunda sıvı faz oluşumunun başladığı solidüs sıcaklığına (1140-1160°C) çok yakın olan sinterleme sıcaklıklarının yapıda aşırı tane büyümelerini tetiklediği düşünülmektedir [Jaffe et al., 1971], [Leontsev and Eitel, 2010], [Zhang et al., 2011], [Malic et al., 2008]. Bunun yanında KNN'de yüksek sıcaklıklar nedeniyle alkalilerin sistemden buharlaşması da aşırı tane büyümesinin oluşmasındaki diğer bir etmendir [Zhen and Li, 2006], [Wang et al., 2008b], [Safari and Hejazi, 2012]. KNN'de sodyum iyonlarının potasyum iyonlarına göre sistemden çok daha fazla uzaklaşması nedeniyle [Li et al., 2013b] artan K/Na oranının $KNbO_3$-$NaNbO_3$ faz diyagramından da görüleceği üzere (bkz. Şekil 2.25) solidüs sıcaklığını düşürdüğü böylece sıvı faz oluşumunu kolaylaştığı bildirilmiştir [Zhen and Li, 2006]. Yüksek sıcaklıklardaki sıvı faz oluşumu ise sistemde küçük tanelerin sıvı içerisinde çözünerek daha büyük tanelerin yüzeylerine sıvı faz vasıtasıyla taşınıp çökelmesine (Ostwald olgunlaşması) neden olmakta böylece aşırı tane büyümesi tetiklemektedir [German et al., 2009]. Kabalaşan taneler nedeniyle difüzyon mesafelerinin artması numune yoğunluklarının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca Ostwald olgunlaşması nedeniyle hem büyük koordinasyon sayısına sahip gözeneklerin hem de varsa sistemdeki gözeneklerin içerisinde hapsolmuş gazların gözenekleri daha da büyütmesi nedeniyle yüksek

sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları oldukça azalmaktadır. Katkısız KNN-KCN hariç diğer bütün seramiklerde sinterleme sıcaklığının yüksek olması sonucu gözeneklerdeki sayısal ve hacimsel olarak artış göze çarpmaktadır. KNN-KCN seramiklerinde ise aşırı büyümüş tanelerin yanı sıra çok ufak olmuş taneler gözlemlenmektedir. Buna solidüs sıcaklığı üzerinde karasız bir davranış sergileyen KNN sisteminde oluşan faz ayrışmasının [Jaffe et al., 1971], [Leontsev and Eitel, 2010], [Zhang et al., 2011], ya da sıvı faz içerisinde ergimeye başlayan küçük tanelerin neden olduğu düşünülmektedir. Sinterleme sonrası özellikle KNN-KCN, KNN-KCN-Yb, KNN-KCN-Sb seramiklerinde makro olarak da gözlemlenebilen heterojen renk farklılıkları, altık potaya yapışmalar ve/veya çarpılmalar neticesinde oluşmuş deformasyonlar faz ayrışmasının oluştuğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerin kolayca kırılabilmesi aşırı büyümüş taneler ve aynı zamanda nicelik bakımından fazla olan gözenekler nedeniyle mekanik özelliklerin de kötüleşmiş olduğunu göstermektedir. Ayrıca su içerisindeki KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerin bir süre sonra su içinde çözünmeye başlaması ya da parçalanması bu seramiklerde suyu bünyesine alma (hygroscopy) eğiliminin artmış olduğunu da göstermektedir [Matsubara et al., 2005b].

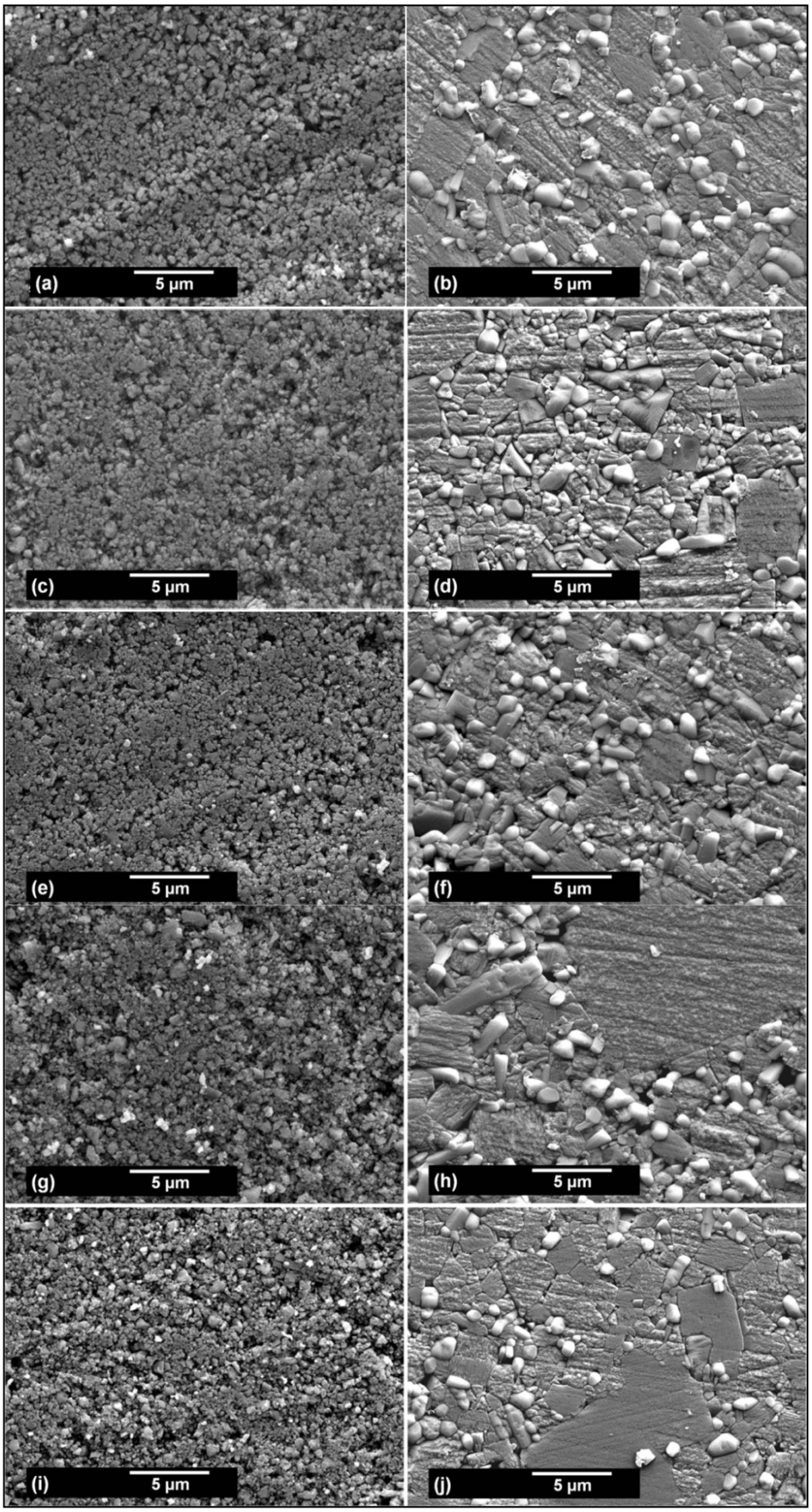
Şekil 4.11.i'deki 1140°C'de sinterlenmiş SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinde aşırı büyümüş taneler saptanmamış olmasına rağmen alkali elementlerin buharlaşması ve sıvı faz vasıtasıyla oluşmuş tane kümelerinin varlığı göze çarpmaktadır [Zhen and Li, 2007]. KNN sisteminde 1100°C'nin üzerinde klasik tane kabalaşması ve mezokritsal (mesocrystal) büyüme mekanizmalarının kombinasyonu neticesinde oluşan tane kümelerinin ise çekirdek-kabuk (core-shell) yapısına sahip kaba tanelerin oluşmasına önayak olduğu bildirilmiştir [Zhen and Li, 2007]. Ayrıca SnO_2'nin KNN sistemindeki aşırı tane büyümesini engellemesi KNN-KCN-Sn sisteminde neden aşırı tane büyümesinin gözlemlenmediğini destekler niteliktedir [Zuo et al., 2006], [Su et al., 2010b]. Burada gösterilmemiş olsa da normalde koyu renge sahip 1140°C'de sinterlenmiş KNN-KCN-Sn seramiğinin yüzeyi beyaz renkteki puanlı bir görünüme sahiptir. Bu da, yapıda bir miktar faz ayrışmasının meydana gelmiş olabileceğine işaret etmektedir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş olmasına rağmen faz ayrışması, aşırı tane büyümesinin ya da tane kabalaşmasının gerçekleşmediği tek kompozisyon Şekil 4.11.f'de mikroyapısı gösterilmiş olan ZnO+SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerdir. Bu kompozisyonda

yüksek sıcaklık nedeniyle ortalama tane boyutlarının ve gözenek sayısının artmasına bağlı olarak yoğunluğun optimum sinterleme şartlarına kıyasla bir miktar azalmış olduğu görülmektedir. Mikroyapılarda da görüleceği üzere $ZnO+SnO_2$ katkılı KNN-KCN hariç diğer tüm kompozisyonlarda yüksek sinterleme sıcaklığının tetiklemiş olduğu aşırı tane büyümesi ve/veya faz ayrışmaları nedeniyle göreli yoğunluklardaki kötüleşmeler dikkat çekmektedir. KNN-KCN-ZnSn'de aşırı tane büyümesi ve faz ayrışmasının gerçekleştiğine dair Şekil 4.11.f'deki mikroyapıda herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. KNN-KCN-ZnSn kompozisyonunda heterojen renk farklılıkları, altık potaya yapışmalar ve/veya çarpılmalar gibi makro kusurlara rastlanmamış olması faz ayrışmasının meydana gelmediğini göstermektedir. Yoğunlaşma ve doğrusal çekme davranışları açısından baktığımızda ise dinamik sinterleme çalışmalarından da görüleceği üzere (bkz. Şekil 4.6) $ZnO+SnO_2$ katkısı ile KNN-KCN kompozisyonun sinterleme sıcaklık aralığının kayda değer miktarda artmış olduğu saptanmıştı. Diğer bir deyişle KNN-KCN-ZnSn'de daha geniş bir sıcaklık aralığında yoğunlaşma davranışında dramatik değişimlerin meydana gelmemiş olması sıcaklık artışının tetikleyebileceği faz ayrışması gibi risklerin azalmış olabileceğini göstermektedir. Zira, izotermal sinterleme sonuçlarına göz attığımızda KNN-KCN-ZnSn seramiğinde yüksek sıcaklıkta bile yoğunlukta çok az bir azalmanın meydana gelmiş olduğu görülmektedir (bkz. 4.10.b). ZnO katkısının bakır kaynağı KCN ile muhtemel reaksiyonu neticesinde düşük sıcaklıklarda oluşan sıvı faz ve SnO_2 katkısının tane büyümesini kısıtlamış olmasının KNN-KCN-ZnSn'de aşırı tane büyümesi ve faz ayrışması olmaksızın yoğun bir yapının elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. CuO ile katkılanmış KNN kompozisyonuna az bir miktar ZnO eklendiğinde, ZnO ile CuO'nun reaksiyona girmesiyle sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluştuğu böylece yoğun bir yapının elde edildiği ancak ZnO miktarının artmasıyla beraber kimi tanelerin aşırı büyüdüğü [Park et al., 2010], bununla beraber KNN'ye ZnO eklendiğinde ise ortalama tane boyutlarında artışların meydana geldiği bildirilmiştir [Zuo et al., 2006]. Öte yandan CuO ile katkılanmış KNN'ye SnO_2 eklendiğinde hem sıvı faz oluşumunun iyileştiği hem de SnO_2'nin tane büyümesini etkin şekilde kısıtladığı böylece KNN'nin sinterleme davranışının önemli ölçüde iyileştiği bildirilmiştir [Su et al., 2010b]. Bütün bunlar göz önüne alındığında sıvı faz oluşumu yanı sıra tane büyümesinin engellenmiş olması sinterleme için bir itici güç yaratmış böylece KNN-KCN-ZnSn seramiğinin yoğunlaşma davranışı iyileşmiştir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerinde makroyapıda

gözlemlenen heterojen renk oluşumları yapıda az da olsa faz ayrışması meydana gelmiş olabileceğini göstermektedir. Ancak $ZnO+SnO_2$'nin birlikte var olduğu durumda hem makroyapıda hem de mikroyapıda faz ayrışmasına ait bulgulara rastlanmamış olması özellikle KNN-KCN sisteminde yüksek sıcaklık faz ayrışmasını önlenmesi/azaltılması hususunda ZnO katkısının rolünün olabileceğini düşündürmektedir. Bu konuda daha net bir şey söyleyebilmek için değişik miktarlardaki $ZnO+SnO_2$ katkısının KNN-KCN'nin faz oluşumu ve mikroyapısı üzerindeki etkinin sistematik olarak çalışması gerekmektedir.

Özetlemek gerekirse, tüm kompozisyonlarda sinterleme şartlarına bağlı mikroyapı gelişimlerinde yoğunlaşma davranışlarındaki gözlemlenen değişimler izotermal ve dinamik sinterleme sonuçları ile uyum teşkil etmektedir. KNN-KCN seramiğinin sinterlenebilirliğinin özellikle $ZnO+SnO_2$ katkısı ile önemli ölçüde gelişmiş olduğunu ortaya konmuştur.

Şekil 4.12'de preslenmiş ve bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuş yaş numunelerin mikroyapıları ile optimum şartlarda sinterlenip parlatılarak ısıl dağlama işlemi (1000°C'de yarım saat) sonrası elde edilmiş numunelerin ikincil elektron SEM mikroyapıları gösterilmiştir. Burada esasen sinterleme öncesi ve sonrası numunelerdeki mikroyapı gelişimleri görülmektedir. Bağlayıcı uzaklaştırma işleminden sonra elde edilen mikroyapılara baktığımızda kullanılan tozların gayet ince parçacık boyutuna (< 1μm) sahip olduğu gözükmektedir (bkz. Şekil 4.12.a, c, e, g, i). İleri seramiklerin en önemli toz karakteristiklerinden biri de olan 1μm'den daha küçük parçacık boyutuna sahip tozlar sinterleme için ciddi bir itici güç sağlaması nedeniyle önem arz etmektedir [Rahaman, 2003]. Optimum şartlarda sinterlenmiş olan seramiklerin oldukça yoğun mikroyapılara sahip oldukları gözlemlenmektedir (bkz. Şekil 4.12.b, d, f, h, j). Zira numunelerin mikroyapılarında taneler arasında yer alan açık ve tane içerisine hapsolmuş kapalı gözenek sayısının oldukça az olduğu görülmektedir. Seramiklerin serbest yüzeylerinden elde edilen mikroyapılarla kıyaslayınca ortalama tane boyutlarının bir miktar daha yüksek olduğu saptanmıştır. Optimum şartlarında sinterlenmiş katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerin Şekil 4.12'deki mikroyapılarından ölçülmüş ortalama tane boyutları sırasıyla 1.79 ±0.86 μm, 1.56 ±0.5 μm, 1.55 ±0.38 μm, 2.0 ±0.58 μm ve 1.78 ±0.5 μm'dir. Geçmişte yapılan bir çalışmada, 1050–1200°C arasında sinterlenmiş olan KNN-KCN seramiklerinin ısıl dağlama işlemlerinin 950–1100°C'de kırk dakika süreyle yapıldığı bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004].



Şekil 4.12: Yaş numunelerin (sol sütun) ve optimum şartlarda sinterleme sonrası ısıl olarak dağlanmış numunelerin (sağ sütun) mikroyapıları. a-b) KNN-KCN, c-d) KNN-KCN-ZnSn, e-f) KNN-KCN-Sn, g-h) KNN-KCN-Yb, i-j) KNN-KCN-Sb.

Kendi çalışmamızda bu durum göz önünde alınmış olmakla birlikte ayrıca ısıl dağlama işlemi sırasında sistemden uzaklaşan alkali miktarını minimize etmek adına bu işlem optimum sinterleme şartlarından 80 ila 120°C düşük sıcaklıkta (1000°C'de) gerçekleştirilmiştir. Tüm kompozisyonlardaki tanelerin genel olarak bimodal tane boyut dağılımına ve KNN esaslı seramiklerde karşılaşılan tipik karesel morfolojiye sahip olduğu göze çarpmaktadır. Ancak optimum şartlarda sinterlenmiş olan Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerinde (bkz. Şekil 4.12.h ve j) bazı tanelerin kabalaşmış olduğu görülmektedir. Optimum şartlarda sinterlenmiş olan KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin serbest yüzeylerinden alınan mikroyapılarda (bkz. Şekil 4.11.k ve n) aşırı büyümüş taneler gözlemlenmemiştir. 1000°C'de yapılan ısıl dağlama işlemi bazı tane sınırlarının tam olarak ortaya çıkmasını sağlayacak düzeyde olmadığından örneğin Şekil 4.12.j'deki gibi bazı taneler aşırı büyümüş gibi gözüküyor olabilir. Diğer bir ihtimal ise tanelerin ısıl dağlama işlemi nedeniyle kabalaşmış olmasıdır. Fakat tüm bunlar Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerinde optimum şartlarda bile aşırı tane büyümesi oluşumu ihtimalini değiştirmemektedir.

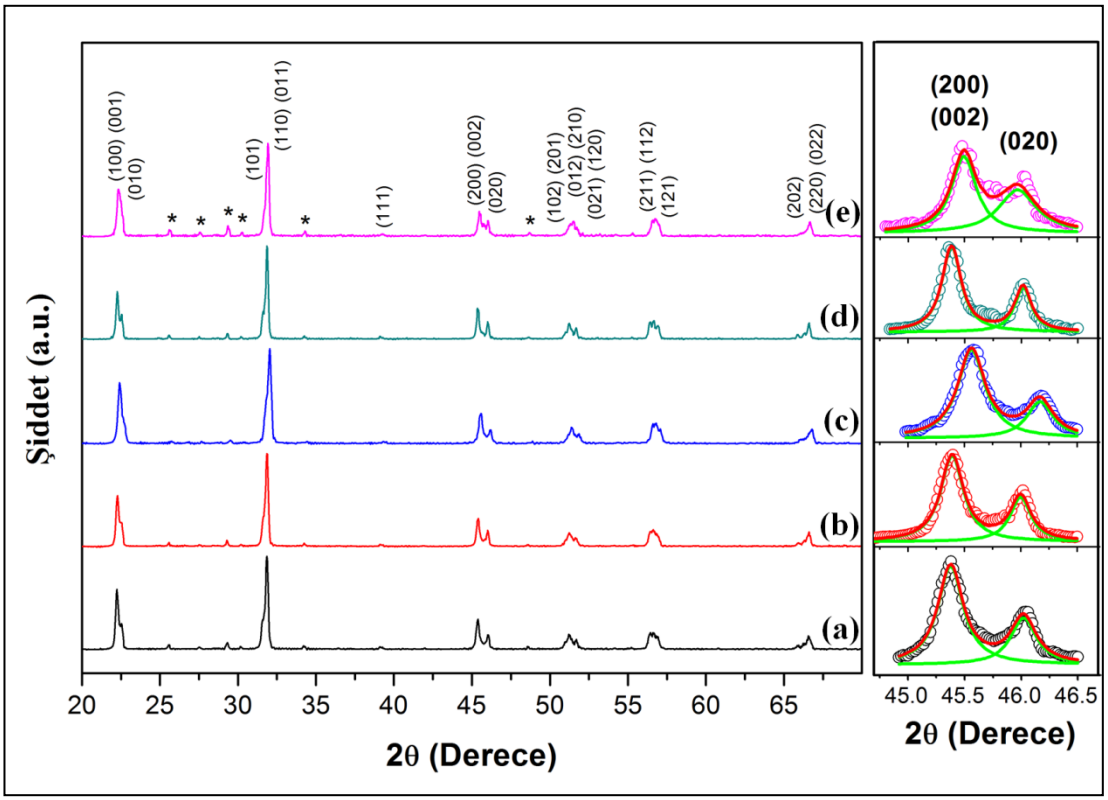
Şekil 4.11 ve 4.12'deki ikincil elektron SEM görüntülerinde sıvı faz oluşumu nedeniyle özellikle tane sınırlarında sıvı faz yapıcı ana bileşik olan KCN nedeniyle oluşan ikincil fazların varlığı ayırt edilebilir değildir. Matsubara ve ark.'nın yaptıkları öncü bir çalışmada %0.5 mol KCN ile modifiye edilmiş KNN seramiği 1090°C'den hızlı soğutulduğunda (quench) numunenin kırık yüzeyinde sıvı fazdan kaynaklanan ikincil bir fazın varlığını saptamışlardır [Matsubara et al., 2004]. %0.5mol KCN (MA_{KCN} = 1331.9 g/mol ve ρ_{teorik}=3.467 g/cm^3) [ICDD, 2011] ile modifiye edilmiş KNN ($MA_{KNN} \approx$ 172.5 g/mol ve ρ_{teorik}=4.51 g/cm^3) seramiğinde KCN hacimce yaklaşık %5'e denk gelmektedir. Bu mevzu ile ilgili akılımıza gelen ilk şey KCN'nin sıvı faz oluşturup KNN tanelerini ıslatarak tane sınırlarında çok ince bir tabaka halinde bulunuyor olması ya da sinterleme sırasında yapı içerisine nüfuz etmesi nedeniyle mikroyapılarda saptanamamış olabileceği yönündeydi.

Yapılan bir çalışmada KCN'nin KNN içerisindeki çözünebilirlik üst sınırının %0.4-0.5 mol olduğu bu yüzden KCN'nin bu kompozisyon aralığına kadar KNN matris fazı ile kısmi olarak reaksiyona girip katkı çözelti oluşturduğu bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004]. Aynı çalışmada EPMA (elektron prop mikroanaliz) yöntemi ile bakırın tüm yapı içerisinde homojen olarak var olduğu ve KNN ana matris fazı ile katı çözelti oluşturduğu da bildirilmiştir. KCN'nin %0.5 mol'den fazla olduğu

durumlarda ise reaksiyona girmemiş olan küçük miktardaki KCN sıvı faz kaynağının tane sınırlarında küçük parçacıklar (bölgecikler) halinde bulunduğu bildirilmiştir.

Şekil 4.13'de optimum şartlarda sinterlenmiş olan KNN-KCN esaslı seramiklere ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. İlginçtir ki mikroyapı çalışmalarında saptanamamış olan KCN fazına sinterlenmiş numunelerin X-ışınları kırınım desenlerinde rastlanmaktadır. *hkl* düzlemleri indekslenmiş tüm pikler ortorombik simetriye sahip perovskit KNN fazına ait iken, * ile işaretlenmiş pikler ise KCN fazına (JCPDS-no: 041-0482) aittir [ICDD, 2011]. KNN sisteminde KCN miktarı ≥ %0.4 mol olduğunda sinterlenmiş numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde KCN fazının ayırt edilebildiği bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004]. Bunun yanında Şekil 4.13'de daha detaylı gösterilmiş olan 2θ ≈ 44.5-46.5° civarındaki X-ışınları kırınım desenlerine baktığımızda, ortorombik simetriye ait (002)/(200) ve (020) karakteristik pik ayrışmaları açıkça görülmektedir. Düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş olan KNN esaslı tozların Şekil 4.4 ve 4.5'deki X-ışınları kırınım desenlerinde ayırt edilemeyen bu pik ayrışması sinterleme ile birlikte 2θ ≈ 45° civarındaki piklerin daha keskin ve dar hale gelmesi sayesinde ayırt edilebilir hale gelmiştir. Stokiyometrik KNN kompozisyonu için düşük kalsinasyon sıcaklıklarında (< 775°C) muhtemelen farklı difüzyon hızlarına sahip K^+ ve Na^+ iyonları sebebiyle kimyasal olarak tam sağlanamayan katı çözelti homojenizasyonun artan sıcaklıkla beraber sağlandığı böylece pik ayrışmalarının ayırt edilebilir hale geldiği bildirilmiş olup [Malic et al., 2005], [Acker et al., 2010], [Chen et al., 2016] benzer durumun kendi çalışmamızdaki KNN esaslı kompozisyonlar için de geçerli olduğu düşünülmektedir. Bunlar özellikle KNN esaslı tozlar için düşük kalsinasyon sıcaklıklarının seçilmiş olmasının sinterleme sırasındaki faz oluşumunu olumsuz yönde etkilememiş olduğu göstermektedir. 2θ ≈ 44.5-46.5° civarındaki detaylı gösterimdeki pikler Lorentz fonksiyonuna fit edilmiş olup R^2 değerleri KNN-KCN-Sb kompozisyonu için 0.96 iken diğerleri için minimum 0.98'dir. (002)/(200) piklerinin şiddetlerinin (020) piklerinin yaklaşık iki katı olması kristal yapının ortorombik olduğunun göstergesidir. Öte yandan 2θ ≈ 44.5-46.5° civarındaki detaylı gösterime göz attığımızda, KNN-KCN'ye yapılan bazı katkılar nedeniyle (002)/(200) ve (020) pik pozisyonların bir miktar değişmiş olduğu görülmektedir. Fit edilen piklere göz attığımızda ZnO+SnO_2 veya Yb_2O_3 katkıları ile KNN-KCN'nin 2θ ≈ 45° civarındaki pik pozisyonlarının neredeyse hiç değişmediği, Sb_2O_5 varlığında ise (020) pikinin bir miktar daha düşük 2θ değerine kaymış olduğu görülmektedir. Diğer

yandan SnO_2 katkısının varlığında ise (002)/(200) ve (020) piklerinin bir miktar daha yüksek 2θ değerlerine kaymış olduğu görülmektedir.



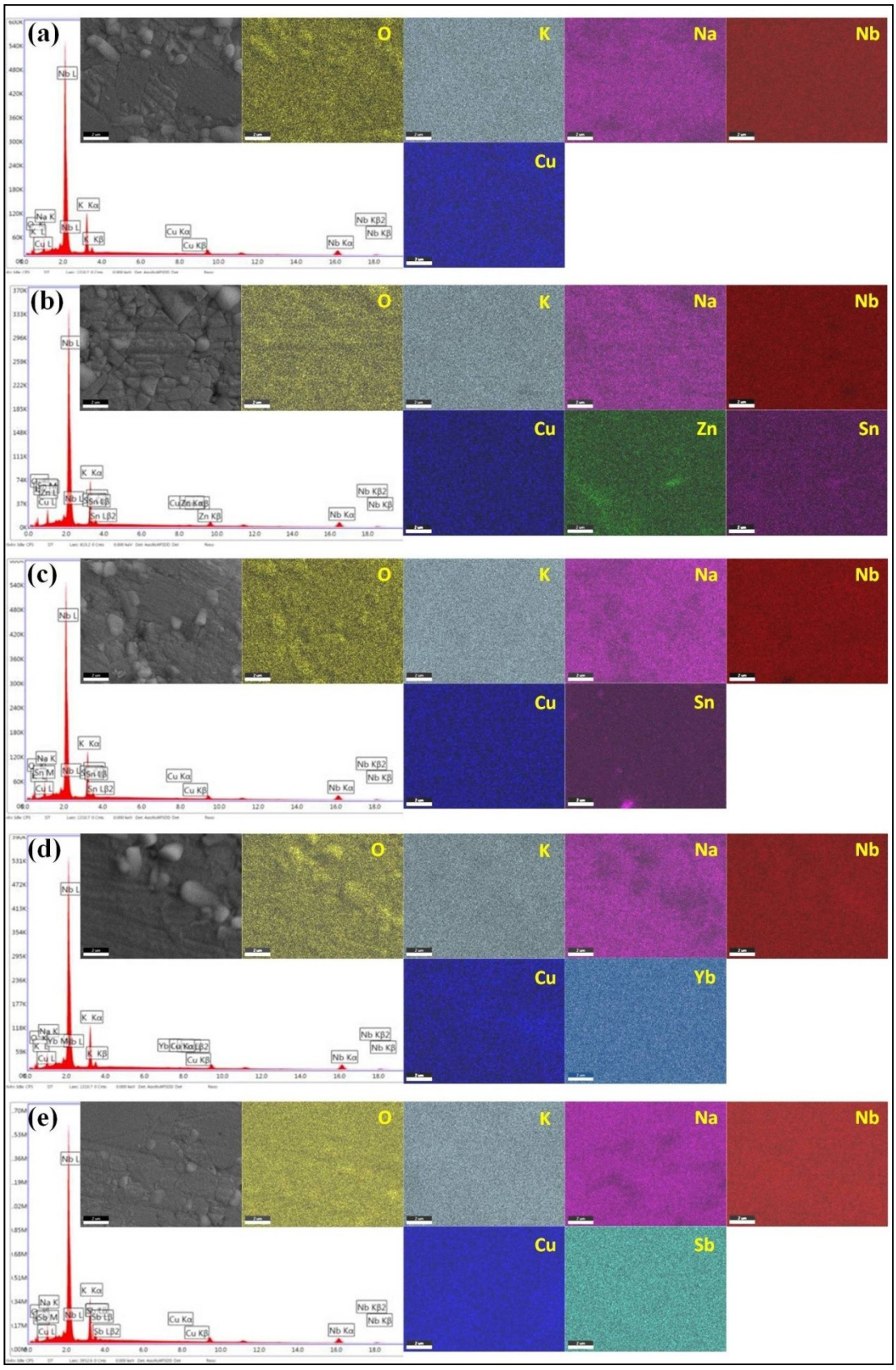
Şekil 4.13. Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin X-ışını kırınım desenleri ve 2θ ≈ 45° civarındaki (002)/(200) ve (020) pik ayrışmaları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Malzemedeki içsel gerinme, gerilme, kusurlar gibi nedenlerden dolayı X-ışınları pikleri daha düşük/yüksek 2θ değerlerlerine kayabilmektedir. Özellikle kompozisyondaki ufak değişiklikler bile KNN esaslı seramiklerin pik pozisyonlarını etkileyebilmektedir. KNN seramiğinde artan KCN oranı ile birlikte (101) ve (110)/(011) piklerinin daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı ancak KCN'nin çözünürlük limit değerinin (%0.5 mol) üzerinde pik pozisyonlarında herhangi bir değişimin olmadığı bildirilmiştir [Matsubara et al., 2004]. Diğer yandan KNN seramiğinde %1 mol ZnO ya da %1 mol SnO_2 katkılarının pik pozisyonlarında değişikliğe neden olmadığı bildirilmiştir [Zuo et al., 2006]. Yb_2O_3 katkısı ile KNN'nin 2θ ≈ 45° civarındaki piklerin ağrılıkça %0.25'e (~ %0.0011 mol) kadar daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı ağrılıkça %0.25'den daha fazla Yb_2O_3 olduğunda ise piklerin tersine (orijinal pozisyona doğru) daha düşük 2θ değerlerine kaydığı, bunun sebebinin ise Yb^{3+} iyonlarının A ya da B konumuna yerleşmesiyle ilintili

olduğu bildirilmiştir [Li et al., 2013a]. $(K,Na)(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ sisteminde artan Sb miktarı ile birlikte x=0.03'den itibaren piklerin birleşmeye başladığı ve $2\theta \approx 45°$ civarında var olan ortorombik pik ayrışmasının yerini x=0.07'den itibaren rombohedral (ya da kübik) bir yapıya bıraktığı bildirilmiştir [Chan et al., 2011]. Katkısız KNN-KCN ile kıyaslandığında Sb_2O_5 katkılı seramiğin X-ışını kırınım desenlerinde sadece $2\theta \approx 45°$ civarındaki (002)/(200) ve (020) piklerin değil $2\theta \approx 52°$, $2\theta \approx 57°$ ve $2\theta \approx 66°$ civarındaki pik ayrışmalarının yapıdaki Sb dolayısıyla ayırt edilebilirliğinin azalmış olduğu görülmektedir. Perovskit yapının A-konumunda yer alan 12 koordinasyon sayısına sahip iyonların efektif iyonik yarıçapları r_{K^+}=164 pm, r_{Na^+}=139 pm, B-konumda yerleşen iyonların ise $r_{Nb^{5+}}$=64 pm, $r_{Cu^{2+}}$=73 pm, $r_{Zn^{2+}}$=74 pm, $r_{Sn^{4+}}$=69 pm, $r_{Yb^{3+}}$=86.8 pm ve $r_{Sb^{5+}}$=60 pm'dir [Shannon, 1976]. İyonik yarı çaplar açısından baktığımızda bu çalışmada KNN'ye yapılan katkıların hepsinin büyük ihtimalle B-konumuna yerleştiği düşünülmektedir. Perovskit yapıya sahip KNN'nin B-konumundaki Nb^{5+} iyonlarının iyonik yarı çapları ile kıyaslandığında katkı elementlerinin iyonik çaplarının daha büyük ya da küçük olmasının pik kaymalarını ne şekilde etkilediği hakkında net bir yorum yapmak güçtür. Dahası yapıya eklenen katkılar nedeniyle B-konumumda Nb hariç 2-3 iyonun daha bulunuyor olması ve bunların birbiriyle etkileşimleri neticesinde oluşan kusurların sistemde içsel gerinme yaratıp yaratmadığı net değildir. Bu konu hakkında detaylı sistematik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Piklerdeki küçük kaymalar göz ardı edildiğinde optimum şartlarda sinterlenmiş olan tüm KNN-KCN seramiklerinde beklenildiği gibi oda sıcaklığında ortorombik simetrinin hakim olduğu aşikardır.

Şekil 4.14'de optimum sinterleme şartlarında üretilmiş ve ısıl olarak dağlanmış KNN-KCN esaslı seramik numunelerinden SEM-EDX mapping (analitik haritalama) yöntemi ile belirlenmiş olan elementel analizleri gösterilmiştir. KNN-KCN sistemindeki ana elementler olan K, Na, Nb, O, Cu'nun yanı sıra kompozisyona bağlı olarak katkı olarak eklenen Zn, Sn, Yb veya Sb elementlerinin varlığını EDX spektrumu ve elementel haritalarda açıkça görülmektedir.

Elementel haritalara göz attığımızda tüm elementlerin yapı içerisinde homojen olarak dağılmış olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerdeki gözlemlenen kontrast farklarının parlatma işlemleriyle pürüzlülüğü giderilememiş olan tanelerden kaynaklandığı göze çarpmaktadır. Tablo 4.1'de optimum şartlarda sinterlenmiş olan tüm KNN-KCN esaslı seramiklerin EDX spektrumları kullanılarak belirlenmiş olan



Şekil 4.14. Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin SEM-EDX analizleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

elementel kompozisyonları gösterilmiştir. Tablo 4.1'de ayrıca perovskit ABO_3 stokiyometrisine göre normalize edilmiş değerler de parantez içerisinde gösterilmiştir. Elementel analizlere göz attığımızda atomik yüzde bakımından nominal ~%60 olması gereken oksijen element değerlerinin tüm kompozisyonlar için %40 civarında olduğu görülmektedir. Düşük atom numarasına sahip hafif elementlerin (Be, B, C, N, O, F) EDX analizlerinde bazı fiziksel sorunlardan dolayı hatalı sonuçlar elde edilebilmektedir. Daha ağır elementler ile kıyaslandığında hafif elementlerde Auger elektron oluşumunun daha baskın (diğer bir deyişle floresan veriminin düşük) olması nedeniyle çok daha az X-ışını oluşmakta ancak bunların çoğu düşük enerjiye sahip olduğundan numune yüzeyi tarafından absorbe edilmektedir.

Tablo 4.1: Optimum şartlarda sinterlenmiş KNN-KCN esaslı seramiklerin EDX spektrumları kullanılarak belirlenmiş elementel kompozisyonları.

Atomik (%)	**KNN-KCN**	**KNN-KCN -ZnSn**	**KNN-KCN -Sn**	**KNN-KCN -Yb**	**KNN-KCN -Sb**
K	12.53 (9.11)	13.3 (9.64)	12.19 (9.3)	12.38 (9.39)	13.28 (8.94)
Na	12.95 (9.42)	11.7 (8.48)	13.75 (10.49)	12.24 (9.28)	14.68 (9.88)
Nb	29.32 (21.32)	29.21 (21.16)	25.96 (19.8)	27.79 (21.07)	30.32 (20.4)
O	44.99 (60)	44.79 (60)	47.55 (60)	47.24 (60)	40.56 (60)
Cu	0.2 (0.15)	0.21 (0.15)	0.16 (0.12)	0.22 (0.17)	0.15 (0.10)
Zn	-	0.42 (0.3)	-	-	-
Sn	-	0.37 (0.27)	0.39 (0.3)	-	-
Yb	-	-	-	0.13 (0.10)	-
Sb	-	-	-	-	1.02 (0.69)
K/Na	0.97	1.14	0.89	1.01	0.91
(K+Na)/Nb	0.87	0.86	1.03	0.89	0.92

Dahası EDX spektrumunda hafif elementlerin K pikleri ile ağır elementlerin L, M, N pikleri üst üste binebildiği için hatalı sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Bunlar göz önüne alındığında oksijenlerin tüm kompozisyonlar için %60 olduğu kabul edilerek ABO_3 stokiyometrisine göre eldeki elementel değerlerin normalizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Benzer hesaplama yaklaşımlarının KNN ile ilgili geçmişteki bazı çalışmalarda da yapılmış olduğu görülmektedir [Bencan et al., 2009] [Benčan et al., 2011]. ABO_3 stokiyometrisine göre A ve B konumu nominal kompozisyonlarının her birinin %20 olması gerekmektedir. Ancak element dağılımlarına baktığımızda nominal değerlerden bir miktar sapmaların olduğu görülmektedir. Tablo 4.1'deki normalize edilmiş yüzdelik değerlere göz attığımızda %10 olması gereken alkali elementlerinin ortalama %9.4 ±0.5, niobiyumun elementlerinin ise %20.8 ±0.6 olduğu görülmektedir. Alkali elementlerin özellikle 1000°C'nin üzerinde yapıdan buharlaşmaya meyilli olmalarından ötürü K ve Na elementlerinin nominal değerlerin altında kaldığı düşünülmektedir [Li et al., 2013b]. Niobiyum elementinin nominal değerden yüksek olması ise yapıya eklenen KCN'nin fazladan niobiyum sağlaması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Öte yandan KNN esaslı sistemlerin EDX analizlerinin değerlendirmesinde oldukça önemli olan K/Na ve (K+Na)/Nb oranlarının bu çalışmadaki tüm kompozisyonlar için sırasıyla 0.98 ±0.1 ve 0.91 ±0.1civarında olduğu görülmektedir. Stokiyometrik $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ için K/Na ve (K+Na)/Nb oranlarının bire eşit oldukları göz önüne alındığında KNN-KCN seramiklerinde kompozisyona bağlı olarak özellikle yüksek sıcaklıkların tetiklemiş olduğu alkali buharlaşması nedeniyle bu oranlarda ideal değerlerden sapmaların olduğu düşünülmektedir.

Seramiklerin teorik kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için ABO_3 perovskit yapısındaki (A+B)/O oranının 2/3 olduğu kabul edilerek tüm kompozisyonlardaki oksijenlerin elementel değerleri üçe sabitlenmek suretiyle hesaplamalar yapılmıştır. Böylece başlangıçtaki mevcut K/Na ve (K+Na)/Nb oranları da korunmuştur. Tablo 4.1'deki normalize edilen değerler baz alınıp katkı elementlerinin iyonik çaplarından dolayı B-konumuna yerleşmiş ve yapıda herhangi bir kusur meydana gelmemiş olduğu kabul edilerek oluşturulan teorik kimyasal formüller Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Oksijen elementlerinin 3 olduğu kabul edilerek yapılan hesaplamalara göre tüm kompozisyonlardaki K ve Na elementlerinin stokiyometrik değerler olan 0.5, Nb elementinin ise 1 civarında olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2: ABO_3 stokiyometrisine göre hesaplanan teorik kimyasal formüller.

Kompozisyon	**Elementler**								
	A-Konumu		**B-Konumu**						
	K	Na	Nb	Cu	Zn	Sn	Yb	Sb	O
KNN-KCN	0.456	0.471	1.066	0.007	-	-	-	-	3
KNN-KCN -ZnSn	0.482	0.424	1.058	0.008	0.015	0.014	-	-	3
KNN-KCN -Sn	0.465	0.524	0.99	0.006	-	0.015	-	-	3
KNN-KCN -Yb	0.469	0.464	1.053	0.008	-	-	0.005	-	3
KNN-KCN -Sb	0.447	0.494	1.02	0.005	-	-	-	0.034	3

Gerek kalsinasyon ve sinterleme gerekse ısıl dağlama gibi işlemler sırasında alkalilerin bir kısmının sistemden buharlaşmış olması nedeniyle K ve Na elementlerinin ideal değerden bir miktar daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Yine beklenildiği gibi KCN'nin sağladığı fazladan niobiyum elementleri nedeniyle Nb değerlerin de genel olarak ideal değerden bir miktar fazla olduğu görülmektedir. Diğer yandan Cu, Zn, Sn, Yb ve Sb katkı elementlerinin genel olarak nominal değerlerden farklı oldukları görülmektedir. Zira KNN-KCN seramiklerindeki ana elementler olan K, Na, Nb'ye kıyasla hem EDX analizlerindeki hata yüzdelerinin yüksek olması hem de yapı içerisinde mol yüzdeleri bakımından çok daha az olmaları sebebiyle Cu, Zn, Sn, Yb ve Sb katkı elementlerinden güvenilir EDX sonuçları elde etmek çok daha zordur. Kompleks bileşimsel karaktere sahip olan KNN esaslı seramiklerde daha güvenilir elementel analizlerin yapılabilmesi için EDX yapılacak cihazın kalibrasyonlarının tek kristal $KNbO_3$ ve/veya $NaNbO_3$ gibi standart malzemelerin kullanılarak yapılması ya da ICP, SEM-WDX, TEM-EDX gibi karakterizasyon tekniklerinin kullanılması önerilmektedir [Jenko et al., 2005], [Bencan et al., 2009], [Benčan et al., 2011]

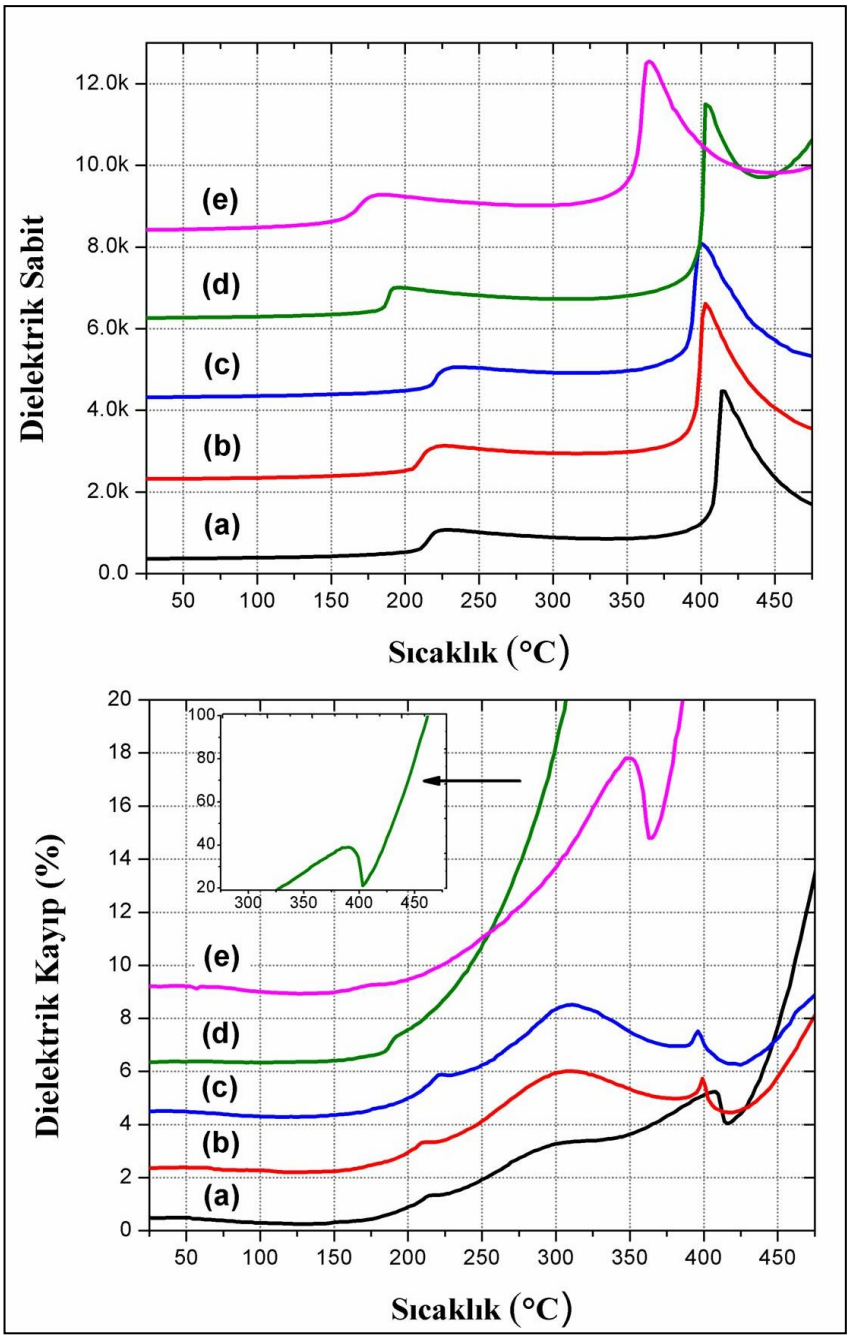
KNN-KCN esaslı seramiklere K/Na ve (K+Na)/Nb açısından baktığımızda bu oranlarının 1 civarında olmaları düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş olan KNN esaslı tozların kullanılmasının ve/veya yapıya eklenen katkıların KNN-KCN sisteminin sinterleme sonrası faz oluşumu ve mikroyapı gelişimi üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı görülmektedir. Bununla birlikte tüm elementlerinin yapı içerisinde

homojen bir dağılım sergiliyor ve istenmeyen ikincil fazların oluşmamış olması yapının faz bakımından uygun olduğu ayrıca genel olarak 1.5-2 μm boyutundaki tipik karesel morfolojiye sahip taneler ile bimodal tane boyut dağılımının gözlemlenmesi ve gözenek sayısının oldukça az olması da KNN-KCN esaslı seramiklerde yoğun mikroyapıların elde edildiğini göstermektedir. KNN seramiklerinin saf halde yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç nedeniyle tekrar üretilebilirliğinin düşük olduğu düşünülürse KNN-KCN esaslı seramiklerde yoğun ve faz bakımından uygun yapının elde edilmiş olması çok önemli bir sonuçtur.

4.6. KNN-KCN Esaslı Seramiklerinin Elektriksel Karakterizasyonları

4.6.1. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Dielektrik Davranışları

Ferroelektrik seramiklerin sahip oldukları dielektrik parametrelerin sıcaklığa bağlı davranışılarının belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Zira dielektrik özelliklerin tayini konusunda en çok başvurulan paramatrelerden olan dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinde sıcaklık değişimlerine bağlı olarak çarpıcı değişiklikler meydana gelmektedir. Şekil 4.15'de optimum şartlarda sinterlenmiş ve kutuplanmış KNN-KCN esaslı seramiklerin 25 ila 470°C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak 100 kHz'deki dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin nasıl değiştikleri gösterilmiştir. Şekil 4.15'deki dielektrik sabit değerleri biner birim, dielektrik kayıp değerleri ise ikişer birim yukarı yönde kaydırılmak suretiyle oluşturulmuştur. 100 kHz frekans ve 1 V_{p-p} potansiyel fark için oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabit değerleri katkısız KNN-KCN ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3, Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 360, 317, 319, 261 ve 416'dir. Oda sıcaklığı ile 150-200°C arasında sıcaklığın artışına bağlı olarak dielektrik sabitlerde çarpıcı değişikliklerin oluşmadığı görülmektedir. Ancak 150-200°C'nin üzerinde tüm seramiklerde sıcaklık artışının tetiklemiş olduğu polimorfik faz (kristal simetri) değişimi nedeniyle iki tane dielektrik anomalinin meydana geldiği açıkça görülmektedir. Bu dielektrik anomalilerden daha düşük sıcaklıklardaki ortorombik-tetragonal faz geçişi daha yüksek sıcaklıklardaki ise tetragonal-kübik faz geçişi nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.15: Optimum şartlarda sinterlenmiş seramiklerin dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Stokiyometrik KNN'nin yanı sıra KNN-KCN seramiklerinde benzer dönüşümlerin meydana geldiği bildirilmiştir [Li et al., 2013b], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2010a], [Chen et al., 2015]. KNN esaslı seramiklerde sıcaklığın artmasıyla birlikte yapı düşük simetrili faz(lar)dan yüksek simetrili faz(lar)a dönüşmektedir. KNN'deki sıcaklığa bağlı faz dönüşüm silsilesi rombohedral → ortorombik → tetragonal → kübik şeklinde olup $BaTiO_3$ seramiklerindeki dönüşüm

silsilesi ile benzerlik teşkil etmektedir [Xu, 1991], [Li et al., 2013b], [Wu et al., 2015]. Stokiyometrik KNN için rombohedral faz çok düşük sıcaklıklarda (cryogenic) stabil iken ortorombik faz ~220°C, tetrafonal faz ise ~420°C'ye kadar stabildir [Li et al., 2013b]. Ferroelektrik malzemelerde sıcaklığın etkisiyle kristal yapının başka bir yapıya dönüşmesi sırasında genelde sistemin hacim, enerji ve entropisi de değişmektedir. Belirli bir kristal yapıya sahip olan birim hücre geçiş sıcaklıklarında kararsız hale geldiğinden bazı iyonlar mevcut pozisyonlarından kayarak kafeste çarpılmalara neden olur. Böylece oluşan faz dönüşümü ile sistem daha kararlı bir yapıya dönüşür. Geçişler sırasında iki fazın bir arada bulunmasından dolayı faz geçişlerinin meydana geldiği sıcaklıklarda ε_r çok hızlı bir biçimde azalmakta/artmaktadır. ε_r değerindeki ani değişim nedeniyle de genelde dielektrik spektrumda keskin dielektrik pik oluşumları gözlemlenmektedir.

Tablo 4.3'de kutuplanmış KNN-KCN esaslı seramiklerin faz geçiş sıcaklıkları ile geçişler sırasındaki maksimum dielektrik sabit değerleri gösterilmiştir. KNN-KCN'nin sahip olduğu $T_{O\rightarrow T}$ değeri ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkılarının varlığında neredeyse hiç değişmemiş olmasına rağmen Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında $T_{O\rightarrow T}$ sırasıyla ~32°C ve ~45°C azalmıştır. Literatürde KNN-KCN seramiğinin sahip olduğu $T_{O\rightarrow T}$ ve T_c değerlerinin 190-200°C ve 400-410°C [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2012] olduğu bildirilmiştir. Diğer yandan CuO (KCN formunda), ZnO ve/veya SnO_2 varlığında KNN'nin geçiş sıcaklıklarının ($T_{O\rightarrow T}$ ve T_c) çok az düştüğü veya neredeyse hiç değişmediği [Zuo et al., 2006], [Lim et al., 2010a], [Li et al., 2010], [Park et al., 2010], Yb_2O_3 varlığında katkı miktarına bağlı olarak faz geçiş sıcaklıklarının azaldığı yahut arttığı bildirilmiştir [Li et al., 2013a]. KNN sistemine yapılan antimon katkısının ise faz geçiş sıcaklıklarını düşürdüğü tebliğ edilmiştir [Chan et al., 2011], [Zuo et al., 2010]. Nb^{5+} iyonuna kıyasla daha düşük iyonik çapa sahip olan Sb^{5+} iyonunun KNN sistemine Nb^{5+} yerine eklendiğinde birim hücrenin büzülmesi nedeniyle oluşan fiziksel baskının düşük sıcaklık fazlarını stabilize etmiş olabileceği ifade edilmiştir [Chan et al., 2011]. Öte yandan KNN-KCN-Sb seramiklerinin dielektrik sabit değerlerinin genel olarak diğer seramiklerden daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Nb^{5+} iyonuna kıyasla (1.60) daha yüksek elektronegatifliğe sahip olan Sb^{5+} (2.05) iyonunun sistemin kovalent karakterini ve merkezden sapma deplasmanını (off-center displacement) arttırmasının yapıyı daha yumuşak (elektriksel olarak) hale getirdiği ifade edilmiştir [Chan et al., 2011], [Zuo et al., 2010].

Tablo 4.3: KNN-KCN seramiklerinin faz geçiş sıcaklıkları ve geçiş sıcaklıklarındaki maksimum dielektrik sabit değerleri.

Kompozisyon	$T_{O\rightarrow T}$ (°C)	T_c (°C)	Maksimum ε_r @ $T_{O\rightarrow T}$ (100 kHz)	Maksimum ε_r @ T_c (100 kHz)
KNN-KCN	228	414	1074	4470
KNN-KCN -ZnSn	227	403	1128	4620
KNN-KCN -Sn	237	400	1055	4089
KNN-KCN -Yb	196	403	1002	5500
KNN-KCN -Sb	183	365	1278	4550

Yumuşak piezoseramiklerin yüksek dielektrik sabit, dielektrik kayıp ve d_{33} gibi karakteristik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Piezoseramiklerin sahip oldukları T_c değerinin maksimum yarısına kadar güvenli şekilde çalışabileceği genel kabul edilen bir durumdur. Ancak T_c'sinden daha düşük bir sıcaklıkta (T > oda sıcaklığı) başka bir faz geçişine sahip olması sebebiyle KNN piezoseramiklerinin pratikteki üst çalışma sıcaklığı $T_{O\rightarrow T}$ ile sınırlanmıştır. Bu açıdan bakıldığında Sb_2O_5 katkısı nedeniyle KNN-KCN'nin $T_{O\rightarrow T}$'sinin düşmüş olması bu piezoseramiklerin güvenli çalışma sıcaklığı aralığının bir miktar daralmış olduğu anlamına gelmektedir. Fakat diğer yandan sisteme antimon eklendiğinde dielektrik özelliklerin artmış olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Zira KNN esaslı seramiklerde Li, Sb gibi katkılarla $T_{O\rightarrow T}$ oda sıcaklığı civarına çekilmesiyle elektriksel özelliklerin geliştirilmesi sıkça başvurulan yaklaşımlardandır [Wu et al., 2015].

Şekil 4.15'de alt kısımda ise kutuplanmış KNN-KCN esaslı seramiklerin 100 kHz'deki dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklığın artışına bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Dielektrik sabit davranışına benzer olarak sıcaklığın artmasıyla belli sıcaklıklarda iki farklı dielektrik kayıp anomalisinin gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak kristal yapının değişmesiyle beraber sistemin polarizasyonu da değiştiğinden bu kritik sıcaklıklar oldukça önem arz etmektedir. Zira oda sıcaklığından yaklaşık $T_{O\rightarrow T}$'e kadar KNN-KCN'nin sahip olduğu ortorombik kristal yapı <110> yönünde 12 muhtemel polarizasyon yönüne sahip iken $T_{O\rightarrow T}$'nin üzerinde hakim olan tetragonal kristal yapı <100> yönünde 6 muhtemel polarizasyon

yönüne sahiptir. Öte yandan T_c civarında birim hücrenin tetragonal yapıdan yüksek simetriye sahip (diğer bir deyişle simetri merkezi olmayan) kübik yapıya dönüşmesiyle mevcut kalıcı polarizasyon yok olmaktadır.

Faz geçiş sıcaklıkları civarında polarizasyonun kısmen yok olduğu bu kritik sıcaklıklar depolarizasyon sıcaklığı (T_d) olarak anılmaktadır [Anton et al., 2011]. Piezoelektrik malzemelerin sahip olduğu T_d özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli bir başarım ölçütüdür. Oda sıcaklığında ve 100 kHz frekansta ölçülen dielektrik kayıp değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla %0.47, %0.36, %0.51, %1.38 ve %1.22'dir. Sıcaklık artışıyla beraber tüm kompozisyonların dielektrik kayıplarında da çarpıcı değişikliklerin olduğu görülmektedir. Birinci dielektrik kayıp anomalisi katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 216, 211, 220, 191 ve 177°C'de, daha keskin olan ikinci dielektrik kayıp anomali ise 408, 401, 396, 390 ve 351°C'de gerçekleşmektedir. Tüm kompozisyonlarda birinci dielektrik kayıp anomalilerin $T_{O\rightarrow T}$, ikinci anomalilerin ise T_c değerlerinden biraz daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Bu seramiklerin maksimum güveli çalışma sıcaklığı esasen birinci dielektrik kayıp anomalisinin gerçekleştiği depolarizasyon sıcaklıkları ile sınırlanmıştır. Ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığına kadar genel olarak diğerlerine kıyasla daha yüksek dielektrik kayıp değerine sahip olan Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiklerinin muhtemelen daha yumuşak bir elektriksel karaktere sahip olduğu düşünülmektedir. En düşük depolarizasyon sıcaklığının (177°C) gözlemlendiği KNN-KCN-Sb seramiklerinin yaklaşık 200°C'ye kadar dielektrik kayıp değerinin neredeyse hiç değişmemiş olduğu görülmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda seramiklerin dielektrik kayıplarının hızla artarak çok yüksek değerlere ulaşması iyonik iletkenlikten kaynaklanan uzay yük polarizasyonu ilgilidir.

Normal ferroelektrik malzemelerin dielektrik sabitleri sahip oldukları Curie sıcaklıklarının ($T > T_c$) üzerinde Curie-Weiss kuralına uyarlar. Ancak daha geniş dielektrik spektruma sahip olan relaksör ferroelektrikler kuadratik denklemle ifade edilebilmektedirler. Uchino ve Nomura ferroelektrik faz geçişlerinin yayılımı (dispersion) ve yayınımını (diffuseness) karakterize etmek için klasik Curie-Weiss kanunu modifiye dererek Eşitlik 4.1'deki emprik denklemi ortaya çıkarmıştır [Uchino and Nomura, 1982].

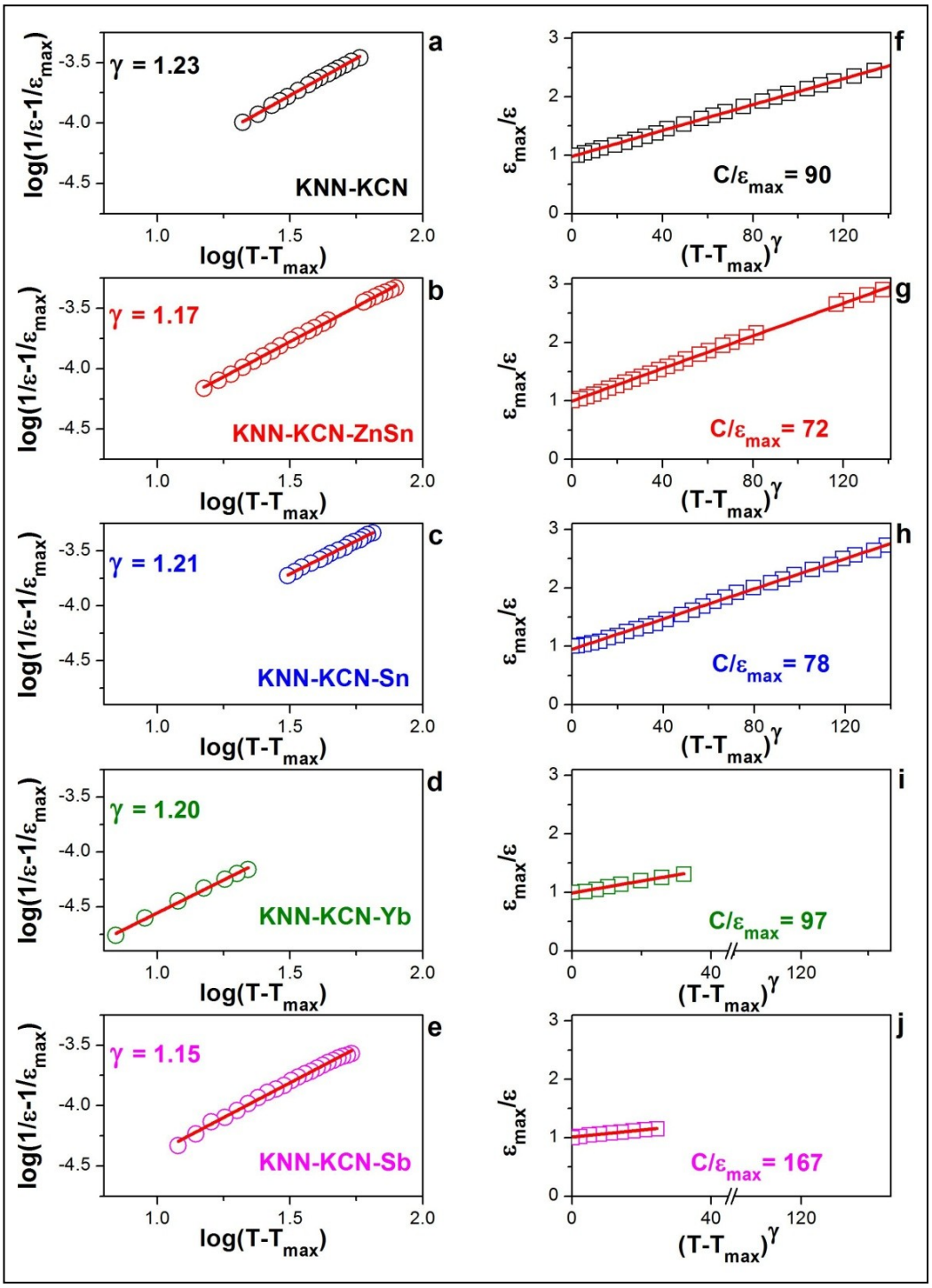
$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^{\gamma}}{C} \quad (4.1)$$

ε_{max}: Maksimum dielektrik sabit, T_{max}: Maksimum dielektrik sabitin elde edildiği sıcaklık ($T > T_{max}$), γ: Yayınma sabiti (diffuseness coefficient), C: Curie-Weiss sabiti. Normal ferroelektrik için γ=1 olup klasik Curie-Weiss eşitliğine uyarken, ideal relaksör için γ=2 olup ikinci derece eşitliğe uymaktadır. Ne normal ne de relaksör ferroelektrik olmayan ara tip malzemelerin faz geçişleri için ise γ 1 ila 2 arasında değişmektedir.

Şekil 4.16'de KNN-KCN esaslı tüm kompozisyonlar için modifiye edilmiş Curie-Weiss denkleminin logaritması alınarak oluşturulmuş log $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{max})$-log$(T - T_{max})$ grafikleri ile bu grafiklerin eğimlerinden elde edilen γ değerleri kullanılarak elde edilmiş $\varepsilon_{max}/\varepsilon - (T - T_{max})^{\gamma}$ grafikleri gösterilmiştir. İçi boş dairesel ve karesel semboller denysel verileri, düz çizgiler ise korelasyon sabitleri R^2=0.999 olan doğrusal fitleri ifade etmektedir.

Tüm kompozisyonlar için γ değerlerinin yaklaşık 1.2 olması bu seramiklerin daha ziyade normal ferroelektrik davranış sergilediği ve faz geçişi yayınımının KNN-KCN'ye eklenen katkılardan bağımsız olduğu anlamına gelmektedir. Normal ferroelektrik davranış sergileyen $BaTiO_3$ ve $K(Ta_{0.55}Nb_{0.45})O_3$ için γ değerlerinin sırasıyla 1.08 ve 1.17 olduğu ve bunların çok keskin faz geçişlerine sahip oldukları bildirilmiştir [Uchino and Nomura, 1982]. Şekil 4.15'deki dielektrik sabit değerlerinin sıcaklığa göre değişimlerine göz attığımızda tüm kompozisyonlardaki tetragonal-kübik, diğer bir deyişle ferroelektrik-paraelektrik, faz geçişlerinin çok keskin olduğu görülmektedir. Normal ferroelektrik malzemelere kıyasla relaksör ferroelektrik davranış sergileyen $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ve $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ malzemelerinin γ değerleri sırasıyla 1.64 ve 1.76 olup bunların faz geçişleri çok daha geniştir [Uchino and Nomura, 1982]. Çok keskin ferroelektrik-paraelektrik faz geçişine sahip ve daha ziyade normal ferroelektrik davranış sergileyen KNN esaslı bazı seramikler için hesaplanan γ değerlerinin genellikle 1.1 ila 1.3 arasında değiştiği görülmektedir [Gao et al., 2011], [Hao et al., 2009a], [Lin et al., 2007b], [Guo et al., 2004b].

Öte yandan KNN-KCN esaslı seramiklerin $\varepsilon_{max}/\varepsilon - (T - T_{max})^{\gamma}$ grafiklerdeki verilerin fit edilmesiyle elde edilen doğruların eğimlerinin tersi alınmasıyla faz geçişlerinin yayınma derecesine karşılık gelen C/ε_{max} değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Modifiye edilmiş Curie-Weiss denklemine göre oluşturulmuş a-e) log $(1/\varepsilon-1/\varepsilon_{max})$'nin $\log(T-T_{max})$'ye göre değişimi, f-j) $\varepsilon_{max}/\varepsilon$'nun $(T-T_{max})^{\gamma}$ göre değişimi.

KNN-KCN'ye yapılan katkıların çeşitine göre yayınma derecesi değişmektedir. $ZnO+SnO_2$ ya da SnO_2 katkıları ile azalan C/ε_{max} değeri KNN-KCN'nin ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinin daha keskin olduğu öte yandan Sb_2O_5 varlığında artan C/ε_{max} değeri ise bu faz geçişinin daha geniş (yayvan) olduğu

anlamına gelmektedir. Yb_2O_3 katkısı nedeniyle KNN-KCN'nin yayınma derecesinin ise bir miktar artmış olduğu görülmektedir. Tablo 4.3'teki ε_{max} değerleri göz önüne alınarak hesaplanan Curie-Weiss sabit değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 4×10^5, 3.3×10^5, 3.2×10^5, 5.3×10^5 ve 7.6×10^5 °C'dir. Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için elde edilen Curie-Weiss sabit değerinin diğerlerinkinden yaklaşık 1.5-2 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Normal ferroelektrik davranış sergileyen malzemelerin sahip oldukları dielektrik sabitleri paraelektrik faz geçişinde daha önce de bahsedildiği üzere Curie-Weiss kuralına uymaktadır. Ancak malzemeler her ne kadar Curie-Weiss kuralına uyuyor olsa da malzemenin sergilemiş olduğu davranışa göre bu kuraldan sapmalar meydana gelmekte olup bunlar Eşitlik 4.2'deki ΔT_m ile ifade edilmektedir [Guo et al., 2004b], [Hao et al., 2009a].

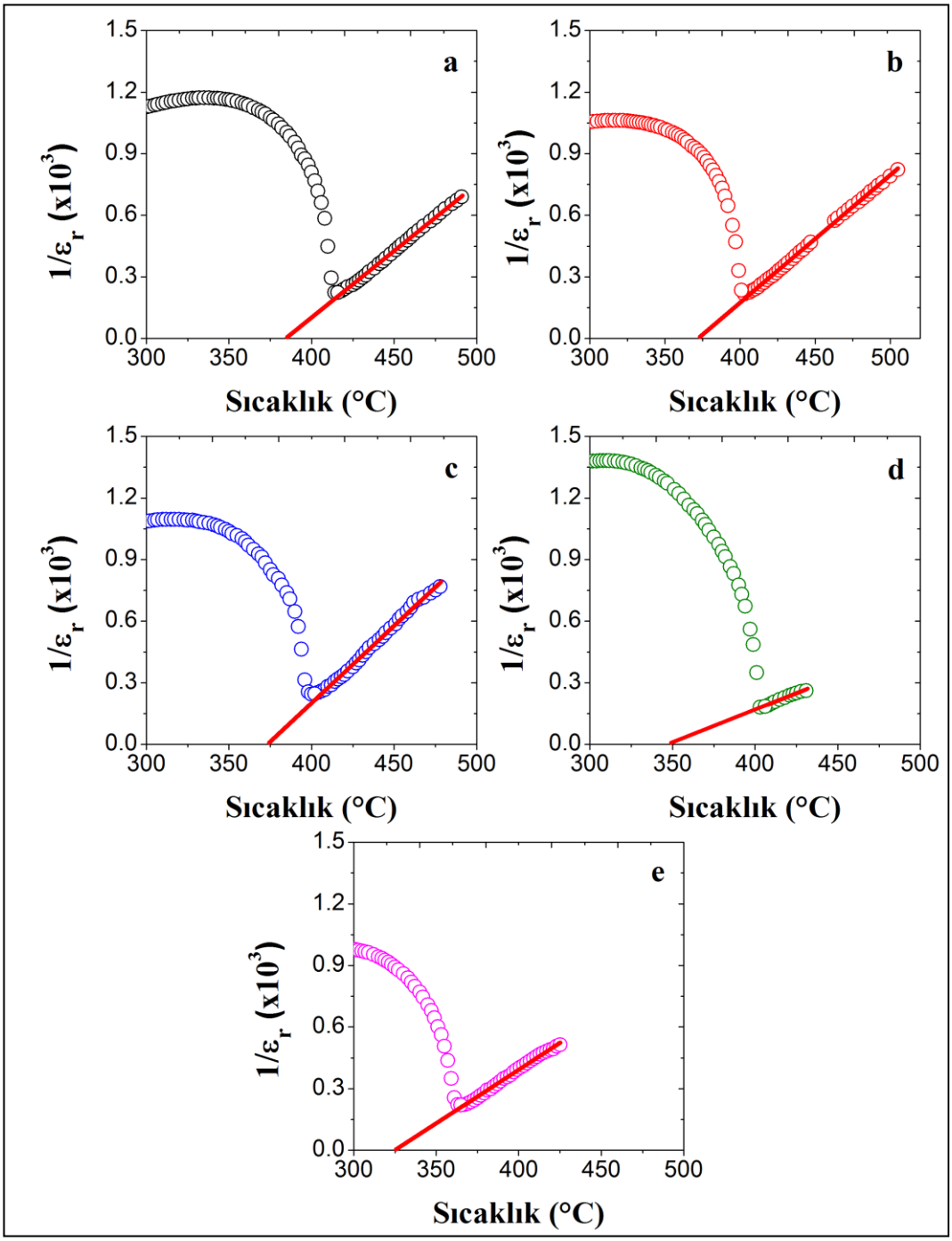
$$\Delta T_m = T_{cw} - T_{max} \tag{4.2}$$

ΔT_m: Curie-Weiss kuralından sapma miktarı. T_{max}: Maksimum dielektrik sabitin elde edildiği sıcaklık. T_{cw}: Dielektrik sabitin Curie-Weiss kuralına uymaya başladığı sıcaklık ($T_{cw} > T_{max}$).

Şekil 4.17'de KNN-KCN esaslı seramiklerde ferroelektrik-paralelektrik faz geçişlerinin meydana geldiği sıcaklıklar civarında 100 kHz'deki $1/\varepsilon_r$ değerlerinin sıcaklık artışına göre değişimleri gösterilmiştir. İçi boş dairesel semboller deneysel verileri, düz çizgiler ise korelasyon sabitleri R^2=0.999 olan doğrusal fitleri ifade etmektedir. $1/\varepsilon_r$ eğrilerine göz attığımızda T_c civarlarındaki ferroelektrik-paraelektrik faz geçişlerinin keskin oldukları çok daha net görülebilmektedir. Seramiklerin sahip oldukları T_m değerleri esasen T_c değerlerine karşılık gelmektedir. Diğer yandan ilgili grafiklerdeki deneysel verilerin yanı sıra doğrusal fitler kullanılarak malzemelerin sahip oldukları T_{cw} değerleri saptanmaktadır. Ayrıca doğrusal fitlerin sıcaklık eksenini (x-eksenini) kestiği sıcaklık değerleri ise Curie-Weiss sıcaklığına (T_θ) karşılık gelmektedir.

KNN-KCN esaslı seramiklerine ait $1/\varepsilon_r$-sıcaklık (dielektrik sabitin tersinin sıcaklığa göre değişimi) grafikleri kullanılarak belirlemiş olan T_{cw}, T_m, ΔT_m ve T_θ değerleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir. KNN-KCN esaslı seramiklerin ΔT_m değerlerinin çok düşük olması ferroelektrik-paraelektrik faz geçişlerinin neredeyse seramiklerin

sahip oldukları T_c'den itibaren Curie-Weiss kuralına uymaya başladıklarını göstermektedir. KNN esaslı seramiklerde relaksör davranış baskın hale geldikçe ΔT_m değerinin arttığı, T_θ değerinin ise daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir [Guo et al., 2004b], [Hao et al., 2009a]. Düşük ΔT_m değerleri KNN-KCN esaslı seramiklerin relaksör davranış sergilemediklerini göstermektedir.



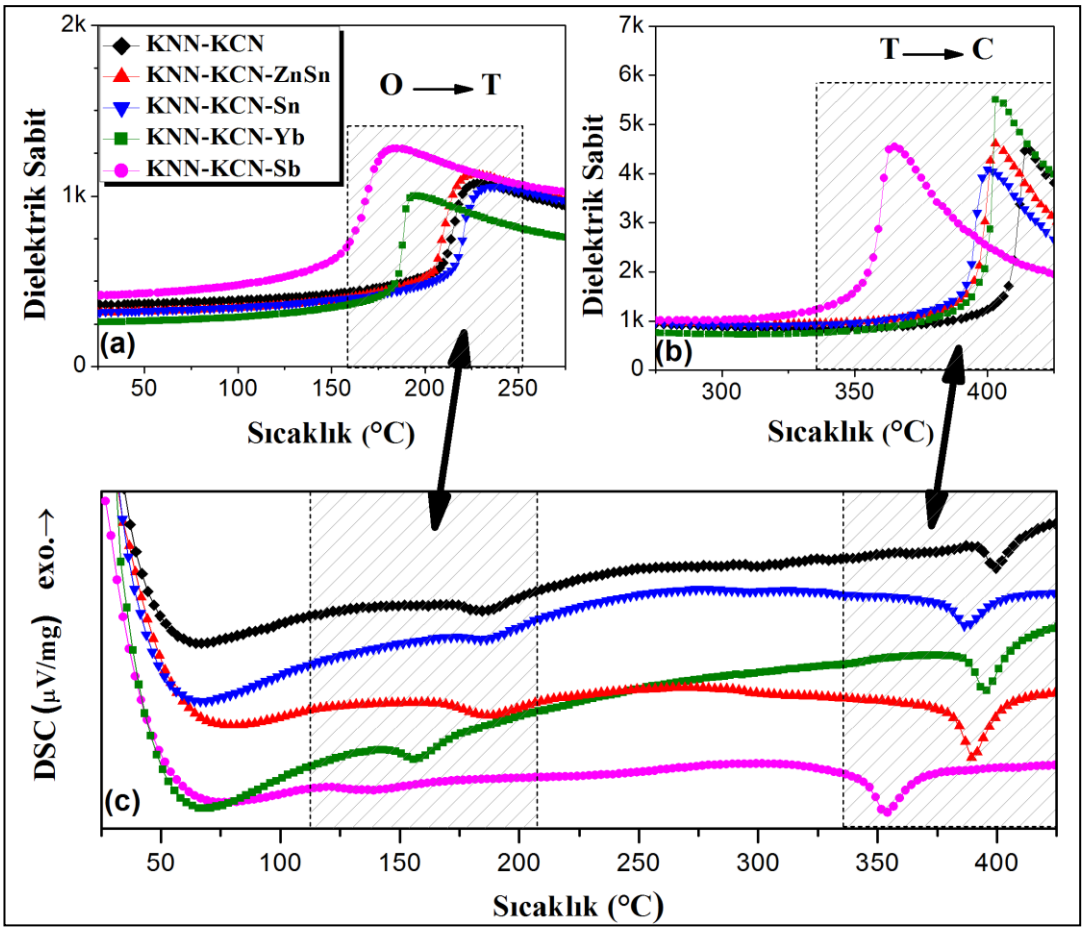
Şekil 4.17: Ferroelektrik-paraelektrik faz geçişi civarındaki dielektrik sabitin tersinin sıcaklığa göre değişimi. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Tablo 4.4: KNN-KCN seramiklerinin T_{cw}, T_m, ΔT_m ve T_θ değerleri.

Kompozisyon	**T_{cw} (°C)**	**T_m (°C)**	**ΔT_m (°C)**	**T_θ (°C)**
KNN-KCN	418	414	4	385
KNN-KCN-ZnSn	404	403	1	371
KNN-KCN-Sn	400	400	2	373
KNN-KCN-Yb	406	403	3	348
KNN-KCN-Sb	367	365	2	326

Piezoseramiklerin sıcaklığa bağlı faz geçişleri DSC analizi kullanılarak da tayin edilebilmektedir [Fisher et al., 2010], [Fisher et al., 2009], [Malič et al., 2011]. Şekil 4.18'de dielektrik sabitin sıcaklığa bağlı değişimi ve DSC analizi ile belirlenmiş faz geçişleri karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.18.a ve b'de tüm seramiklerin sahip oldukları $T_{O\rightarrow T}$ ve T_c civarlarındaki ortorombik-tetragonal ve tetragonal-kübik faz geçişleri nedeniyle dielektrik sabit değerlerinde meydana gelen keskin dielektrik anomaliler net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.18.c'de ise sinterleme sonrası toz haline getirildikten sonra 25 ila 450°C arasında 10°C/dk ısıtma hızı ve normal atmosfer şartlarında ısıtılan numunelere ait DSC analizleri gösterilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 185, 182, 185, 157 ve 139°C'de meydana gelen endotermik pikler ortorombik-tetragonal faz geçişi ile ilintili iken, yine sırasıyla 400, 388, 389, 385 ve 354°C'de meydana gelen endotermik pikler ise KNN'deki tetragonal-kübik faz geçişleri ile ilintilidir [Li et al., 2013b]. Tablo 4.3'de verilmiş olan $T_{O\rightarrow T}$ ve T_c 'ye kıyasla DSC ile belirlenen faz geçiş sıcaklıklarının bir miktar daha düşük oldukları görülmektedir. Diğer taraftan DSC ile belirlenmiş olan faz geçiş sıcaklıklarının T_d değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Havada veya oksijen atmosferinde sinterlenmiş olan stokiyometrik KNN seramiklerinin DSC ile belirlenen $T_{O\rightarrow T}$ ve $T_{T\rightarrow C}$ faz geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 187-200°C ve 409-414°C arasında değiştiği bildirilmiştir [Fisher et al., 2010], [Fisher et al., 2009], [Malič et al., 2011].

Tüm seramiklerin dielektrik ölçümlerdeki ve DSC analizlerindeki faz geçişlerine göz attığımızda tetragonal-kübik faz geçişlerinin ortorombik-tetragonal faz geçişlerine göre biraz daha keskin olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 4.18: KNN-KCN esaslı seramiklerdeki sıcaklığa bağlı faz geçişleri ve DSC analizleri. a) Ortorombik-Tetragonal faz geçişi, b) Tetragonal-Kübik faz geçişi, c) DSC analizi ile belirlenmiş faz geçişleri.

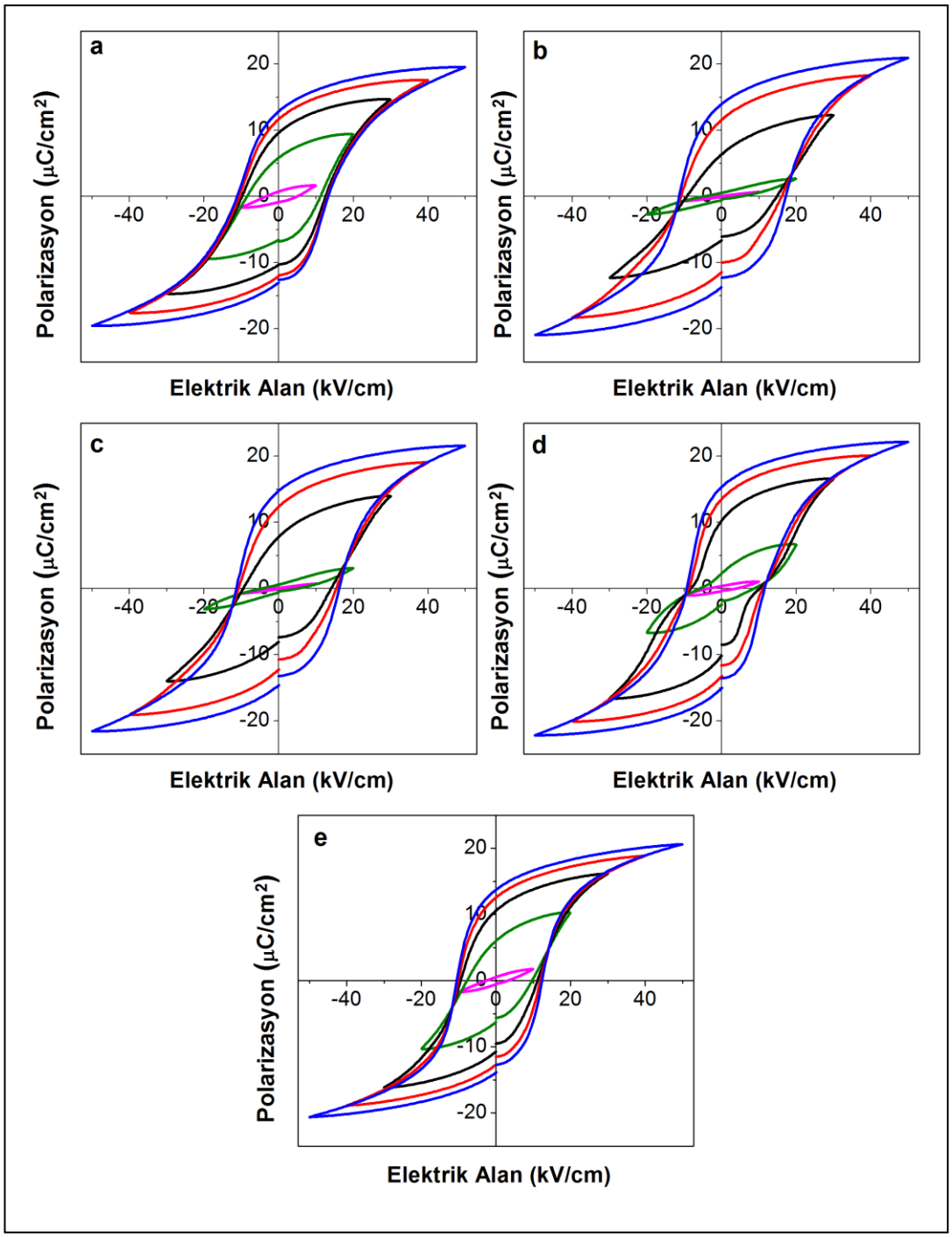
Şekil 4.18.c'deki DSC sonuçlarının çok yüksek çözünürlükte verilememiş olmasından ötürü özellikle ortorombik-tetragonal geçiş çok daha yayvan ve basık gözükmektedir. Ancak dielektrik ölçümlere göz attığımızda (bkz. Şekil 4.18.a ve b) KNN-KCN esaslı seramiklerdeki her iki geçişin de birinci derece davranış sergilediği açıktır. Zaten KNN seramiklerdeki DSC ile belirlenen her iki faz geçişinin de birinci derece geçişler olduğu geçmişte yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir [Fisher et al., 2010], [Fisher et al., 2009], [Malič et al., 2011], [Malic et al., 2005].

4.6.2. Unipolar ve Bipolar Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) ve Gerinme-Elektrik Alan (S-E) Histerisiz Döngüleri

Ferroelektrik davranış kristal yapıları gereği simetri merkezi olmadığı için kalıcı polarizasyona sahip piezoelektrik malzemelerin bir kısmında gözlemlenen bir özelliktir. Ferroelektrik malzemelerin sahip oldukları kalıcı polarizasyonlar

uygulanan elektrik alan ile çevrilebilir olmakla birlikte polarizasyon (ya da gerinme) ile elektrik alan arasında doğrusal olmayan histeritik bir ilişki söz konusudur. Malzemelerin sergiledikleri ferroelektrik davranışları karakterize etmek için P-E ve S-E histerisiz döngülerinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Üretilen seramiklerin yüzeyleri işlenip gümüş esaslı iletken elektrot ile kaplandıktan sonra ilk önce bipolar P-E ve S-E histerisiz döngüleri belirlenmektedir. KNN-KCN esaslı seramiklerin histerisiz döngülerini belirlemek için 2 ila 4 Hz arası frekansa sahip üçgen şekilli dalga formları kullanılarak malzemelerin elektrotlu yüzeylerine 10 kV/cm'lik adımlarla maksimum 50 kV/cm elektrik alan uygulanmıştır.

Şekil 4.19'da optimum şartlarda sinterlenmiş olan KNN-KCN esaslı seramiklere ait bipolar P-E histerisiz döngüleri gösterilmiştir. Düşük elektrik alanlar (10 kV/cm) altında numunelerin histerisiz döngülerinin oldukça dar ve basık oldukları ancak uygulanan elektrik alan arttıkça P-E histerisiz döngülerinin şekillerinin de değiştiği ve nihayetinde 50 kV/cm civarında tüm seramiklerde döngülerin neredeyse doyuma ulaştığı görülmektedir. Artan elektrik alan ile domainler uygulanan elektrik alan doğrultusunda yönlenmeye başlar ve kritik bir elektrik alan aşıldığında neredeyse tüm domainler elektrik alan doğrultusunda (simetrinin müsaade ettiği ölçüde) yönlendiği için polarizasyon doyuma ulaşır. KNN-KCN'ye yapılan katkı çeşidine göre artan elektrik alan ile birlikte histerisiz döngülerinin gelişimlerinde bazı farklıkların olduğu görülmektedir. 20 kV/cm elektrik alan altında katkısız KNN-KCN seramiğinde asimetrik bir P-E histerisiz döngüsü gözlemlenirken, $ZnO+SnO_2$, SnO_2 veya Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN seramiklerinde ortası kıstırılmış (pinching), dar ve basık P-E histerisiz döngülerine rastlanmaktadır. Düşük elektrik alanları altında gözlemlenen ortası kıstırılmış P-E histerisiz döngüsü kusur çiftlerinin yapı içerisinde tercihli yönlenmeleri ile ilintilidir [Birol et al., 2006]. Öte yandan Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramiğinin 20 kV/cm elektrik alan altındaki histerisiz döngüsünün oldukça simetrik olduğu göze çarpmaktadır. Artan elektrik alan ile birlikte döngülerin 50 kV/cm'de mükemmel olmasa da iyi şekilde doyuma ulaşmış olduğu görülmektedir. Ayrıca maksimum polarizasyonların (P_{max}) elde edildiği doyum noktalarında malzemedeki sızıntı akımın (leakage current) göstergesi olan negatif eğimlere rastlanmamıştır. KNN'deki stokiyometrik sapmalar, ikincil faz oluşumları, mikroyapısal problemler KNN seramiklerinin yüksek yoğunlukta üretilmesini zorlaştırdığı gibi uygulanan elektrik



Şekil 4.19: Bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

alanın malzemede homojen olmayan bir dağılım sergilemesine, elektriksel iletkenlik nedeniyle sızıntı akım (ya da uzay yüklerinin) oluşumuna, elektrik bozunmanın (breakdown) kolaylaşmasına kısacası KNN seramiklerin düşük piezoelektrik performans sergilemesine de neden olabilmektedir [Malič et al., 2015]. Malzemedeki elektriksel iletkenlik, dolayısıyla sızıntı akım, ne kadar yüksek ise kalıcı polarizasyon

(P_r) doyum polarizasyonundan (P_{max}) çok daha yüksek değerlere ulaşmakta böylece P-E histerisiz döngüsü de o derece yuvarlaklaşmaktadır [Zuo et al., 2006], [Wang et al., 2004]. Yüksek sızıntı akımı malzemenin elektriksel yalıtkanlık özelliğini kötüleştirdiği, polarizasyon çevirimini engellediği ve kutuplama işlemini olumsuz yönde etkilediği için malzemeyi pratik uygulamalar için elverişsiz kılmaktadır [Leontsev and Eitel, 2010], [Kizaki et al., 2006], [Malič et al., 2015]. KNN esaslı seramiklerde P-E histerisiz döngülerindeki sızıntı akım sıkça karşılaşılan bir problemdir [Dai et al., 2009], [Kakimoto et al., 2010], [Li et al., 2006], [Kizaki et al., 2006]. Bu çalışmada KNN'ye yapılan KCN, ZnO, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkısı ile P-E histerisiz döngüsündeki sızıntı akımın yok olması geçmişteki çalışmalarla uyum teşkil etmektedir [Zhang et al., 2009], [Zuo et al., 2006], [Li et al., 2010], [Li et al., 2013a], [Chan et al., 2011], [Park et al., 2010], [Su et al., 2010b], [Hu et al., 2015].

KNN-KCN esaslı seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altında sahip oldukları kalıcı polarizasyon (P_r), doyum polarizasyonu (P_{max}), pozitif eksendeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^+), negatif eksendeki zorlayıcı elektrik alan (E_c^-), ortlama zorlayıcı elektrik alan ($\overline{E_c}$) ve içsel dipolar elektrik alan (internal bias field) (E_{int}) değerleri Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: KNN-KCN seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altındaki polarizasyon, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.

Kompozisyon	$\mathbf{P_r}$ ($\mu C/cm^2$)	$\mathbf{P_{max}}$ ($\mu C/cm^2$)	$\boldsymbol{E_c^+}$ (kV/cm)	$\boldsymbol{E_c^-}$ (kV/cm)	$\boldsymbol{\overline{E_c}}$ (kV/cm)	$\mathbf{E_{int}}$ (kV/cm)
KNN-KCN	12.9	19.5	13.4	-11	12.2	1.2
KNN-KCN -ZnSn	13.9	20.9	17.3	-11.4	14.4	3
KNN-KCN -Sn	14.8	21.5	16.2	-11.3	13.8	2.5
KNN-KCN -Yb	15.2	21.1	11.4	-9.3	10.4	1
KNN-KCN -Sb	14	20.8	12.3	-10.6	11.5	0.85

KNN-KCN'ye yapılan katkılarla birlikte polarizasyon değerlerinin bir miktar artmış olduğu görülmektedir. Saf KNN'ye yapılan ZnO, SnO_2 veya Yb_2O_3 katkılarının göreli yoğunluğu arttırması [Zuo et al., 2006], [Li et al., 2013a], Sb_2O_5

katkısının ise antimonun yerine geçtiği niobiyum iyonuna kıyasla daha yüksek elektronegativiteye sahip olması [Zuo et al., 2010] sebebiyle polarizasyon değerlerinin arttırmış olduğu geçmişte yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir. Öte yandan KNN-KCN'nin sahip olduğu $|E_c^+|$ ve $|E_c^-|$ değerlerinin ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkıları ile bir miktar arttığı öte yandan Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile bir miktar azaldığı görülmektedir. Seramiklerin sahip oldukları $\overline{E_c}$ ve E_{int} hesaplamak için Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'deki formüller kullanılmıştır [Zhang et al., 2005c], [Akça and Yılmaz, 2015].

$$\overline{E_c} = {}^1/_2\,(|E_c^+| + |E_c^-|) \tag{4.3}$$

$$E_{int} = {}^1/_2\,(E_c^+ + E_c^-) \tag{4.4}$$

KNN-KCN esaslı seramiklerinin negatif ve pozitif eksendeki zorlayıcı elektrik alanlarının eşit olmamasından ötürü P-E histerisiz döngülerinin elektrik alan ekseni boyunca kaymış olduğu göze çarpmaktadır (bkz. Şekil 4.19). $|E_c^+| \neq |E_c^-|$ olmadığı için yatay olarak asimetrik bir görünüme sahip P-E histerisiz döngüler elektriksel sert karakterin önemli göstergelerinden bir tanesidir [Carl and Hardtl, 1977], [Zhang et al., 2009]. Tablo 4.5'e göz attığımızda KNN-KCN'nin sahip olduğu $\overline{E_c}$ ve E_{int} değerlerinin ZnO+SnO_2 veya SnO_2 varlığında arttığı Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında ise azaldığı görülmektedir. $\overline{E_c}$'nin artmış olması domainleri elektrik alan doğrultusunda yönlendirmek ya da mevcut kutuplanmayı sıfırlayabilmek için gereken kritik elektrik alanın daha yüksek olacağı anlamına gelmektedir. Daha yüksek polarizasyon ve/veya daha düşük zorlayıcı elektrik alan genellikle elektriksel olarak yumuşak piezoelektrik malzemelerde karşılaşılan bir durumdur [Özgül, 1998].

Perovskit yapıya sahip piezoseramiklere yapılan katkı elementinin iyonik çapı yerleşeceği konumu, yerine geçtiği iyon(lar)a kıyasla sahip olduğu değerliği ise yapı içerisinde ne tür noktasal hatalara neden olacağını belirlemektedir. Perovskit yapıdaki iyonların efektif iyonik yarıçapları r_{K^+}=164 pm, r_{Na^+}=139 pm, $r_{Nb^{5+}}$=64 pm, $r_{Cu^{2+}}$=73 pm, $r_{Zn^{2+}}$=74 pm, $r_{Sn^{4+}}$=69 pm, $r_{Yb^{3+}}$=86.8 pm ve $r_{Sb^{5+}}$=60 pm'dir [Shannon, 1976]. İyonik yarı çaplar açısından baktığımızda bu çalışmada KNN'ye yapılan katkı elementlerinin hepsi muhtemelen perovskit yapıda B-konumuna yerleşecektir. Saf KNN bakır ile modifiye edildiğinde Nb^{5+} yerine geçen Cu^{2+}

iyonları nedeniyle muhtemel ikili $(Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})'$ ve üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinin oluşacağından daha önce bahsedilmişti (bkz. Eşitlik 2.26). KNN'nin sert karakter sergilemesindeki neden bakır iyonlarının yapıya girmesi nedeniyle bozulan yük, kütle ve konum dengesinin bu kusur kompleksleri ile kompanse edilmesi ile yakından ilişkilidir. [Yang et al., 2012], [Zhang et al., 2009], [Lim et al., 2010a], [Lim et al., 2010b], [Wang et al., 2012]. $Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet}$ kusurları enerji bakımından kafes içerisinde tercihli olarak bulundukları konumda pseudo-kübik [001] yönde lokal (ya da domain içerisinde) bir anizotropik merkez yaratmaktadır. Ancak bu anizotropik merkez ile ortorombik simetriye sahip KNN'de pseudo-kübik [110] yöndeki kendiliğinden polarizasyon arasında yaklaşık 45°, 90° veya 135°'lik açılar söz konusu olabilmektedir [Lim et al., 2010a], [Zhang et al., 2009]. Üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksi ise esasen elastik dipol oluşumuna neden olmaktadırlar [Eichel et al., 2013], [Eichel et al., 2009]. Arzu edilsin ya da edilmesin tüm gerçek katılarda katkılama, safsızlıklar gibi nedenlerden ötürü kusurlar söz konusudur. Ferroelektrik malzemelerde oksijen boşluğu içeren kusur kompleksleri tercihli olarak kendiliğinden polarizasyon doğrultusunda yönlendikleri için hacim etkisi diye bilinen bir mekanizma ile yapıda içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) oluşturmakta böylece polarizasyonun çevirimini zorlaştırmaktadır. Bunun yanında kusurların (özellikle yüksek mobiliteye sahip olan oksijen boşluklarının) domain duvarlarında stresin çok olduğu alanlara difüze olmasıyla var olan E_{int} domain duvar hareketini kıstırma (clamping) veya mıhlama etkisi (pinning effect) ile zorlaştırmakta/engellemekte böylece domain konfigürasyonunu stabilize etmektedir. İçsel streslerin giderilmesi ya da elektriksel yük dengesini sağlayan bu mekanizma domain etkisi olarak bilinmektedir. Sıvı faz nedeniyle tane sınırlarında oluşan ince film tabakasının tane sınırlarında uzay yükleri oluşturması ile domain stabilizasyonu sağlanması ise tane sınırı etkisi diye bilinmekte olup bu mekanizma ile de E_{int} oluşabilmektedir [Carl and Hardtl, 1977]. Bu mekanizmalar nedeniyle oluşan içsel dipolar elektrik alanın (E_{int}) KNN-KCN esaslı ferroelektrik malzemelerde elektriksel sert karakteri tetiklemiş olabileceği geçmişteki çalışmalarda ifade edilmiştir [Lim et al., 2010a], [Zhang et al., 2009]. Domain duvar hareketi kısıtlandığı/engellendiği için sert karakterli piezoseramiklerin sahip olduğu zorlayıcı elektrik alanı artmaktadır. Sıcak pres ile üretilmiş KNN'ye kıyasla (E_c=5 kV/cm) KNN-KCN seramiğinin (E_c=11.6 kV/cm) daha yüksek zorlayıcı elektrik alana sahip olmasının yapıdaki E_{int} nedeniyle P-E histerisiz döngüsünün elektrik alan ekseninde yatay olarak kaymasıyla

ilişkili olduğu ifade edilmiştir [Lim et al., 2010a]. Tablo 4.4'deki verileri bu açıdan değerlendirdiğimizde KNN-KCN'nin sahip olduğu E_c değerinin katkılarla artmış ya da azalmış olmasının E_{int} değerlerinin artmış ya da azalmış olmasıyla yakından ilişkili olduğu görülmektedir. ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkıları ile KNN-KCN'nin sahip olduğu E_{int} değerinin yaklaşık 2-2.5 kat arttığı diğer yandan Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile yaklaşık beşte bir ila üçte bir oranında azaldığı görülmektedir. KNN-KCN'ye eklenen Zn, Sn veya Yb katkı elementlerinin B-komundaki Nb^{5+} yerine geçeceği kabul edilerek oluşacak muhtemel basitleştirilmiş Kröger-Vink notasyonları Eşitlik 4.5-4.7'de gösterilmiştir.

$$\mathrm{Zn}^{2+} \xrightarrow{Nb^{5+}} Zn'''_{Nb^{5+}} + \frac{3}{2}\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} \tag{4.5}$$

$$\mathrm{Sn}^{4+} \xrightarrow{Nb^{5+}} Sn'_{Nb^{5+}} + \frac{1}{2}\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} \tag{4.6}$$

$$\mathrm{Yb}^{3+} \xrightarrow{Nb^{5+}} Yb''_{Nb^{5+}} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} \tag{4.7}$$

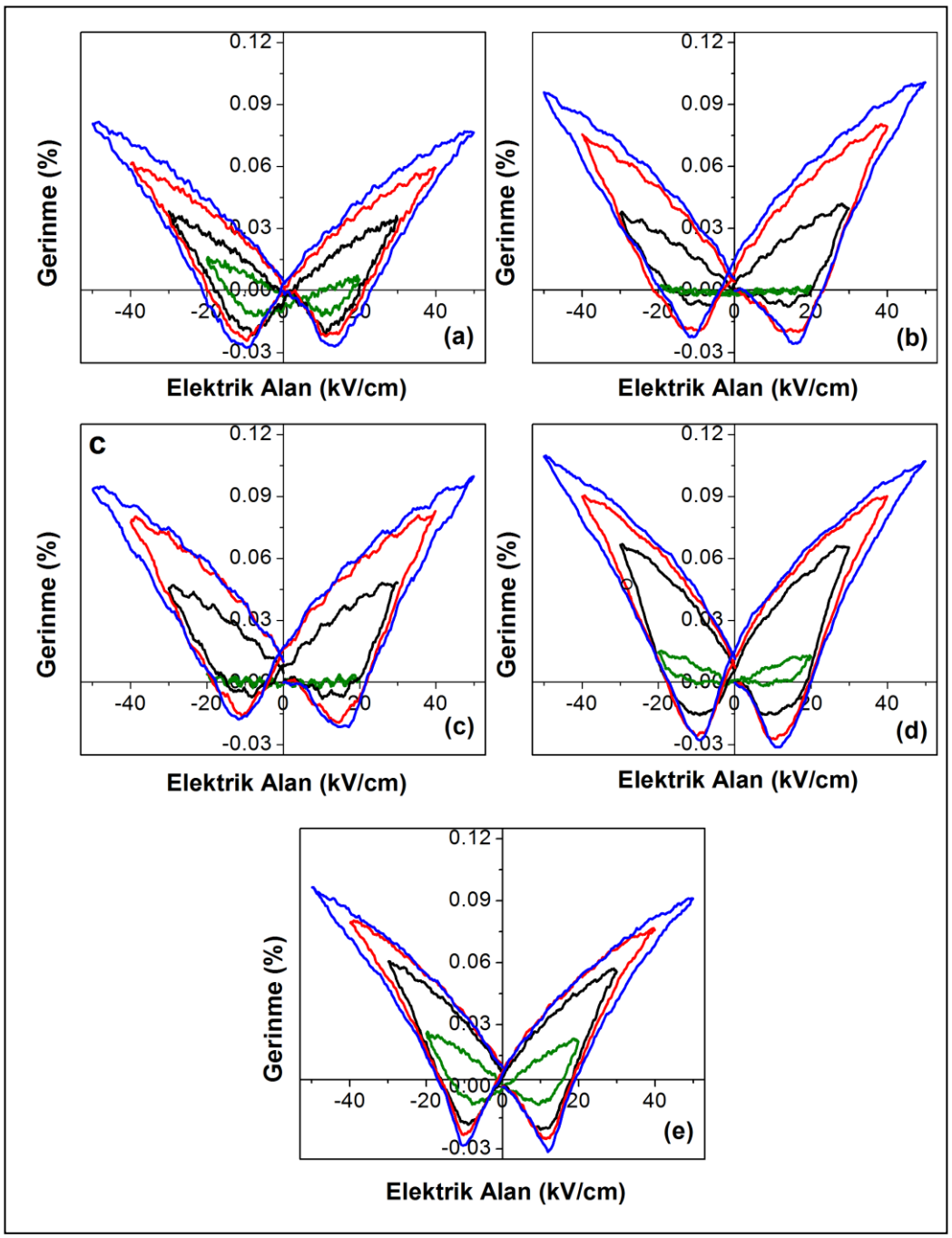
Kröger-Vink denklemlerinden görüldüğü üzere Nb^{5+}'den daha düşük değerliğe sahip olan Zn^{2+}, Sn^{4+} veya Yb^{3+} iyonları alıcı iyonlar olarak davranarak yapıda daha fazla oksijen boşluğu ($V_O^{\bullet\bullet}$) oluşmasına neden olabilir. Zn^{2+} veya Sn^{4+} iyonlarının KNN sisteminde alıcı iyon gibi davrandıkları için yapıda sert karakteri tetiklemiş olabileceği geçmişteki çalışmalarda ifade edilmiştir [Su et al., 2010b], [Seo and Yoo, 2010]. Ancak Yb^{3+} iyonunun KNN sisteminde perovskit yapının hangi konumuna yerleşeceğinin iterbiyumun KNN'deki miktarına bağlı olduğu, KNN'ye yapılan Yb_2O_3 katkısın ağırlıkça %0.25'e kadar olması durumunda Yb^{3+} iyonunun A-konumuna yerleşmiş olduğu ifade edilmiştir [Li et al., 2013a]. Bu çalışmada Yb_2O_3 miktarının ağırlıkça %0.5 olduğu göz önüne alınırsa Yb^{3+} iyonunun B-konuma yerleşmiş olduğu veya A ve B-konumu tarafından paylaşıldığı düşülmesine rağmen yapıdaki bakır kaynağı olan KCN nedeniyle iterbiyumun yerleşeceği konumun nasıl değiştiği konusunda net bir bilgi söz konusu değildir. KNN-KCN'nin sahip olduğu P_r, E_c ve E_{int} değerlerinin hepsinin birden artmış olması Yb^{3+} iyonunun A-konumuna yerleşerek KNN-KCN'de yumuşak karakteri de tetiklemiş olabileceğini akıllara getirmektedir. Diğer yandan Nb^{5+} ile aynı değerliğe sahip Sb^{5+} ise izovalent (eş değerlikli) iyon gibi davrandığından herhangi bir kusur

oluşumuna neden olmasa da Sb^{5+} daha yüksek elektronegatifliğe sahip olduğundan KNN sisteminin daha yumuşak bir karakter sergilemesine neden olduğu düşünülmektedir [Zuo et al., 2010]. Zira antimon nedeniyle KNN-KCN seramiklerinin E_c ve E_{int} değerlerinin azalmış olması sistemin daha yumuşak bir karakter kazanmış olabileceğini göstermektedir.

Ferroelektrik malzemelerde elektrik alanın tetiklediği polarizasyon çevirimi nedeniyle P-E histerisiz döngülerinin yanı sıra gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri de oluşmaktadır. Kelebek eğrisi diye bilinen S-E histerisiz döngüleri esasen birim kafesteki ters piezoelektrik etki, domain duvarlarının hareketi ve çevirimi ile yakından ilişkilidir. Kendiliğinden polarizasyon yönünde uygulanan elektrik alan ile birlikte piezoelektrik etki nedeniyle numune uzar (expand) ve uygulanan elektrik alanın şiddetine ve numunenin uzama limitine göre gerinme maksimum seviyeye ulaşır. Daha sonra kendiliğinden polarizasyon yönünde uygulanan elektrik alanın şiddeti azalmaya başladığında gerinme değeri de azalmaya başlar ve elektrik alan sıfır olduğunda gerinme de sıfır olur. Uygulanan elektrik alanın yönü değişip kendiliğinden polarizasyona anti-paralel olarak (negatif elektrik alan) arttığında numune kısalmaya (contract) başlar. Elektrik alan depolarizasyonu gerçekleştirecek kadar büyük olduğunda ($\approx E_c$) ise polarizasyon elektrik alan yönüne doğru olacak şekilde ters çevrilir. Akabinde artan elektrik alan ile birlikte gerinme tekrar pozitif yönde artacağından numune yeniden uzamaya başlar. Negatif elektrik alan ekseninde gerinme artan elektrik alan ile birlikte maksimuma ulaştıktan sonra yukarıda anlatılan aynı prosedür ters yönde uygulandığında ise döngü tamamlanıp kelebek eğrisi ortaya çıkar. Gerçekte ise numunelerdeki 180° olmayan domain duvarları nedeniyle S-E kelebek eğrisinin oluşumu biraz daha karmaşıktır. Zira, malzeme içerisindeki her domaindeki piezoelektrik etkinin yanı sıra 180° olmayan domain duvarlarının çevirimleri ve hareketleri nedeniyle numune boyutlarında kayda değer değişimler meydana gelmektedir [Damjanovic, 2006].

Şekil 4.20'de optimum şartlarda sinterlenmiş olan KNN-KCN esaslı seramiklere ait bipolar S-E histerisiz döngüleri gösterilmiştir. Düşük elektrik alanlar (< 20 kV/cm) altında numunelerde düzgün eğriler elde edilemediği için grafiklerde gösterilmemiştir. Ancak 20 kV/cm ve üzerinde elektrik alan uygulanan numunelerinde karakteristik bipolar kelebek S-E eğrilerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Artan elektrik alan ile birlikte gerinme değerlerinin de tüm kompozisyonlar için artmış olduğu görülmektedir. 50 kV/cm elektrik alan uygulanan

numunelerin S-E histerisiz döngülerinde gözlemlenen pozitif elektrik alan altındaki maksimum ve minimum gerinmeler (S^{+}_{max}) ve (S^{+}_{min}) ile bunların farkları (ΔS^{+}), negatif elektrik alan altındaki maksimum ve minimum gerinmeler (S^{-}_{max}) ve (S^{-}_{min}) ile bunların farkları (ΔS^{-}), gerinme asimetrisi (γ_S) ve P-E eğrilerinden elde edilen E_c^{+}, E_c^{-}, $\overline{E_c}$ ve E_{int} değerleri Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Gerinme asimetrisi (γ_S) Eşitlik 4.8'e göre elde edilmiştir [Zhang et al., 2005c].



Şekil 4.20. Bipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

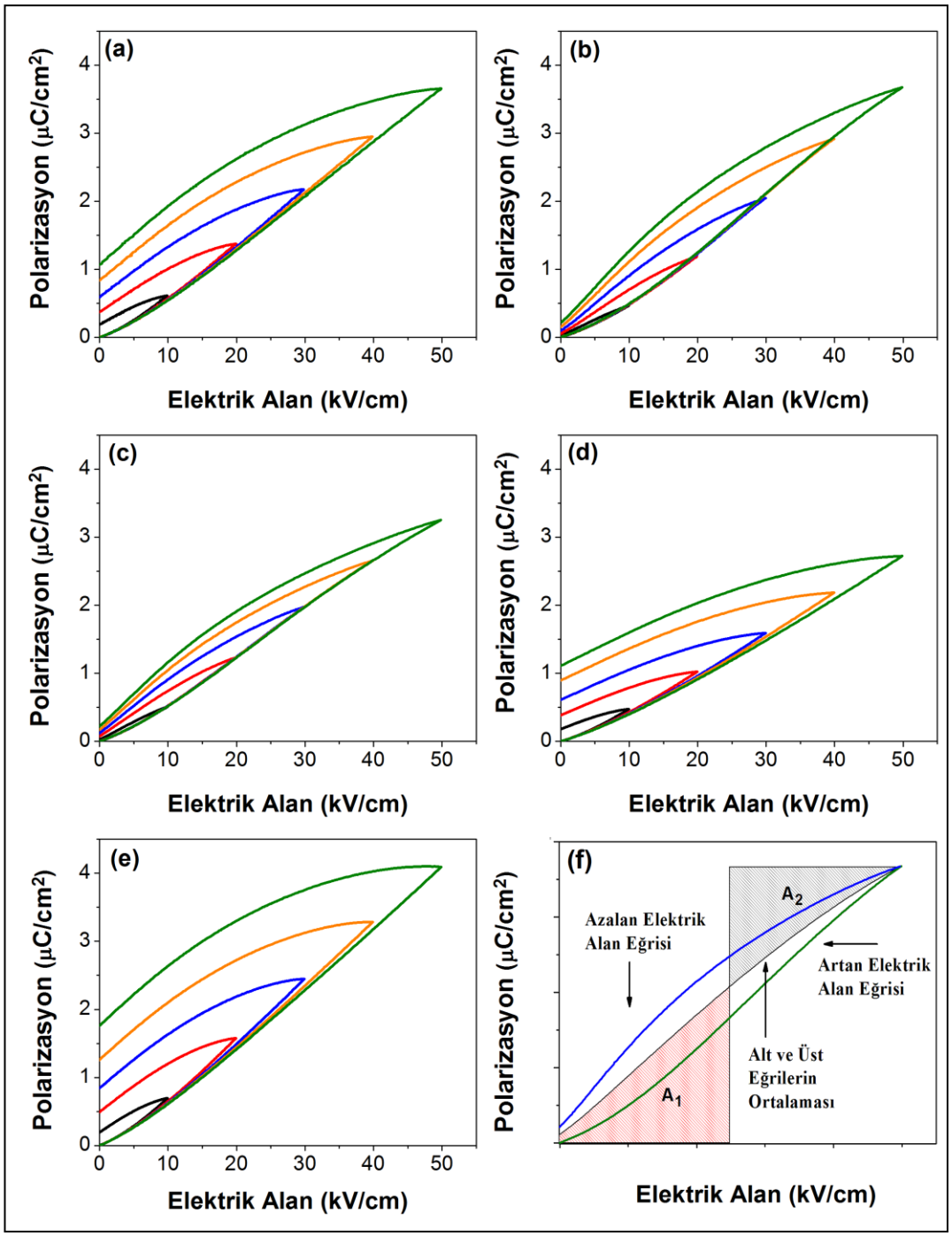
$$\gamma_S = \frac{\Delta S^+ - \Delta S^-}{\Delta S^+ + \Delta S^-} \tag{4.8}$$

Tablo 4.6'e göz attığımızda KNN-KCN'ye yapılan tüm katkıların bipolar gerinme ve gerinme farklarının (ΔS) (kelebek eğrisi kanat uzunluklarının) artmasına neden olduğu görülmektedir. Ancak KNN-KCN'nin sergilemiş olduğu negatif ve pozitif elektrik alan altındaki ΔS değerlerinin özellikle ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkıları ile artmış olduğu, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile oldukça azalmış olduğu görülmektedir. Zaten Şekil 4.20'ye göz attığımızda tüm seramiklerdeki pozitif ve negatif elektrik alan eksenindeki kelebek kanatlarının asimetrik olduğu göze çarpmaktadır. Sert karakter sergileyen ferroelektrik malzemelerde içsel dipolar elektrik alan nedeniyle S-E histerisiz döngülerinde asimetrik bir görünümün ortaya çıktığı bilinmektedir. Dahası malzemedeki sert karakter ne denli yüksek ise negatif ve pozitif elektrik alan eksenlerindeki kelebek kanatları arasındaki farkın o denli arttığı dolayısıyla S-E eğrilerinde kayda değer miktarda asimetrinin meydana geldiği bildirilmiştir [Zhang et al., 2005b]. Tablo 4.6'daki E_{int} nedeniyle seramiklerin bipolar S-E kelebek eğrilerindeki meydana gelen gerinme asimetrisi (γ_S) esasen kanatlar arasında görece ne kadarlık bir farkın var olduğunu ortaya koymaktadır. KNN-KCN'deki γ_S değerinin ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkıları ile artmış olduğu fakat Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile oldukça azalmış olduğu görülmektedir. Katkılar nedeniyle KNN-KCN'nin γ_S değerindeki artış ya da azalışın E_{int} dolayısıyla $\overline{E_c}$ değerlerindeki artış ya da azalış ile yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Öyle ki ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkıları nedeniyle KNN-KCN'nin özellikle E_{int} değerindeki artış ile S-E kelebek eğrilerindeki asimetrinin artışmış olduğu diğer yandan Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları nedeniyle KCN'nin E_{int} değerindeki azalma ile S-E kelebek eğrilerinin daha simetrik olduğu açıkça görülmektedir. Zn^{2+} ve/veya Sn^{4+} iyonları muhtemelen perovskit yapıdaki B-konuma yerleşerek fazladan oksijen boşluğu oluşumuna katkıda bulunması ile KNN-KCN daha sert karakter kazandığı için daha asimetrik S-E eğrileri meydana gelmiş olabilir [Su et al., 2010b], [Seo and Yoo, 2010]. Öte yandan daha simetrik S-E eğrileri oluşumları Yb^{3+} iyonunun muhtemelen perovskit yapıdaki A-konuma yerleşmesi ile oluşan alkali boşlukları (V_A') ve Nb^{5+} yerine geçen Sb^{5+} iyonunun ise daha yüksek elektronegatifliğe sahip olması nedeniyle KNN-KCN sisteminin daha yumuşak bir karakter sergilemesi ile ilişkili olabilir [Li et al., 2013a], [Zuo et al., 2010].

Tablo 4.6: KNN-KCN seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altındaki gerinme, gerinme asimetrisi, zorlayıcı ve içsel dipolar elektrik alan değerleri.

Özellik	**Birim**	**KNN -KCN**	**KNN -KCN -ZnSn**	**KNN -KCN -Sn**	**KNN-KCN -Yb**	**KNN-KCN -Sb**
$S^{+}_{\max}$	%	0.081	0.096	0.094	0.110	0.097
S^{+}_{min}	%	-0.028	-0.023	-0.018	-0.028	-0.028
ΔS^{+}	%	0.109	0.119	0.112	0.138	0.125
$S^{-}_{\max}$	%	0.077	0.101	0.100	0.106	0.092
S^{-}_{min}	%	-0.027	-0.026	-0.022	-0.031	0.031
ΔS^{-}	%	0.104	0.127	0.122	0.137	0.123
γ_S	-	0.024	0.033	0.043	0.004	0.008
E_c^{+}	kV/cm	13.4	17.3	16.2	11.4	12.3
E_c^{-}	kV/cm	-11	-11.4	-11.3	-9.3	-10.6
$\overline{E_c}$	kV/cm	12.2	14.4	13.8	10.4	11.5
E_{int}	kV/cm	1.2	3	2.5	1	0.85

Şekil 4.21 optimum şartlarda sinterlenmiş olan KNN-KCN esaslı seramiklere ait unipolar P-E histerisiz döngüleri gösterilmiştir. Artan elektrik alana bağlı olarak polarizasyon değerlerinin de artmış olduğu görülmektedir. 50 kV/cm elektrik alan altındaki maksimum polarizasyon değerleri katkısız, ZnO+SnO_2, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 3.65, 3.67, 3.27, 2.80 ve 4.10 μC/cm^2'dir. Katkısız KNN-KCN'nin sahip olduğu polarizasyon değerinin özellikle Sb_2O_5 katkısı ile artmış olduğu ancak Yb_2O_3 varlığında ise azalmış olduğu görülmektedir. KNN-KCN-Sb seramiğinde daha yüksek unipolar polarizasyonun gözlemlenmiş olmasın niobyuma kıyasla daha yüksek elektronegativiteye sahip olan antimonun sisteme girmesi nedeniyle KNN-KCN sisteminin daha yumuşak bir karakter sergilemesi ile ilgili olabilir [Zuo et al., 2010]. KNN-KCN-Yb seramiğinin KNN-KCN'ye kıyasla daha düşük unipolar polarizasyona sahip olmasındaki sebep konusunda bu aşamada net bir yorum yapmak mümkün değildir. Bu konuyla ilgili detaylı bir çalışmanın yapılması gerekmektedir.

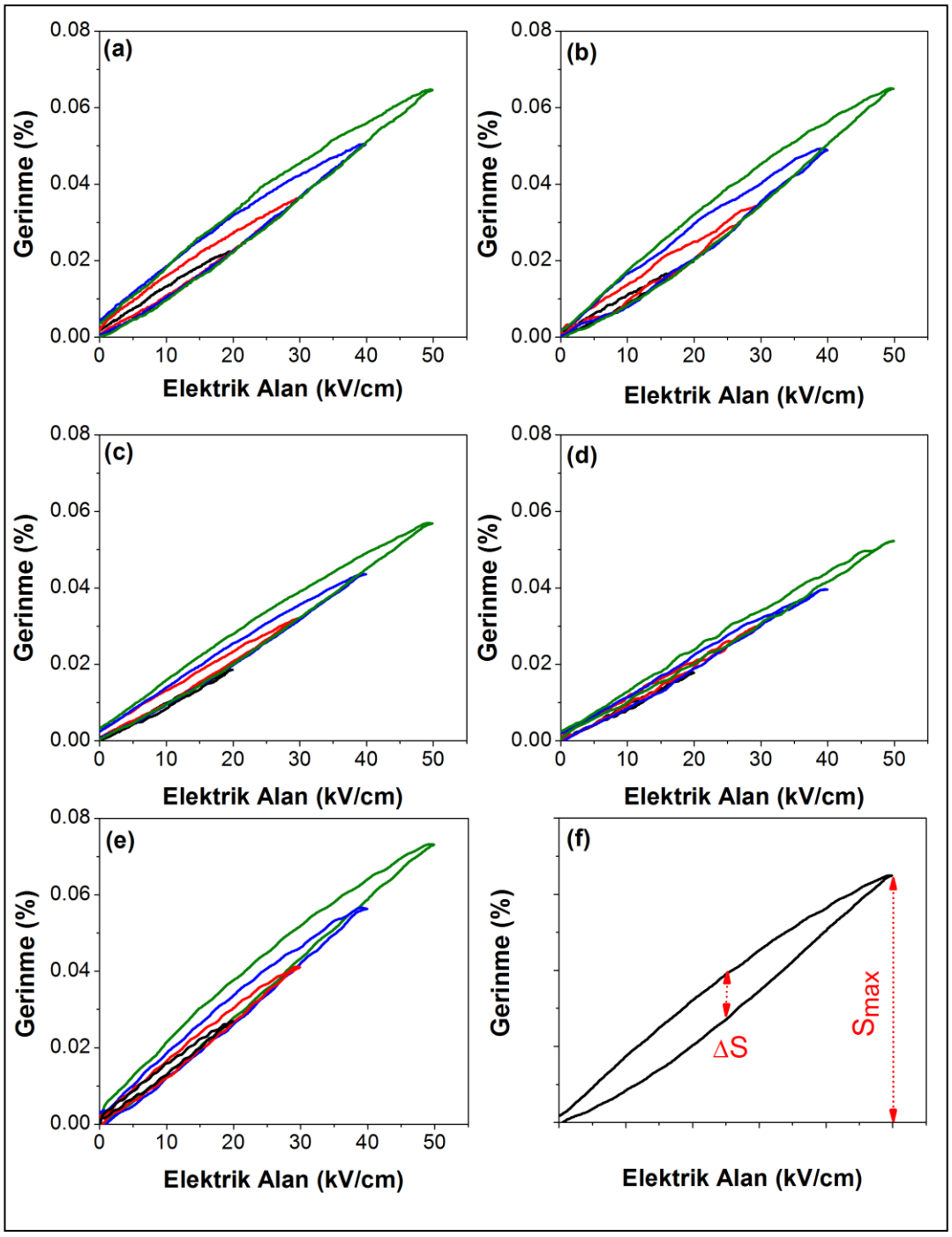


Şekil 4.21: Unipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb, f) Yüksek sinyal tanδ hesabında kullanılan alanlar.

Şekil 4.21'deki unipolar P-E eğrilerinde de histerisizlerin olduğu göze çarpmaktadır. KNN-KCN esaslı piezoseramiklerin yüksek elektrik alanlar altında elde edilen unipolar P-E eğrilerindeki histerisiz miktarları yüksek sinyal dielektrik kayıp (large signal tanδ) adı verilen Eşitlik 4.9'daki formül kullanılarak hesaplanmaktadır [Yilmaz, 2002].

$$tan\delta = \frac{A_{loop}}{[\pi \cdot (A_1 + A_2)]} \quad (4.9)$$

A_{loop}: Şekil 4.21.f'de gösterilmiş olan artan ve azalan elektrik alanda elde edilen unipolar P-E eğrilerinin arasında kalan alan. A_1 ve A_2: Şekil 4.21.f'de gösterilmiş olan alanlar. Bu hesaplama için öncelikle 50 kV/cm elektrik alan altında artan ve azalan elektrik alanda elde edilen eğriler iki kısma ayrılıp her biri R^2=0.9999 olacak şekilde beşinci derece polinoma fit edilir. Daha sonra bu eğrilerin ortalaması alınarak Şekil 4.21.f'de gösterilmiş olan alt ve üst eğrilerin ortalaması diye adlandırılan eğriden üçüncü bir fonksiyon elde edilir. Şekil 4.21.f'deki ilgili alanlar belirlenip Eşitlik 4.9'daki formüle yerleştirildikten sonra 100 ile çarpılarak normalize edilen yüzdelik "yüksek sinyal tanδ" değerleri elde edilir. Katkısız ve ZnO+SnO_2, SnO_2, Yb_2O_3, Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için hesaplanan yüksek sinyal tanδ değerleri sırasıyla %25.4, %19.8, %17.1, %34.5 ve %37.7'dir. KNN-KCN'deki histerisiz ZnO+SnO_2 veya SnO_2 varlığında azalmakta iken Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında ise artmaktadır. Görüldüğü üzere P-E eğrilerinin açıklıkları arttıkça daha histeritik bir davranış ortaya çıkmaktadır. Yilmaz yaptığı doktora çalışmasında $SrTiO_3$ şablon ile [001] yönünde yönlendirilmiş tanelere sahip (textured) ve rastgele tanelere sahip yönlendirilmemiş (random) $Na_{1/2}Bi_{1/2}O_3$-$BaTiO_3$ MFS civarındaki (%5.5 mol $BaTiO_3$) seramiklerin yüksek sinyal tanδ değerlerinin yaklaşık %40 olduğunu bildirmiştir [Yilmaz, 2002]. Aynı çalışmada [001] yönünde yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş MFS $Na_{1/2}Bi_{1/2}O_3$-$BaTiO_3$ seramiklerinin zorlayıcı elektrik alan değerlerinin ise sırasıyla 28 ve 34 kV/cm olduğunu ifade edilmiştir. Düşük zorlayıcı elektrik alana sahip ferroelektrik malzemelerde domain çevirimi daha kolay olduğu için unipolar P-E eğrilerin daha histeritik olduğu yine aynı çalışmada ifade edilmiştir. Olaya bu açıdan baktığımızda diğer kompozisyonlara nazaran KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin daha histeritik bir davranış sergilemesinin altında yatan nedenin bu seramiklerin diğer kompozisyonlara nazaran daha düşük zorlayıcı elektrik alana sahip olmasıyla ilintili olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.22'de KNN-KCN esaslı seramiklere ait unipolar S-E eğrileri gösterilmiştir. Artan elektrik alana bağlı olarak gerinme değerlerinin artmış olduğu görülmekte olup 50 kV/cm elektrik alan altındaki maksimum gerinme değerleri katkısız, ZnO+SnO_2, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla %0.063, %0.064, %0.058, %0.052 ve %0.072'dir.



Şekil 4.22. Unipolar gerinme-elektrik alan (S-E) histerisiz döngüleri. a) KNN-KCN. b) KNN-KCN-ZnSn. c) KNN-KCN-Sn. d) KNN-KCN-Yb. e) KNN-KCN-Sb. f) Histerisiz hesabında kullanılan değerler.

Katkısız KNN-KCN'nin sahip olduğu unipolar değerinin özellikle Sb_2O_5 katkısı ile artmış olduğu ancak Yb_2O_3 katkısı ile azalmış olduğu görülmektedir. Diğer katkıların ise KNN-KCN'nin gerinme değerini çok fazla değiştirmemiş olduğu görülmektedir. KNN-KCN-Sb seramiğinde daha yüksek unipolar gerinme gözlemlenmiş olması daha yüksek elektronegativiteye sahip olan antimonun sisteme

girmesi nedeniyle KNN- KCN sisteminin daha yumuşak bir karakter sergilemesi ile ilgili olabilir [Zuo et al., 2010]. KNN-KCN-Yb seramiğinin KNN-KCN'ye kıyasla daha düşük unipolar gerinmeye sahip olmasındaki sebebin anlaşılması için ise detaylı bir çalışmanın yapılması gerekmektedir.

Şekil 4.23 KNN-KCN esaslı seramiklerde uygulanan elektrik alana bağlı olarak unipolar gerinme, d_{33}^* ve histerisiz değerlerinin nasıl değişmiş oldukları gösterilmiştir. Unipolar S-E eğrisinden d_{33}^* ve histerisizi hesaplamayabilmek için Eşitlik 4.10 ve Eşitlik 4.11'deki formüller kullanılmıştır.

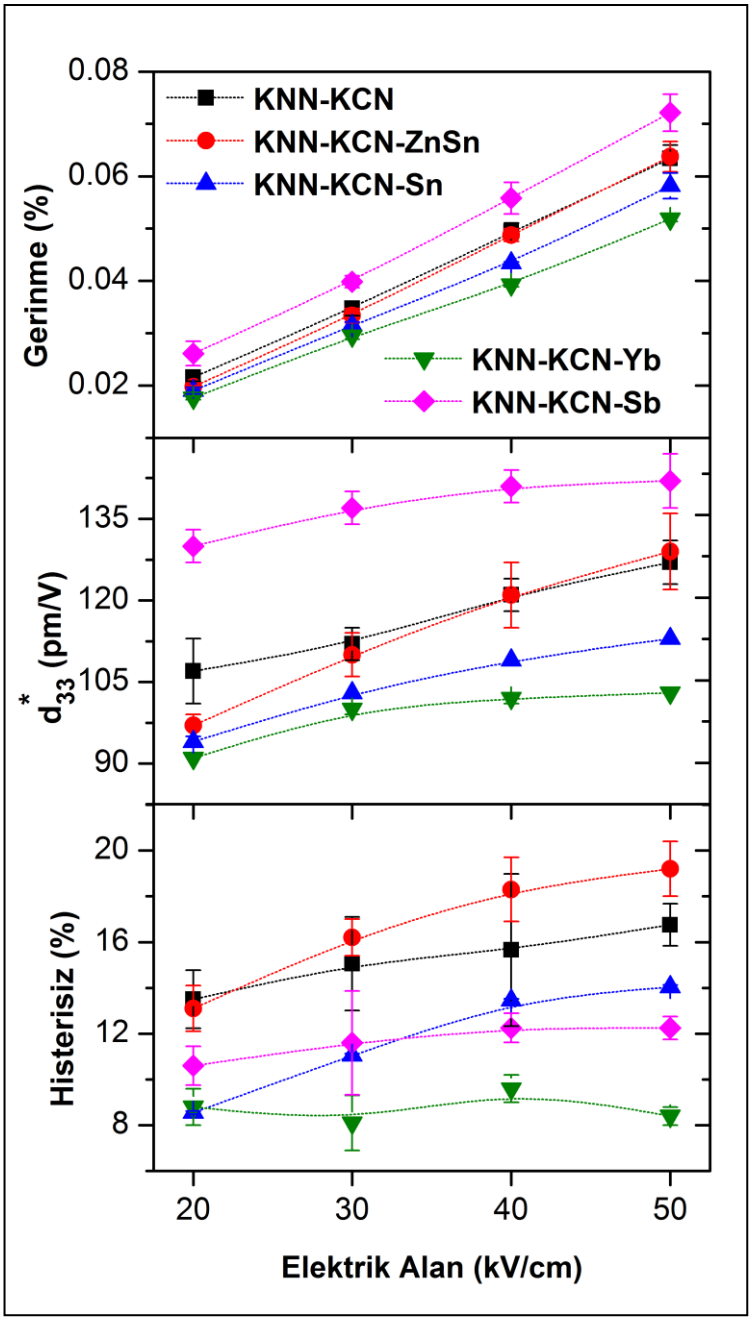
$$d_{33}^* = \frac{S_{max}}{E_{max}} \tag{4.10}$$

$$\%\ Histerisiz = \frac{\Delta S}{S_{max}} \cdot 100 \tag{4.11}$$

$S_{max:}$ Maksimum elektrik alana (E_{max}) karşılık gelen maksimum gerinme değeri. ΔS: Uygulanan elektrik alanın %50'sine denk gelen gerinme açıklığı (ya da eğrideki maksimum açıklık). S_{max} ve ΔS'in nasıl belirleneceği Şekil 4.22.f'de gösterilmiştir.

Şekil 4.23'e göz attığımızda unipolar gerinme değerlerinin tüm kompozisyonlar için artan elektrik alan ile birlikte lineer bir artış sergilemiş olduğu görülmektedir. Uygulanan tüm elektrik alanlara karşılık en yüksek unipolar gerinme değerleri Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinde elde edilmiş iken en düşük değerlerin ise Yb_2O_3 katkısıyla elde edildiği görülmektedir. Diğer yandan katkısız ve $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin gerinme değerlerinde ciddi farkların olmadığı göze çarpmaktadır. KNN-KCN esaslı seramiklerin d_{33}^* ve histerisiz değerleri en az üçer numuneden ölçülen unipolar S-E eğrileri kullanılarak elde edilmiştir. Gerinme değerlerine paralel olarak d_{33}^* değerlerinin de artan elektrik alan ile birlikte artmış olduğu görülmektedir. 50 kV/cm elektrik alan altındaki d_{33}^* değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 129 ±4, 129 ±7, 113 ±0, 103 ±0, 142 ±5 pm/V'dir. KNN-KCN'nin d_{33}^* değerinin Sb_2O_5 varlığında kayda değer miktarda artmış olmasının altında yatan neden elektronegatiflik bakımından Nb^{5+} iyonuna kıyasla daha yüksek elektronegatifliğe sahip olan Sb^{5+} iyonunun sistemin kovalent karakterini ve merkezden sapma desplasmanını (off center displasment) arttırmasına bağlı olarak

yapının elektriksel olarak daha yumuşak hale gelmesidir [Chan et al., 2011], [Zuo et al., 2010]. Zira yumuşak piezoseramiklerin yüksek dielektrik sabit, dilelektrik kayıp, d_{33} gibi karakteristik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [Zhang et al., 2009].



Şekil 4.23: KNN-KCN esaslı seramiklerde uygulanan elektrik alana bağlı olarak gerinme (%), d^*_{33} ve histerisiz (%) değerlerinin değişimi.

Literatürde 1090°C'de ve oksijen atmosferinde sinterlenmiş olan KNN-KCN seramiklerinin 50 kV/cm elektrik alan altındaki unipolar gerinme değerinin %0.09, 30-40 kV/cm'deki d^*_{33} değerinin ise 180 pm/V olduğu bildirilmiştir [Matsubara et al.,

2004]. Bu değerler kendi çalışmamızda en yüksek d_{33}^{*} ve unipolar gerinmeyi elde etmiş olduğumuz KNN-KCN-Sb seramiklerinkinden daha yüksektir. Ancak Matsubara ve ark.'nın KNN-KCN ile ilgili yaptıkları bu öncü çalışmada unipolar S-E eğrilerindeki yüksek miktardaki histerisizler hakkında herhangi bir yorum yapmamışlardır. Oysa ki tüm piezoseramikler belli miktarda histerisiz sergilemekte olup birçok pratik uygulama için malzemenin sahip olduğu histerisiz de mutlaka dikkate alınmaktadır. Zira yüksek histerisiz nedeniyle çalışma sırasında piezoseramiklerde içsel ısınmalar meydana gelmektedir bundan ötürü cihaz performansı kötüleşebilmektedir.

Unipolar S-E eğrisindeki histerisizler piezoelektrik kayıplarla ilintili olup ferroelastik domain duvar hareketleri mevcut kusurlar nedeniyle kısıtlanmış (engellenmiş) olan sert karakter sergileyen ferroelektrik seramiklerde histerisiz değerleri genellikle %10'dan daha azdır [Zhang et al., 2009]. Artan elektrik alana bağlı olarak katkısız, ZnO+SnO_2, SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerindeki histerisizlerin artmış, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinde ise çok fazla bir değişimin meydana gelmemiş olduğu görülmektedir. Sert karakter sergileyen KNN-KCN seramiğinin 20 kV/cm'deki %7'lik histerisize sahip olduğu, aynı elektrik alan altında kurşun esaslı sert PZT4 ve PZT8 seramiklerdeki histerisizlerin ise sırasıyla %9 ve %5 olduğu bildirilmiştir [Zhang et al., 2009]. Katkısız, ZnO+SnO_2, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için 20 kV/cm elektrik alan altında elde edilen histerisiz değerleri sırasıyla %13.5 ±1.3, %13 ±1, %8.6 ±0.1, %8.8 ±0.8 ve %10.6 ± 0.8'dir. İlginç olan ise KNN-KCN ve KNN-KCN-ZnSn'ye nazaran daha yumuşak karakter sergilediği düşülen KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin unipolar S-E eğrilerinde daha düşük histerisiz değerlerinin gözlemlenmiş olmasıdır. Dahası Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin histerisiz değerlerinin artan elektrik alana rağmen neredeyse yatay eğilim sergilemiş oldukları görülmektedir. Katkısız KNN-KCN'ye kıyasla Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin unipolar P-E eğrilerinin (bkz. Şekil 4.21.d-e) daha histeritik olmasına karşın unipolar S-E eğrilerinde durumun tam tersi olması diğer bir ilginç olan hususdur. Bu durum KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin ne tam anlamıyla sert ne tam anlamıyla yumuşak bir davranış sergilemediğinin göstergesi olabilir.

Ferroelektrik malzemelerde esasen domain çevirimi ve domain duvar hareketi nedeniyle histeritik bir davranış oluşmaktadır. Domain çevirimi ne kadar kolaysa

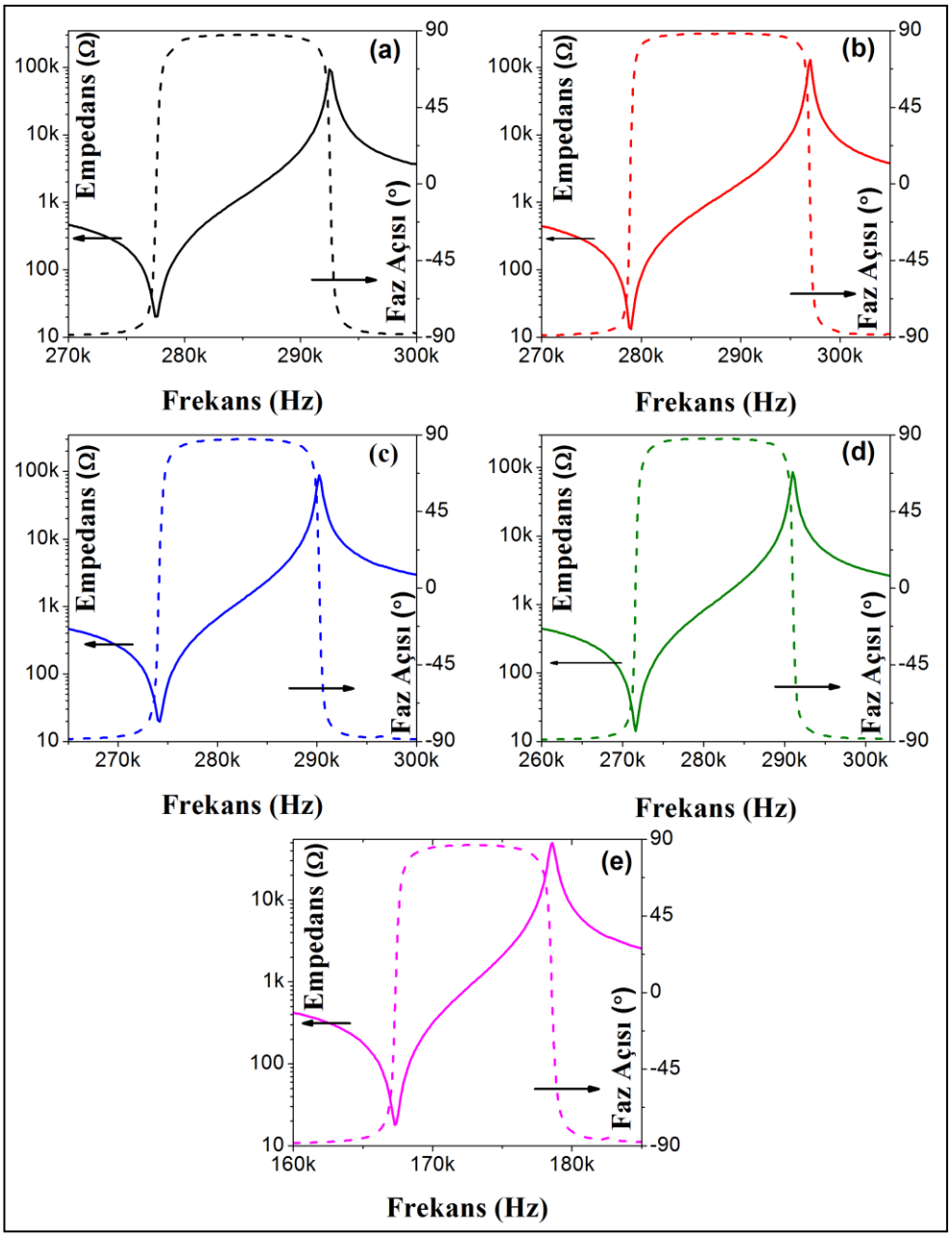
ferroelektrik malzeme daha histeritik elektriksel özellikler sergileyecektir. KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin katkısız KNN-KCN'ye nazaran daha düşük S-E histerisiz sergiliyor olması domain konfigürasyonu, domain duvar hareketi, domain çevirimi, domain viskozitesi, domain sürtünmesi gibi dinamik özelliklerin yanı sıra yapı içerisindeki safsızlıklar, gözenekler, boşluklar, mikro çatlaklar gibi kusurlara hatta uygulanan elektrik alan, frekans, sıcaklık gibi birçok mikroskobik ve makroskobik parametre ile ilintili olabilir [Damjanovic, 2006]. Elimizde yukarıda saydığımız olası nedenlerle alakalı yeterli bilgi mevcut olmadığından Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerindeki bu sıra dışı S-E histerisiz davranışlarını ile ilgili öne süreceğimiz nedenler bu aşamada çok spekülatif olacaktır. Bu konuda yapılacak sistematik çalışma(lar) ile net ve sağlıklı yorumlar yapılabilir.

Özetlemek gerekirse, Sb_2O_5 varlığında KNN-KCN seramiğinde gözlemlenen daha düşük unipolar S-E histerisiz ve daha yüksek d_{33}^* değerleri KNN-KCN-Sb seramiklerin özellikle eyleyici uygulamaları için umut vaat ettiğini göstermesi açısından önem arz etmektedir. Diğer yandan SnO_2 veya Yb_2O_3 katkıları ile KNN-KCN'nin sergilediği histerisizin önemli ölçüde azaltılabileceği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte ZnO_2+SnO_2 varlığında ise KNN-KCN seramiğinin unipolar S-E davranışının kötüleşmemesi de diğer önemli bir sonuçtur.

4.6.3. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekanik Malzeme Katsayıları

Piezoelektrik eleman(lar) içeren cihazların ya da sistemlerin sonlu eleman yazılımlıları ile modellenebilmesi için bazı elektriksel ve elektromekanik malzeme katsayıların girdi olarak kullanılması gerekmektedir. Kutuplanmış bir piezoseramik kristalografik notasyonda ∞m Curie grubuna ya da 6mm hekzagonal polar kristal sınıfına denk gelmekte olup ATILA sonlu elemanlar yazılımında kutuplu bir piezoseramiği elektriksel ve elektromekanik olarak tanımlayabilmek için 5 adet bağımsız elastik, 3 adet bağımsız piezoelektrik katsayıya, 2 adet bağımsız dielektrik sabit ile ρ, tanδ ve Q_m değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı elektriksel ve elektromekanik katsayıları rezonans metoduyla belirlemek için çeşitli standart malzeme geometrilerinden ve ilgili formüllerden yararlanılmıştır (bkz. Deneysel Prosedür).

Şekil 4.24'de optimum şartlarda sinterlenen piezoseramiklerin radyal titreşim modlarını karakterize etmek için çap/kalınlık oranı minimum 17 olan kutuplanmış ince disk şeklindeki standart numunelerden elde edilmiş ana empedans pikleri ve faz açıları örnek olarak gösterilmiştir. Radyal titreşim modu rezonans (f_r) ve anti-rezonans frekans (f_a) piklerinin oldukça temiz ve keskin olukları görülmekte olup bu değerler ilgili formüllere yerleştirildiğinde seramiklerin sahip oldukları k_p, k_{eff} ve Q_m gibi değerleri hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.24: İnce disk şeklindeki standart numunelerden elde edilmiş radyal titreşim moduna ait olan ana empedans pikleri ve faz açıları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Bir piezoseramik için en ideal kutuplanma durumunda faz açısı 90° olup karesel/diktörgensel bir şekle sahip olmaktadır. Karesel faz açısına sahip olan katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin faz açısı değerleri sırasıyla 87.7°, 88.9°, 88°, 87.3° ve 86.3°'dir. Bu durum seramiklerin iyi biçimde kutuplanmış olduğunu göstermektedir. Düşük yoğunluğa sahip stokiyometrik KNN seramiklerinin karesel olmayan ve oldukça düşük faz açısına sahip olduğu bilinmektedir [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012]. KNN-KCN'nin faz açısı değerinde katkılar nedeniyle meydana gelen azalma veya artışların piezoseramiklerin sahip oldukları E_c ve E_{int} (bkz. Tablo 4.4) ile uyum teşkil ettikleri görülmektedir. Bu bakımdan özellikle daha düşük E_c'ye sahip oldukları için daha yumuşak karakter sergiledikleri düşünülen KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin faz açıları diğerlerine nazaran bir miktar daha düşüktür.

Tablo 4.7'de KNN-KCN esaslı piezoseramiklerin rezonans metodu ile belirlenmiş radyal, kalınlık, yanal uzama, boyca uzama ve boyca kayama titreşim modları ile ilgili formüller kullanılarak hesaplanan elektriksel ve elektromekanik katsayıları gösterilmiştir. KNN-KCN seramiğinin 1 kHz frekansta ölçülen tanδ değerinin SnO_2 varlığında değişmemiş, $ZnO+SnO_2$ varlığında azalmış, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında ise artmış olduğu gözlemlenmektedir. Diğer yandan KNN-KCN'nin Q_m değerinin de tanδ'dakine benzer bir değişim eğilimi sergilemekte olduğu göze çarpmaktadır. Q_m $ZnO+SnO_2$ varlığında kayda değer şekilde artmış iken Sb_2O_5 varlığında ise oldukça azalmıştır. Düşük mekanik ve elektriksel kayıplar ($tan\delta_m=Q_m^{-1}$ ve tanδ) piezoelektrik sert karakterin önemli göstergelerindendir. Bu açıdan değerlendirildiğinde özellikle KNN-KCN-ZnSn seramiklerinin diğerlerine nazaran daha sert karakter sergilemiş olduğu göze çarpmaktadır. Öte yandan özellikle Sb_2O_5 varlığında KNN-KCN'nin sergilemiş olduğu sert karakterin bir miktar kötüleşmiş olduğu görülmektedir. Sert karaktere sahip kurşun esaslı PZT4 ve PZT8 seramiklerinin Q_m değerlerinin sırasıyla 500 ve 1000, tanδ değerlerinin ise %0.4 olduğu [Zhang et al., 2009] göz önüne alınırsa KNN-KCN esaslı seramiklerin sert karaktere sahip potansiyel kurşunsuz piezoseramikler oldukları söylenebilir. KNN-KCN seramiğinin sahip olduğu dielektrik sabit değerlerinin özellikle Sb_2O_5 varlığında kayda değer şekilde artmış olduğu görülmektedir. Antimon ile katkılanmış KNN seramiklerinin daha yüksek dielektrik sabit değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir [Chan et al., 2011]. ATILA sonlu elemanlar yazılımında girdi olarak kullanılmamasına rağmen Tablo 4.7'de elektromekanik bağlaşma faktörleri de (k_{ij}, k_p

Tablo 4.7: KNN-KCN esaslı seramiklerinin rezonans metodu ile belirlenmiş elektriksel ve elektromekanik özellikleri.

		KNN-KCN	KNN-KCN -ZnSn	KNN-KCN -Sn	KNN-KCN -Yb	KNN-KCN -Sb
tanδ	%	0.6	0.35	0.55	1.35	1.28
Q_m	-	907	1300	903	652	392
$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$	-	340	325	340	305	420
$\varepsilon^T_{11}/\varepsilon_0$		465	454	456	450	610
k_p	-	0.35	0.39	0.37	0.41	0.41
k_t		0.45	0.42	0.40	0.48	0.45
k_{31}		0.20	0.23	0.21	0.25	0.24
k_{33}		0.55	0.55	0.53	0.59	0.58
k_{15}		0.44	0.46	0.45	0.54	0.48
d_{31}	10^{-12} C/N	-31	-33	-33	-31	-41
d_{15}		114	115	111	122	142
d_{33}		89	92	93	102	115
d_{33} Berlincourt		89	94	96	103	121
s^E_{11}	10^{-12} m^2/N	7.69	7.6	7.68	7.47	8
s^E_{12}		-2.55	-2.34	-2.37	-2.13	-2.47
s^E_{13}		-2	-2.18	-2.6	-2.39	-3.32
s^E_{33}		8.8	9.72	10.23	10	10.57
s^E_{44}		20.3	19.8	19.5	19	21.2

ve k_t) gösterilmiştir. Bunlar mekanik/elektrik enerji girdisine karşılık malzemede depolanan elektriksel/mekanik enerjiyle yakından ilişkilidir. Bağlaşma faktörleri piezoelektrik malzemedeki bir enerjinin diğerine çevrilebilmesinin (transduction) bir ölçüsü olması sebebiyle bir çok çalışmada üzerinde durulan önemli katsayılardandır.

Katkısız, $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 katkılı KNN-KCN için birbirlerine çok yakın olan elektromekanik bağlaşma katsayılarının Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında yükselmiş oldukları saptanmıştır. Geçmişte yapılan çalışmalarda Sb veya Yb katkısı yapılan KNN seramiklerinin bağlaşma faktörlerinin artmış olduğu ifade edilmiştir [Chan et al., 2011], [Li et al., 2013a]. Bunun altında yatan sebebin KNN-KCN'nin Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında daha yumuşak karakter sergilemesi ile ilintili olabileceği düşünülmektedir. Sert ve yumuşak karakter sergileyen PZT ve KNN seramiklerini karşılaştırdığımızda sert karakter sergileyen seramiklerin genellikle biraz daha düşük elektromekanik bağlaşma faktörlerine sahip oldukları görülecektir [Zhang et al., 2005a], [Zhang et al., 2009], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012].

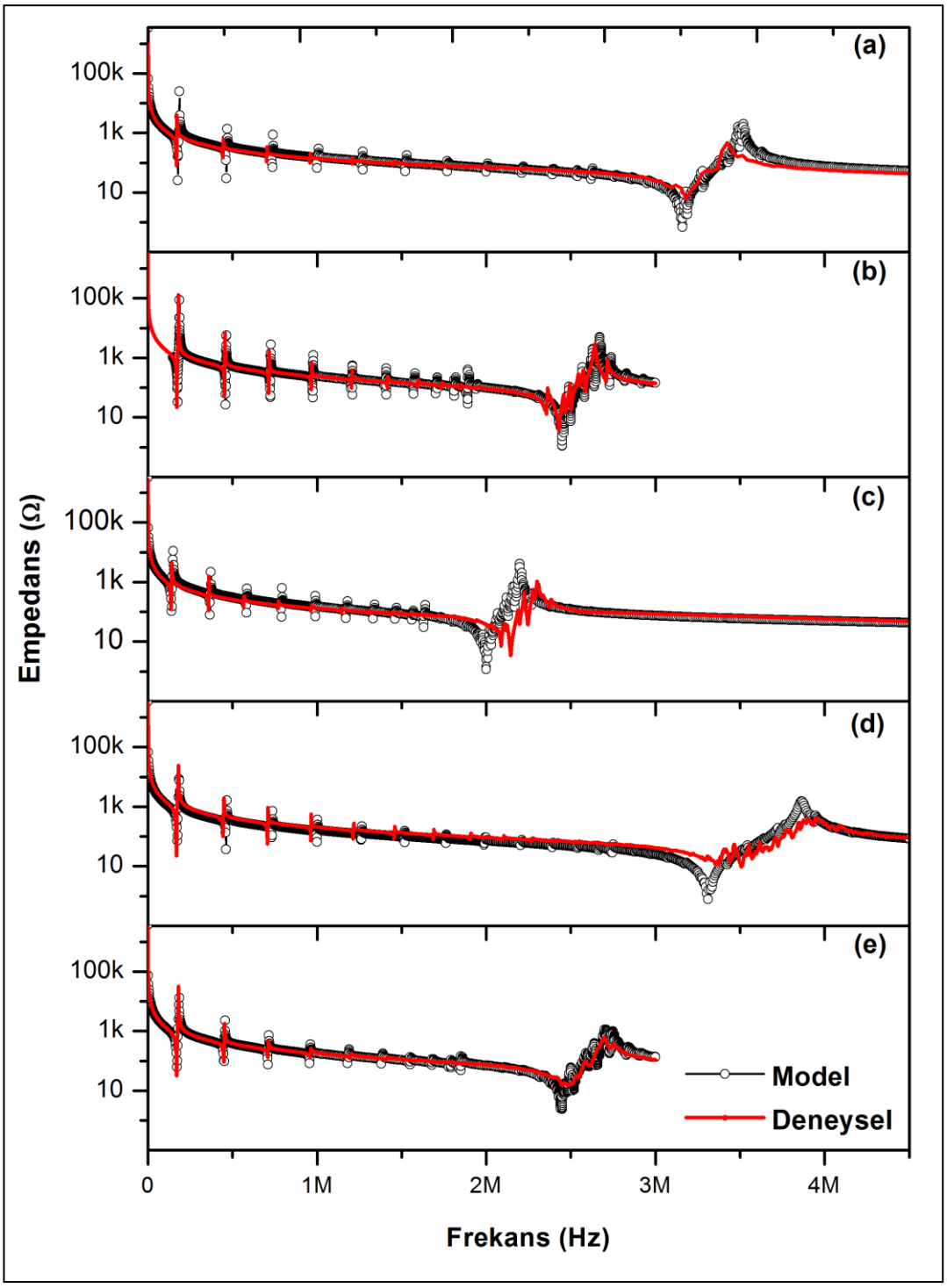
KNN-KCN'ye Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılaması yapıldığında piezoelektrik yük katsayılarının (d_{ij}) kayda değer şekilde artmış olduğu görülmektedir. Geçmişte yapılan çalışmalarda da Sb veya Yb katkısı nedeniyle KNN seramiklerinin d_{33} değerlerinin artmış olduğu ifade edilmiştir [Zuo et al., 2010], [Chan et al., 2011], [Li et al., 2013a]. İzovalent iyon gibi davranan Sb^{5+} iyonunun daha yüksek elektronegativiteye sahip olması, Yb^{3+} iyonunun da perovskit yapıda A-konuma yerleşme olasılığı nedeniyle KNN sisteminin elektriksel olarak daha yumuşak karakter sergilemesiyle dielektrik ve ferroelektrik özelliklerin iyileşmiş olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan Berlincourt metodu ile ölçülen d_{33} değerlerinin rezonans metodu ile ölçülen değerlerden bir miktar daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Dahası unipolar S-E eğrilerinden elde edilen d_{33}^* (bkz. Şekil 4.23) değerlerinin de Berlincourt metoduyla ölçülen değerlerden daha yüksek olduğu görülecektir. Bu metotlarla belirlenen d_{33} değerleri arasında böylesi farkların olması domain duvar titreşimleri ile ilintili olan dışsal (extrinsic) piezoelektrik katkıların frekansa olan bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Dışsal piezoelektrik etkiler domain duvar titreşimi, domain duvar hareketi ve domain çeviriminden kaynaklanmakta olup bunlar genelde sırasıyla 10 V/mm seviyesindeki, $E < E_c$ (sub-coercive filed) ve $E > E_c$ elektrik alanlarda ortaya çıkmaktadır. Rezonans ve Berlincourt metotlarında uygulanan elektrik alan oldukça düşük olduğundan daha çok domain duvar titreşimleri baskındır. Ancak Berlincourt yönteminde 50 Hz civarındaki bir frekansta yapılan ölçüm rezonans metodunda çok daha yüksek frekanslarda ölçülmektedir. Ölçüm frekansı yükseldiğinde domain duvar titreşimleri azaldığından bu titreşimin özelliklere olan katkısı da oldukça azalmaktadır. Öte yandan ters piezoelektrik gerinme ölçümleri sırasında uygulanan elektrik alan E_c'den

daha yüksek olduğundan domain duvar titreşimleri piezoelektrik performansa çok daha fazla katkıda bulunmaktadır [Yao et al., 2013]. Bütün bunlar göz önüne alınarak diğer yöntemlerle belirlenenlere kıyasla ortalama bir değer olması dolayısıyla Berlincourt yöntemiyle ölçülen d_{33} değerlerinin modellemeye girdi olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Elastik katsayılarda yapılan katkının çeşidine göre belli bir artma/azalma eğilimi oluşmamıştır. Ancak KNN-KCN'ye Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılaması yapıldığında elastik katsayılarda belirgin farkların oluştuğu görülmektedir. Bu değişimlerin KNN-KCN'nin elektriksel karakterinin bu katkılar nedeniyle yumuşaması ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Sert karakter sergileyen PZT4 ve PZT8 ile yumuşak karaktere sahip PZT5A seramiklerini karşılaştırdığımızda sert karakter sergileyen piezoseramiklerin s_{ij}^{E} elastik katsayılarının sayısal (mutlak değer) olarak daha düşük olduğu görülmektedir [Zhang et al., 2005a], [Zhang et al., 2009].

Şekil 4.25'te bu çalışmada üretilmiş olan KNN-KCN esaslı ince disk şeklindeki seramik numunelerin deneysel olarak elde edilmiş empedans-frekans spektrumları ile Tablo 4.7'deki elektriksel ve elektromekanik katsayılar kullanılmak suretiyle ATILA sonlu elemanlar analiz yazılımı ile modellenerek elde edilen empedans-frekans spektrumları karşılaştırılmıştır. İnce disk şeklindeki numuneler düşük frekanslarda radyal titreşimler nedeniyle oluşan karakteristik rezonans pikleri (ve armonikleri) ile yüksek frekanslarda kalınlık genleşmesi nedeniyle oluşan daha geniş karakteristik rezonans piklerine sahiptirler. Farklı kompozisyonlara ait disk numuneler farklı kalınlıklara sahip olduğundan özellikle kalınlık genleşmesine ait rezonans piklerinde kayda değer kaymaların olduğu gözlemlenmektedir. Seramiklerden deneysel ve modelleme ile elde edilen ana radyal ve kalınlık genleşme rezonans-antirezonans pikleri kendi aralarında karşılaştırdığımızda aralarındaki farkların maksimum %3'ten daha düşük olduğu saptanmıştır.

Malzeme sabitleri belirlenmesi sırasında ortaya çıkan hatalar; malzeme aspekt oranları ve yüzey paralelliklerinin mükemmel olmamasından, kutuplama koşullarından, malzemedeki heterojenliklerden, yoğunluk ölçümlerindeki ve numune kesme-parlatma sırasındaki hatalar ile yakından ilişkilidir [Zhang et al., 2005a]. Öyleki Zhang ve ark. yapmış oldukları çalışmada aynı malzemeden hazırlanmış beş farklı numuneden elde edilen malzeme sabitlerinde bile ~ %3 kadar farkların oluşabildiğini göstermişlerdir. Bu nedenle kendi çalışmamızda elde edilen standart malzeme özelliklerinin gerçeğe oldukça yakın oldukları söylenebilir.



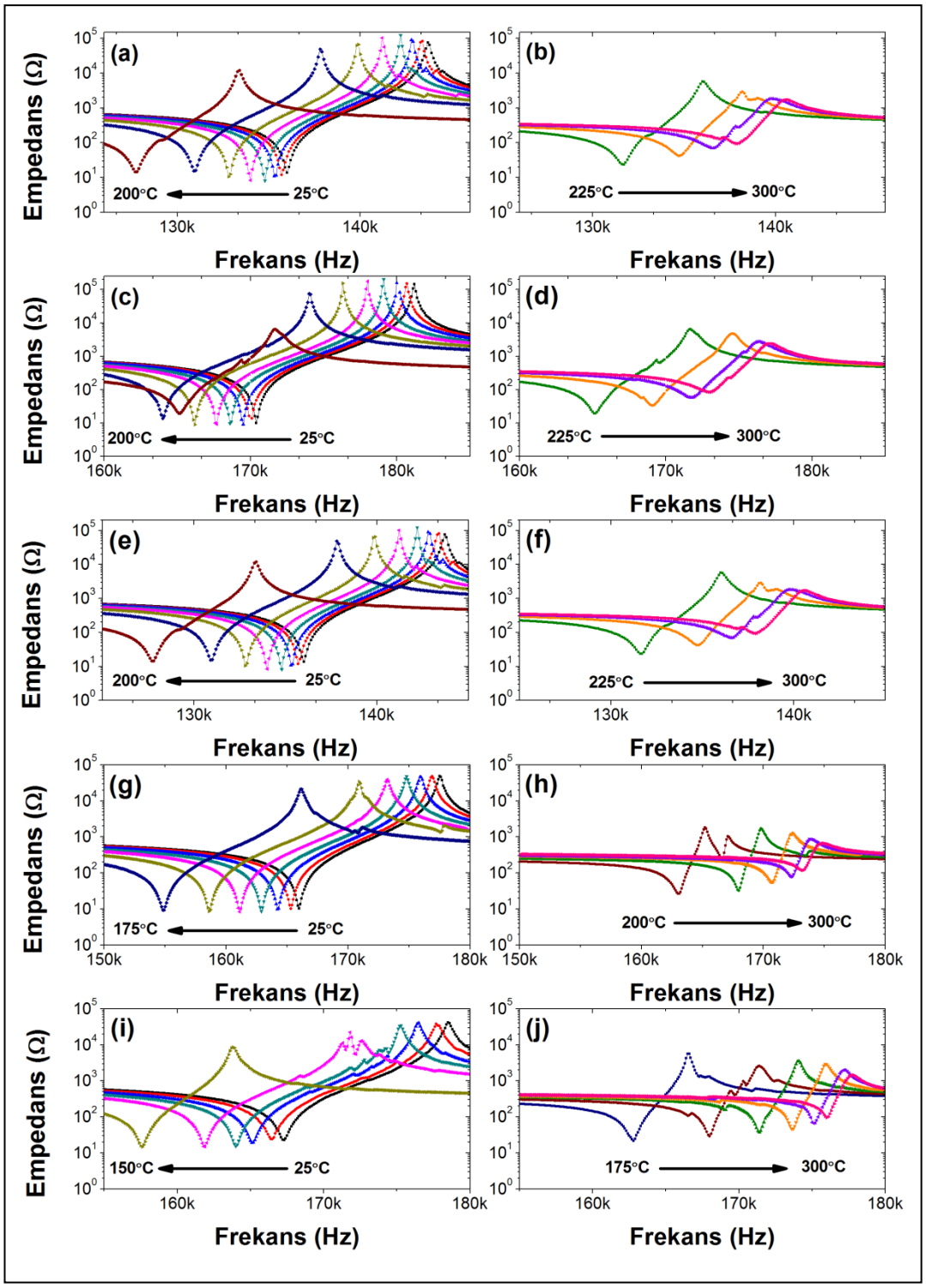
Şekil 4.25: İnce disk şeklindeki standart numunelerden 42 Hz ila 5 MHz arası frekanslarda elde edilmiş empedans spektrumları. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Bu karşılaştırmayı yapmamızdaki amaç hem aynı üretim sürecinden geçmiş seramik malzemeler üzerinden ölçülen malzeme özelliklerini birbiri ile kıyaslayabilmek hem de her seramik için elde edilen benzetim ve deneysel sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermektir. Bu yolla karakterize edilmiş KNN

piezoseramiklerin hem elektrik hem de elektromekanik özellikleri daha güvenilir hale gelecektir. Eğer modellemeye girdi olarak kullanılan malzeme özellikleri gerçekte olması gerekenden çok farklı olursa elde edeceğimiz modelleme sonuçları da güvenilir olmayacaktır (junk in-junk out).

Akıllı sistemlerin maksimum çalışma sıcaklıkları genellikle piezoelektrik malzemelerden dolayı sınırlı olduğu için piezoelektrik malzemelerin olası en geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olması arzu edilir. Genel olarak ferroelektrik seramiklerin çalışma sıcaklıkları sahip oldukları Curie sıcaklıklarının yarısı ile sınırlıdır. Ancak Curie sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda faz geçişine sahip olan KNN gibi seramiklerin güvenli kullanım aralıkları belirlenirken faz geçiş sıcaklıkları mutlaka göz önüne alınmalıdır. Zira bu çalışmadaki seramiklerin 183 ila 228°C arasında değişen sıcaklıklarda ortorombik-tetragonal faz geçişlerine sahip oldukları saptanmıştı (bkz. Tablo 4.3). Bütün bunlar göz önüne alındığında kurşunsuz KNN-KCN seramiklerinin uygulamalarda kullanılabilmesi için temel gereksinimlerden olan termal stabiliteyi sağlayıp sağlamadığını ortaya koymak için bazı temel elektriksel ve elektromekanik özelliklerin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştikleri incelenmiştir. Bu bağlamda her kompozisyonun ince disk ve yanal uzama standart numunelerinin 25 ila 300°C arasında ilgili rezonans ve anti-rezonans piklerinin nasıl değiştiği belirlenmiş ve ilgili hesaplamalar yapılarak KNN-KCN esaslı seramiklerin ısıya bağlı elektriksel ve elektromekanik davranışları ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.26'da her bir kompozisyona ait ince disk şeklindeki standart numunelerden elde edilmiş olan ana radyal empedans spektrumlarının 25°C'lik sıcaklık artışlarına bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Görüldüğü üzere katkısız, ZnO+SnO_2 veya SnO_2 katkılı KNN-KCN seramiklerinin f_r ve f_a değerleri 200°C'ye kadar sıcaklık artışı ile birlikte daha düşük frekanslara kayarken, 225°C'den itibaren ise f_r ve f_a değerleri daha yüksek frekanslara doğru kayma eğilimi sergilemektedir. Diğer yandan Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin f_r ve f_a sırasıyla 175-150°C'ye kadar artan sıcaklıkla birlikte daha düşük frekanslara kaydığı daha yüksek sıcaklıklarda ise f_r ve f_a değerlerinin tekrar yükselme eğilimi sergilediği görülmektedir. KNN-KCN seramiğinin sıcaklığa bağlı empedans spektrumundaki f_r ve f_a değerlerindeki kayma eğiliminin değiştiği kritik sıcaklığın ZnO+SnO_2 veya SnO_2 varlığında değişmediği ancak Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 varlığında bu sıcaklığın 25-50°C azalmış olduğu görülmektedir. Belli bir kritik sıcaklıktan sonra f_r ve f_a pik pozisyonlarındaki kayma eğiliminin değişmesi KNN-



Şekil 4.26: İnce disk şeklindeki standart numunelerin ana radyal titreşim modu empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimleri. a-b) KNN-KCN, c-d) KNN-KCN-ZnSn, e-f) KNN-KCN-Sn, g-h) KNN-KCN-Yb, i-j) KNN-KCN-Sb.

KCN esaslı seramiklerde gözlemlenen (bkz. Şekil 4.18) ortorombik-tetragonal faz geçişleri ile yakından ilişkilidir. KNN-KCN esaslı seramiklerin sahip oldukları $T_{O\rightarrow T}$ (bkz. Tablo 4.3) ile f_r ve f_a pik pozisyonlarındaki kayma eğiliminin değiştiği kritik

sıcaklıkların uyum teşkil ettiği görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere KNN-KCN esaslı seramiklerde ortorombik fazın stabil olduğu ($T < T_{O\rightarrow T}$) sıcaklıklarda f_r ve f_a pik pozisyonlarındaki kayma eğilimi düşük frekanslara doğru iken tetragonal fazın stabil olduğu ($T > T_{O\rightarrow T}$) sıcaklıklarda ise piklerin kayma eğilimi yüksek frekanslara doğrudur. Bu sonuçlar KNN-KCN esaslı seramiklerinde $T < T_{O\rightarrow T}$ için frekansın negatif sıcaklık katsayısı, $T > T_{O\rightarrow T}$ için ise frekansın pozitif sıcaklık katsayısı sergilemiş olduğunu göstermektedir. 25 ila 150°C arasındaki seramiklerin sahip olduğu sıcaklık katsayısı (TCF) değerleri Eşitlik 4.12'deki formül ile hesaplanabilmektedir.

$$TCF = \frac{f_r(T_2) - f_r(T_1)}{f_r(T_1) \times (T_2 - T_1)} \tag{4.12}$$

TCF: rezonans frekansının sıcaklık katsayısı, T_1: Oda sıcaklığı, $T_2 > T_1$, f_r: belli sıcaklıktaki rezonans frekansı. Katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için 25 ila 150°C aralığı için hesaplanan TCF değerleri sırasıyla -240, -197, -188, -357 ve -464 ppm/°K'dir. Geçmişte 25 ila 125°C arasında KNN-KCN'nin termal stabilitesi üzerine yapılan bir çalışmada TCF'nin -360 ppm/°K olduğu ve ticari PZT seramiklerinde TCF'nin yaklaşık ±300 ppm/°K arasında değiştiğini ifade edilmiştir [Chen et al., 2015]. TCF değeri bir piezoelektrik elemanın kalitesini ortaya koyan anahtar parametrelerden bir tanesi olup rezonansta çalışan piezoseramiklerde (içsel ya da dış etkenlerden dolayı) oluşacak ısınmalar nedeniyle yüksek sıcaklıklara maruz kalacak olan ultrasonik uygulamalar için bu değerin olabildiğince sıfıra yakın olması arzu edilir. Zira TCF esasen piezoseramiğin rezonans frekansının sıcaklığa bağlı olarak ne kadar değişeceğini ortaya koyan bir göstergedir. Tablo 4.8'de KNN-KCN esaslı seramiklerinin artan sıcaklığa göre TCF değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Hesaplamalar yapılırken oda sıcaklığı (25°C) referans başlangıç sıcaklığı olarak seçilmiştir. Görüldüğü üzere tüm kompozisyonlarda artan sıcaklıkla beraber TCF değerleri belli sıcaklıklara kadar (tablo'da koyu şekilde gösterilmiştir) negatif yönde bir artış eğilimi sergilerken, bu sıcaklıklardan itibaren ise TCF değerleri aksi yönde bir azalma eğilimi azalma eğilimi sergilemektedir. Bu kritik sıcaklık değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için 200°C iken, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 175°C ve 150°C'dir. Bu sıcaklık

değerlerinin seramiklerin sahip oldukları faz geçiş sıcaklıklarına ($T_{O\rightarrow T}$) uyumlu oldukları dikkat çekmektedir (bkz. Tablo 4.3). Bunun dışında katkısız, ZnO+SnO_2 veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için TCF (mutlak) değerlerinin oldukça düşük oldukları göze çarpmaktadır. Diğer yandan daha düşük $T_{O\rightarrow T}$ sahip olan KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb seramiklerinin termal stabilite karakterlerinin diğerlerine göre daha kötü olduğu ise aşikardır.

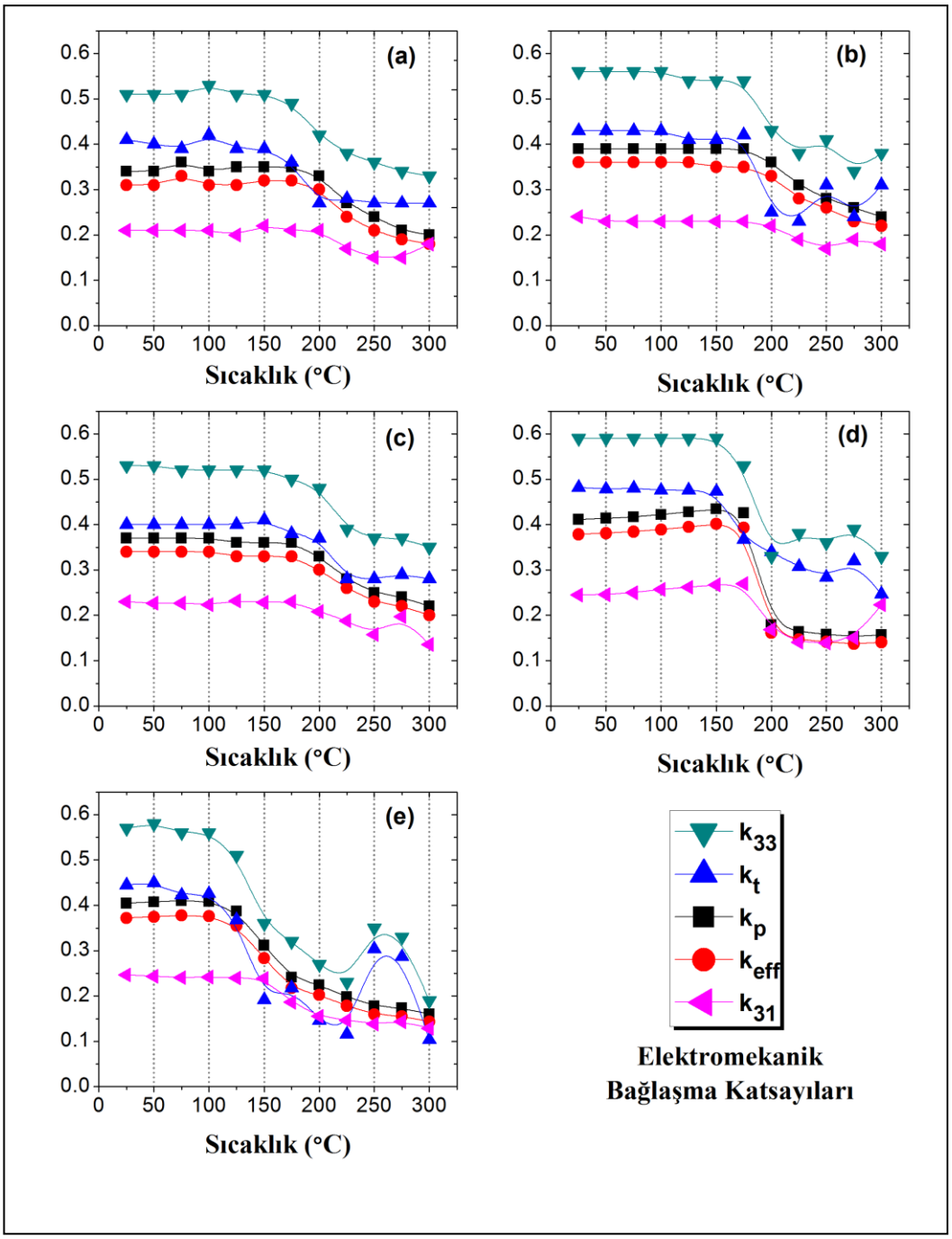
Tablo 4.8: KNN-KCN esaslı seramiklerin artan sıcaklığa göre TCF değerlerinde meydana gelen değişimler. (Birim: ppm/°K)

Sıcaklık (°C)	**KNN-KCN**	**KNN-KCN-ZnSn**	**KNN-KCN-Sn**	**KNN-KCN-Yb**	**KNN-KCN-Sb**
50	-143	-70	-88	-169	-215
75	-142	-106	-103	-217	-227
100	-180	-149	-118	-249	-263
125	-200	-158	-147	-295	-323
150	-240	-197	-188	-357	**-464**
175	-289	-250	-250	**-454**	-179
200	**-392**	**-362**	**-349**	-100	24
225	-238	-153	-158	60	123
250	-110	-34	-42	126	170
275	-40	31	18	152	186
300	15	55	51	156	189

Şekil 4.26'da tüm kompozisyonlarda artan sıcaklıkla birlikte f_r'ye denk gelen empedans değerlerinin kademeli olarak artmış ve f_a'ya denk gelen empedans değerlerinin ise kademeli olarak azalmış olduğu göze çarpmaktadır. Bu, artan sıcaklıkla birlikte f_r ve f_a piklerinin sönümlenmeye meyilli olduklarını göstermektedir. Zira KNN-KCN seramiğinin Curie sıcaklığı civarında (375°C) malzemenin tamamen depolarize olması nedeniyle f_r ve f_a piklerinin yok olduğu bundan dolayı da empedans spektrumunun düz hale geldiğini geçmişte yapılan bir çalışmada ifade edilmiştir [Chen et al., 2015]. Deneysel ölçümleri yaptığımız cihazın maksimum çalışma sıcaklığı 300°C ile sınırlı olduğundan kendi çalışmamızda

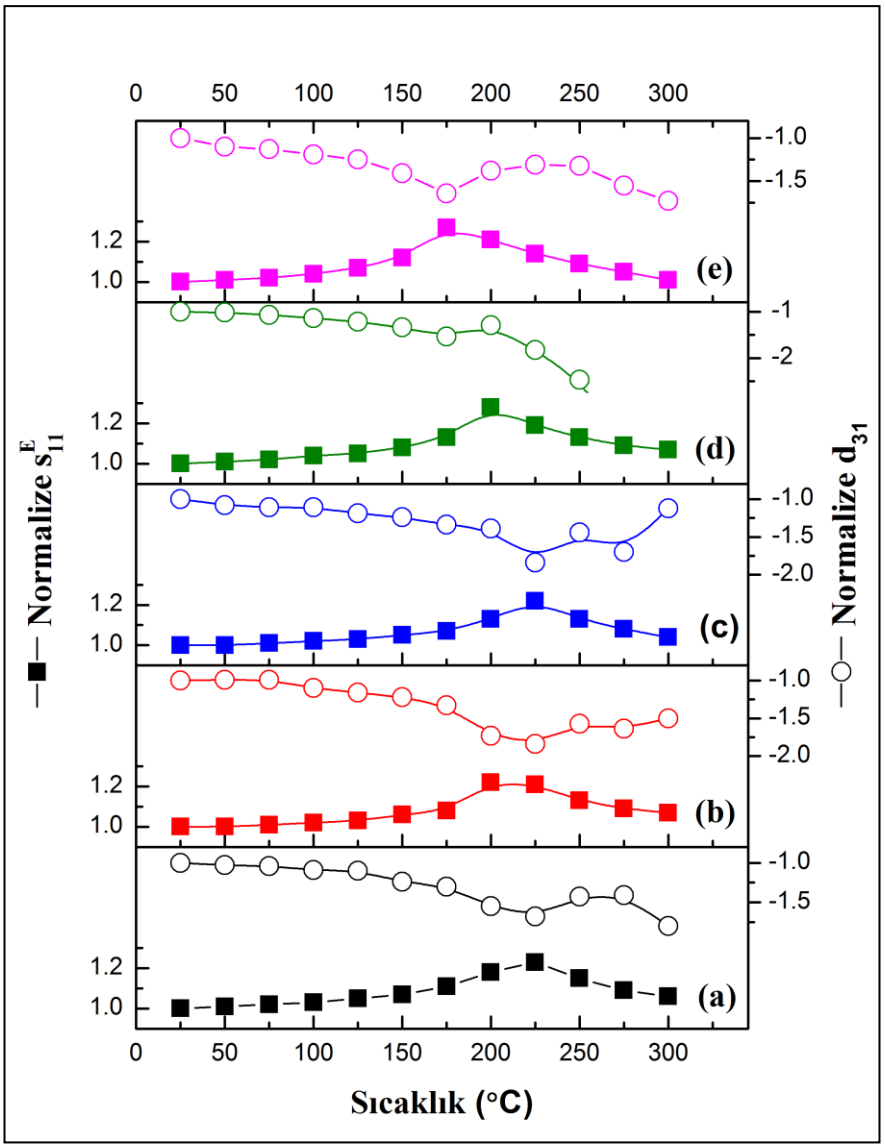
empedans spektrumunun depolarizasyon nedeniyle düz hale geldiği sıcaklıklar gözlemlenememiştir.

Şekil 4.27'de KNN-KCN esaslı seramiklerden hazırlanan ince disk ve plaka şeklindeki radyal/kalınlık genleşme ile yanal uzama standart numunelerinden elde edilmiş empedans spektrumları kullanılarak hesaplanmış olan elektromekanik bağlaşma katsayılarının sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştikleri gösterilmiştir. Piezoelektrik bir malzemede mekanik ve elektrik enerjilerinin birbirlerine çevrilebilmesinin bir ölçüsü olması ve birçok elektriksel ve elektromekanik katsayı ile yakından ilişkili olması sebebiyle elektromekanik bağlaşma katsayılarının sıcaklığa bağlı davranışları üzerine özellikle durulmuştur. Görüldüğü üzere tüm kompozisyonların sahip oldukları elektromekanik bağlaşma katsayıları belli sıcaklıklara kadar neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergilemiştir. Katkısız, $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN için 175-200°C, Yb_2O_3 ile katkılanmış KNN-KCN için 150-175°C, Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN içinse 125-150°C'den itibaren elektromekanik bağlaşma katsayılarının artan sıcaklıkla beraber genellikle azalma eğilimi sergilemiş oldukları görülmektedir. Bu, elektromekanik bağlaşma katsayılarının termal stabilitelerinin KNN-KCN'ye yapılan $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 katkıları ile değişmediği ancak Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkıları ile bir miktar kötüleşmiş olduğu anlamına gelmektedir. Elektromekanik bağlaşma katsayılarının termal stabilitesindeki kötüleşme yapılan katkılar (Yb_2O_3 veya Sb_2O_5) nedeniyle ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklıklarının daha düşük sıcaklıklara kayması ile ilintilidir. Tablo 4.8'de TCF'nin azalma/artma eğiliminin değiştiği kritik sıcaklıklar ile Şekil 4.27'deki kritik sıcaklık değerlerin uyum teşkil etmiş oldukları görülmektedir. KNN-KCN, PZT4 ve PZT8 seramiklerinin sahip oldukları sıcaklığa bağlı değişimlerini de incelemiş olan Zhang ve ark. [Zhang et al., 2009] yaptıkları çalışmada KNN-KCN'nin ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığına (~180°C) kadar k_p değerinin çok az arttığını bu sıcaklığın üzerinde ise keskin bir biçimde azaldığını ancak sert PZT seramiklerinin k_p değerlerinin ise sıcaklık arttıkça gittikçe azaldığını ortaya koymuşlardır. Bu, sert PZT seramikleri ile kıyaslandığında KNN-KCN seramiğinin kendi faz geçiş sıcaklığına kadar daha stabil bir davranış sergilemiş olduğu anlamına gelmektedir. Bu çalışmadaki özellikle daha yüksek $T_{O\rightarrow T}$'ye sahip katkısız ve $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin üstün termal stabiliteye sahip oldukları aşikardır. Tüm bunlar aslında faz geçişlerinin elektriksel özellikler üzerindeki çarpıcı etkisini göstermektedir.



Şekil 4.27: Elektromekanik bağlaşma katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN. b) KNN-KCN-ZnSn. c) KNN-KCN-Sn. d) KNN-KCN-Yb. e) KNN-KCN-Sb.

Şekil 4.28'de KNN-KCN esaslı seramiklerin sahip oldukları elastik katsayılar (s_{11}^{E}) ve piezoelektrik yük katsayılarının (d_{31}) sıcaklığa bağlı değişimleri gösterilmiştir. Oda sıcaklığındaki değerlerinin bire eşit olduğu kabul edilerek normalize edilen s_{11}^{E} ve d_{31} değerleri grafikte sırasıyla şeklin sol tarafında karesel simgelerle ve sağ tarafında içi boş dairesel simgelerle temsil edilmektedir.



Şekil 4.28: Elastik katsayılar (s_{11}^E) ve piezoelektrik yük katsayılarının (d_{31}) sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN. b) KNN-KCN-ZnSn. c) KNN-KCN-Sn. d) KNN-KCN-Yb. e) KNN-KCN-Sb.

Artan sıcaklıkla birlikte tüm kompozisyonlarda belli sıcaklıklara kadar s_{11}^E değerlerinde pozitif yönde ve d_{31} değerlerinde ise negatif yönde artışların meydana geldiği görülmektedir. Değerlerin yerel pik noktasına ulaştığı bu kritik sıcaklıklar katkısız ve $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 katkılı KNN-KCN için 225°C iken, Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN için 175-200°C, Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN içinse 175°C'dir. Görüldüğü üzere KNN-KCN esaslı seramiklerin sahip oldukları $T_{O\rightarrow T}$ (bkz. Tablo 4.3) ile bu kritik sıcaklıkların uyum teşkil ettikleri görülmektedir. Ortorombik-tetragonal faz geçişlerinin meydana geldiği sıcaklıklar civarında s_{11}^E değerlerinde (oda sıcaklığındaki değerlere kıyasla) yaklaşık %20'lik ve d_{31} değerlerinde ise yaklaşık

%50'lik değişimlerin meydana gelmiş olduğu görülmektedir. s_{11}^{E} esasen yanal uzama standart numunesinin ana f_r'sine diğer bir deyişle sadece f_r değerinin sıcaklığa karşı değişimine bağlıdır. Oysa d_{31} esasen s_{11}^{E}, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ ve k_{31}'in hepsine birden bağlı olduğundan tüm bu parametrelerin sıcaklığa bağlı değişimlerinden etkilenmektedir. Ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklığı civarına kadar KNN-KCN seramiklerinin k_{31}'lerinde değişim olmamasına rağmen s_{11}^{E} ve $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ değerlerinin sırasıyla ~%20 ve ~%50 artmış olduğu göz önüne alındığında d_{31}'teki değişimlerin özellikle elastik katsayı ve dielektrik sabitteki değişimden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Özetlemek gerekirse, KNN-KCN esaslı seramiklerin elektrik ve elektromekanik parametrelerin sıcaklığa bağlı değişimlerini göz önüne aldığımızda bu seramiklerin çalışma sıcaklık üst sınırını belirleyen faktörün $T_{O\rightarrow T}$ olduğu aşikardır. Bu açıdan değerlendirdiğimizde KNN-KCN, KNN-KCN-ZnSn ve KNN-KCN seramiklerinin güvenli çalışma sıcaklığı üst sınırının yaklaşık 175-200°C, KNN-KCN-Yb ve KNN-KCN-Sb'nin ise yaklaşık 150-175°C olduğu söylenebilir. PZT esaslı ticari seramiklerinin güvenli çalışma sıcaklıklarının maksimum 150°C (~ 1/2 T_c) sınırlı olduğu düşünülürse KNN-KCN esaslı seramiklerin daha geniş sıcaklık aralığında kullanılmaya aday kurşunsuz alternatif bir ferroelektrik malzemeler olduğu açıktır.

4.6.4. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Kompleks Empedans Spektroskopisi ve İletkenlik Analizleri

Kompleks empedans spektroskopisi çok kristalli malzemelerde geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında uygulanan alternatif potansiyel farka karşılık oluşan elektriksel tepkileri analiz etmek için kullanılan deneysel bir tekniktir. Bu teknik genel olarak malzemenin dielektrik özellikleri ve mikroyapısı arasında ilişki kurulabilmesini sağlamaktadır. Malzemenin AC elektriksel tepkileri kompleks geçirgenlik (ε*), kompleks empedans (Z*) ve kompleks elektriksel modül (M*) ile ifade edilmekte olup bunlar birbirleriyle yakından ilişkilidirler [Moulson and Herbert, 2003], [Hou and Kumar, 2011], [Lanfredi and Rodrigues, 1999], [Nobre and Lanfredi, 2003], [Saidi et al., 2015]. Eşitlik 4.13-4.16'daki ifadeler kompleks geçirgenlik, empedans ve elektriksel modül parametreleri yanı sıra bunların birbirleri ile olan ilişkilerini göstermektedir.

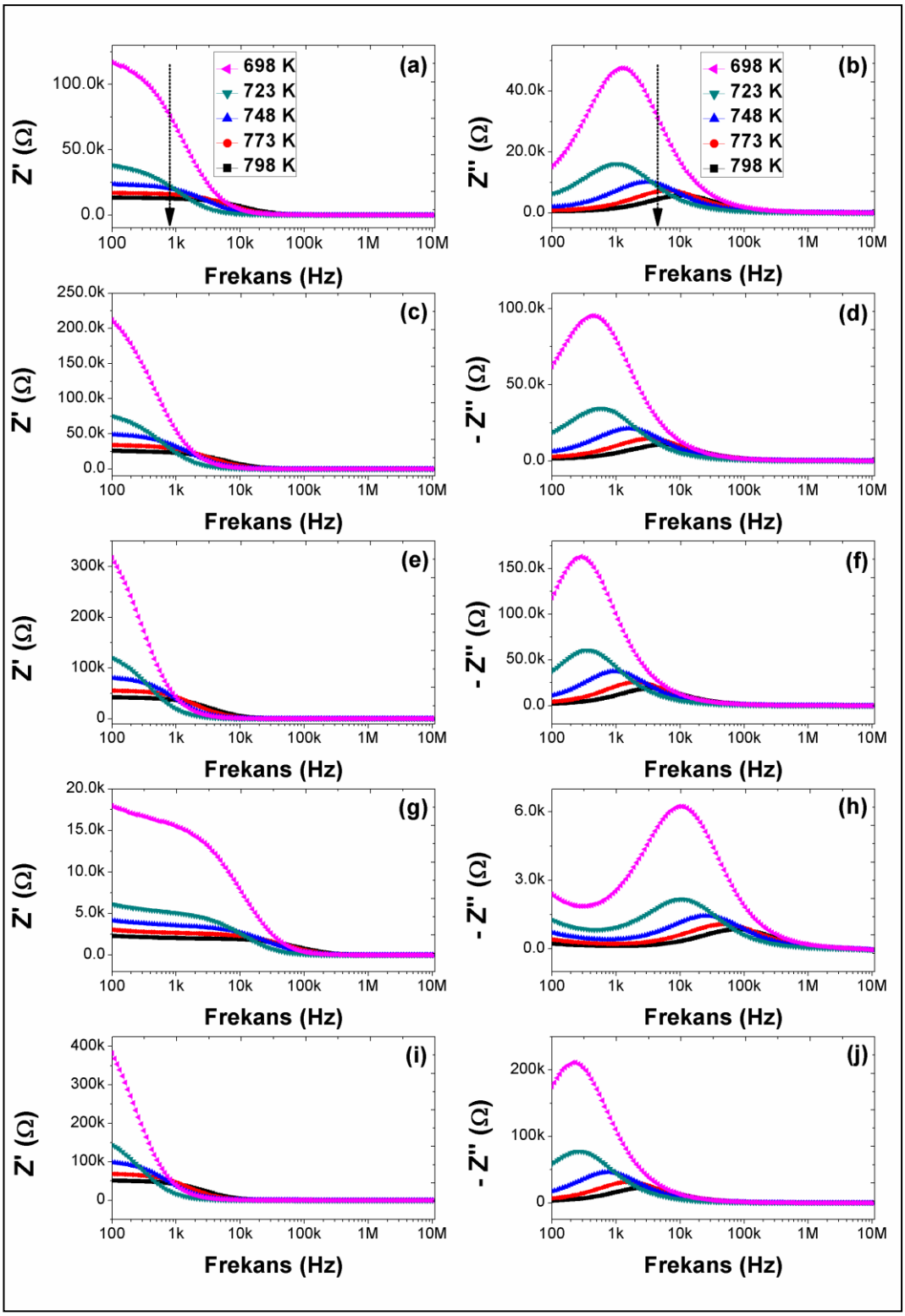
$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{R}{1 + (wRC)^2} - j\frac{wR^2C}{1 + (wRC)^2} \tag{4.13}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{-Z''}{wC_0(Z^*)^2} - j\frac{Z'}{wC_0(Z^*)^2} \tag{4.14}$$

$$M^* = M' - jM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} - j\frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \tag{4.15}$$

$$\tan\delta = \frac{Z'}{-Z''} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{4.16}$$

Z*: Kompleks Empedans (Ω), Z′: Reel empedans (Ω), Z′′: Sanal empedans, w=2πf, R: Direnç (Ω), C: Kapasitans (F), ε*: Kompleks geçirgenlik, ε': Reel geçirgenlik, ε'': Sanal geçirgenlik, M*: Kompleks elektriksel modül, M': Reel elektriksel modül, M'': Sanal elektriksel modül, $j = \sqrt{-1}$. Eşitlik 4.13-16'daki gibi formülize edilmiş bu ilişkiler farklı koşullar (sıcaklık ve frekans) altındaki çeşitli elektriksel parametrelerin davranışları hakkında geniş grafiksel analiz fırsatları sunmaktadır. Bu çalışmada seramiklerin sahip oldukları kompleks elektriksel parametreleri ölçmek için paraelektrik fazın var olduğu sıcaklıklar ($T > T_c$) seçilmiş olup ölçümler 698°K ile ölçüm sisteminin çalışma üst limiti olan 798°K arasında 50°K'lik farklar ile alınmıştır. Şekil 4.29'da empedansın reel ve sanal kısımlarının 100Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri gösterilmiştir. Reel empedans (Z') düşük frekanslarda sigmoidal bir davranış sergilemiş olup farklı sıcaklıklarda elde edilen tüm eğriler yaklaşık 10 kHz'de doyuma ulaştıktan sonra sıcaklıktan bağımsız olarak birleşmektedirler. Reel empedans şiddetlerinde gözlemlenen azalma esasen AC iletkenliğinin hem sıcaklığa hem de frekansa bağlı olarak artmasından kaynaklanmaktadır [Hou and Kumar, 2011], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012], [Saidi et al., 2015]. Sıcaklıkla beraber azalan bariyer özelliklerinin bir sonucu olarak uzay yükleri ve uzay yük polarizasyonu ortaya çıkmaktadır [Mensur-Alkoy et al., 2013]. Bunun yanında, düşük frekanslarda artan sıcaklıkla beraber Z' değerlerinin azalması KNN-KCN esaslı seramiklerin yarı-iletkenlerdeki direncin negatif sıcaklık katsayısı davranışına benzer bir davranışa sahip olduğunu göstermektedir [Saidi et al., 2015], [Rani et al., 2013].



Şekil 4.29: Reel empedans (Z') ve sanal empedans (Z'') değerlerinin 100 Hz ile 10 MHz arası frekanslarda sıcaklığa bağlı değişimleri. a-b) KNN-KCN, c-d) KNN-KCN-ZnSn, e-f) KNN-KCN-Sn, g-h) KNN-KCN-Yb, i-j) KNN-KCN-Sb.

KNN-KCN esaslı seramiklerde özellikle yapıdaki Cu^{2+} iyonlarının B-konumundaki Nb^{5+} iyonlarının yerine geçerek oksijen boşluklarının ($V_O^{\bullet\bullet}$) oluşumuna

neden olduğundan daha önceden bahsetmiştik (bkz. Bölüm 4.6.2). Perovskit yapıdaki en hareketli kusurlar olan $V_O^{\bullet\bullet}$ uzay yüklerinin oluşmasına neden olmakta, bu kusurlar termal olarak aktive oldukları için artan sıcaklıkla beraber iletkenliğin artmasını sağlamaktadırlar [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Saidi et al., 2015], [Rani et al., 2013].

Şekil 4.29'un sağ tarafında ise empedansın sanal kısmının (Z") frekansa ve sıcaklığa göre nasıl değiştiği gösterilmiştir. Frekans artışıyla beraber asimetrik şekle sahip Z" değerleri öncelikle artmakta ve ardından belli frekanslarda (f_{max}, gevşeme frekansı) pik noktalarına ulaşmaktadırlar. Bu karakteristik davranış dielektrik gevşemenin (relaxation) önemli göstergelerindendir. Artan sıcaklıkla beraber pik şiddetleri azalmakta iken pik genişlikleri artmaktadır. Bu malzemelerde sıcaklığa bağlı dielektrik gevşemenin var olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla dielektrik gevşeme frekansı da arttığı için uzay yükleri gevşemek için çok daha az zaman bulmaktadır.

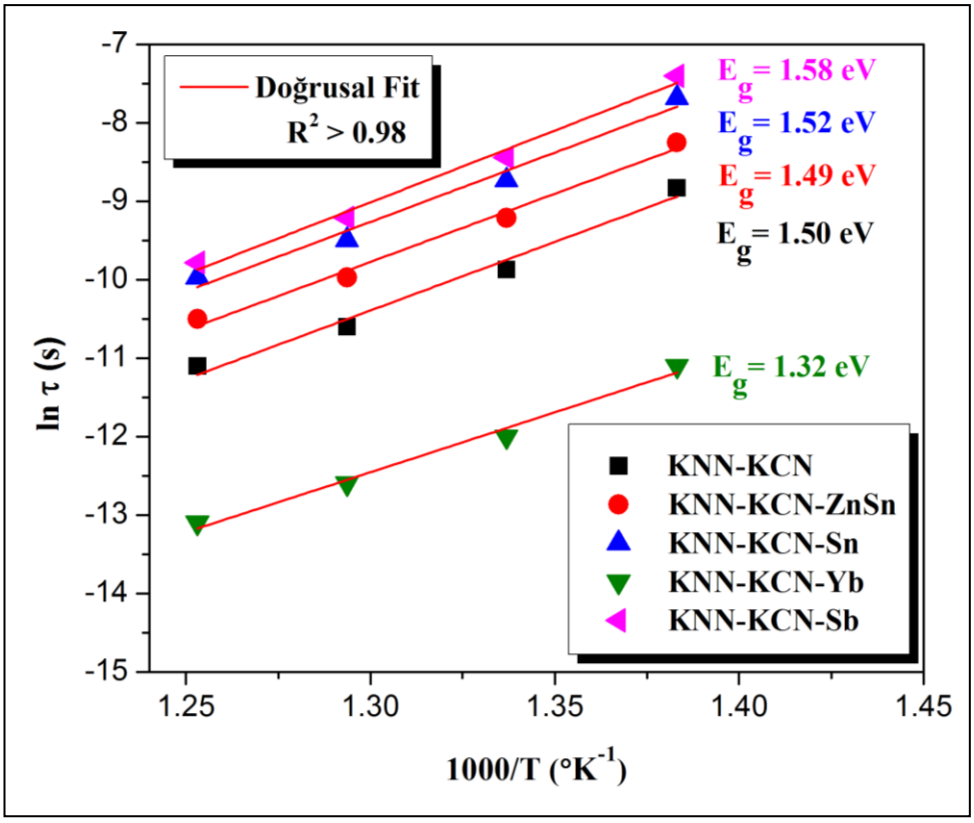
Diğer yandan yüksek sıcaklıklarda pik şiddetinin azalmış olması malzemenin elektriksel direnç doğası gereği kayıpların artmasıyla alakalı olup dielektrik gevşemenin artan sıcaklıkla birlikte daha zor olacağını göstermektedir. Zira artan sıcaklıkla birlikte piklerin genişleyip şiddetlerinin azalması aslında malzemede çoklu gevşeme davranışının ortaya çıktığı diğer bir deyişle Debye tipi (tek gevşeme frekanslı) davranıştan uzaklaşıldığı anlamına gelmektedir. Öte yandan pik şiddetlerinin maksimum olduğu f_{max} değerlerinin artan sıcaklıkla beraber daha yüksek frekanslara doğru kayma sebebi malzemedeki elektriksel gevşemenin tipine ve şiddetine bağımlıdır. Yüksek frekanslarda Z" değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olarak birleşmesi ise muhtemelen malzemelerde uzay yüklerinin birikmesinden kaynaklanmaktadır [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Saidi et al., 2015], [Rani et al., 2013], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012].

Farklı sıcaklıklara ait Z"-Frekans grafikleri kullanılarak malzemelerin sahip oldukları gevşeme zamanları (τ) Eşitlik 4.17'de gösterilmiş olan formül baz alınarak hesaplanabilmektedir [Lanfredi and Rodrigues, 1999], [Nobre and Lanfredi, 2003]. Eşitlik 4.18'deki gösterildiği gibi Arhenius tipi bir ifade ile tanımlanan τ değerleri farklı sıcaklıklar için elde edildikten sonra sıcaklığın °K cinsinden tersine (1000/T) karşı ln τ grafiği oluşturulmakta, grafikteki doğrusal fit eğimleri ise yük taşıyıcılarının gevşemesi için gerekli olan termal aktivasyon enerjisine (E_g) karşılık gelmektedir.

$$2\pi f_{max}\tau = 1 \tag{4.17}$$

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \tag{4.18}$$

τ_o: eksponansiyel sabit (s), k: Boltzmann sabiti ($8.6\cdot10^{-5}$ eV/°K), T: Sıcaklık (°K). Şekil 4.30'da KNN-KCN esaslı seramiklerin 723-798°K arasındaki Z"-frekans eğrilerinden elde edilmiş olan sıcaklığın tersine karşı ln τ grafikleri gösterilmiştir. Yapılan doğrusal fitlerin eğimlerinden elde edilen E_g değerlerinin tüm kompozisyonlar için 1.32-1.58 eV arasında değiştiği görülmektedir. E_g esasen yük taşıyıcıların hopping mekanizmasıyla komşu kafese geçmesi için gerekli olan enerjiyi ifade etmektedir. Perovskit yapıdaki hareketli $V_O^{\bullet\bullet}$'nın sıcaklık etkisiyle mobilitelerindeki artışın uzay yük oluşumlarına neden olduğu düşünülmektedir. Uzay yüklerinin yüksek frekans seviyelerine kadar AC elektrik alana riayet edeceği ve daha kısa gevşeme zamanına sahip olacağı farz edilir [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012].



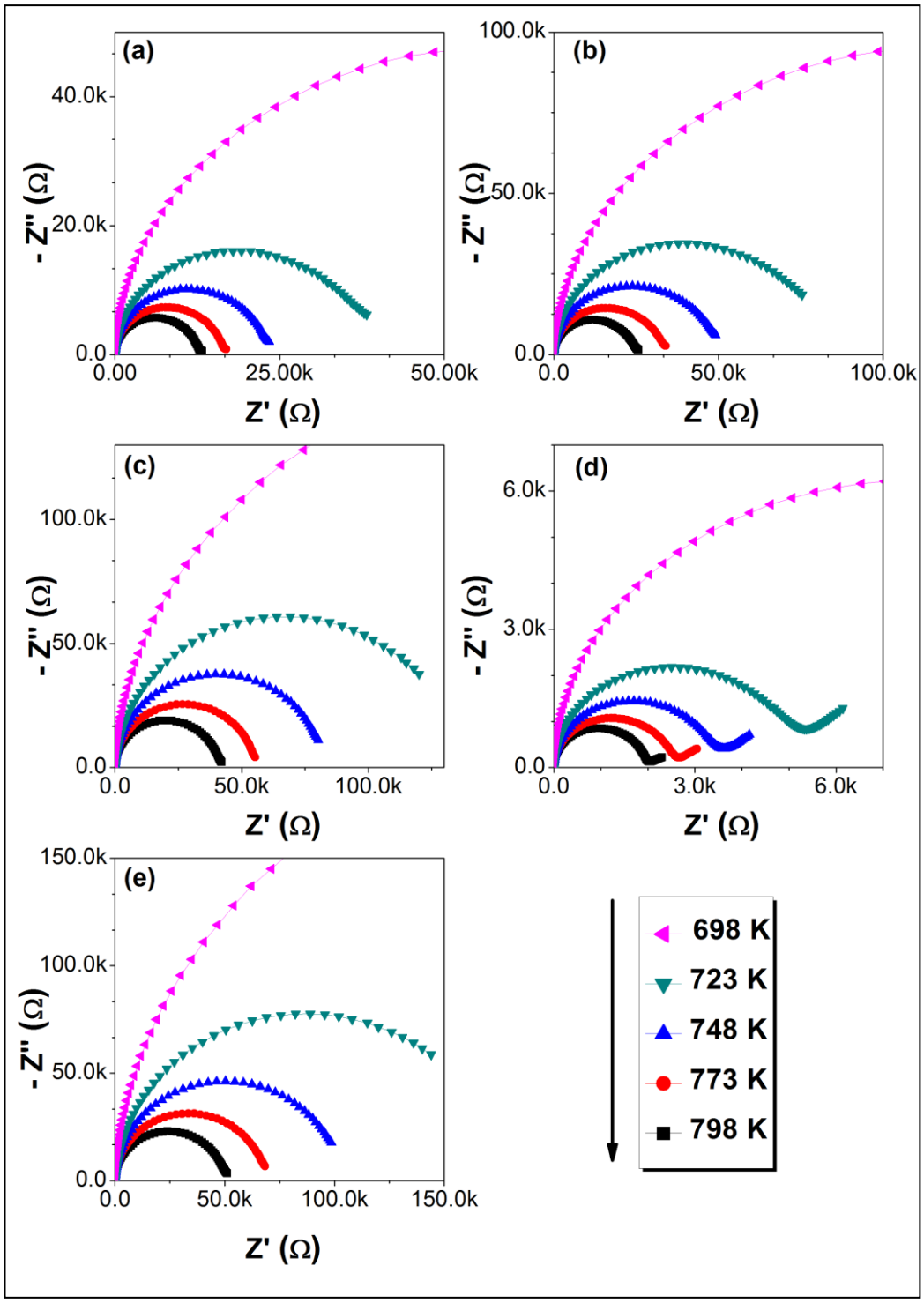
Şekil 4.30: 723-798°K arasındaki Z"-frekans eğrilerinden elde edilmiş olan sıcaklığın tersine karşı ln τ grafikleri.

KNN-KCN esaslı seramiklerde yük taşıyıcıların hopping mekanizmasıyla komşu kafese geçmesi için gerekli olan enerjilerin $V_O^{\bullet\bullet}$'nın haraket etmesi için gereken enerjiden (1 eV) yüksek olması bu seramiklerde iletkenliği sağlayan ana unsurun $V_O^{\bullet\bullet}$ olduğunu göstermektedir [Saidi et al., 2015], [Sen et al., 2007]. Zira, CuO ile modifiye edilmiş KNN esaslı seramiklerin empedans değerleri yapıdaki hareketli $V_O^{\bullet\bullet}$ iletkenliği arttırması nedeniyle kayda değer miktarda azalmaktadır [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Rani et al., 2013]. Seramiklerin sahip olduğu Z' ve Z'' değerleri ile hesaplanmış olan E_g değerlerinin uyum teşkil ettikleri görülmektedir. Daha yüksek E_g yük taşıyıcıların hareketlerinin daha zor olacağı dolayısıyla iletkenliğin daha düşük empedansın ise daha yüksek olacağı anlamına gelmektedir. En düşük Z' ve Z'' değerlerinin KNN-KCN-Yb seramiklerinde elde edilmiş olması 698-798°K arasında özellikle dielektrik kayıp değerlerinin diğerlerine nazaran çok daha yüksek (> %40) olması nedeniyle malzemedeki iletkenliğin yüksek olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu durum Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN seramiklerinde tane sınır, gözenek ve/veya mikro çatlaklar, elektron çığı (avalanche) vb. vesilesiyle oluşan diğer iletkenlik mekanizmalarının var olabileceğini göstermektedir.

Kompleks empedans davranışı Cole-Cole (ya da Nyquist) grafiği diye anılan, reel empedansın (Z') sanal empedansa (Z'') karşı değişimini ifaden grafikle de belirlenebilmektedir. Bu metot esasen atomik ve mikroskobik sevideki gevşeme etkisini belirlemek için kullanılmakta olup genel olarak Cole-Cole analizi ile tane, tane sınırı ve elektrotların empedans spektrumuna katkısı incelenmektedir [Moulson and Herbert, 2003]. Şekil 4.31'de KNN-KCN esaslı seramiklerin farklı sıcaklıklarda ($T > T_c$) elde edilmiş Cole-Cole grafikleri gösterilmiştir. Bu grafikteki eğriler doğaları gereği yarı çember (semicircle) şeklinde olup çok kristalli malzemeler genellikle Eşitlik 4.19'daki Cole-Cole eşitliği ile ifade edilmektedir [Hou and Kumar, 2011].

$$Z^* = \frac{R_g}{\left[1 + (jw\tau_g)^{n_1}\right]} + \frac{R_{gb}}{\left[1 + (jw\tau_{gb})^{n_2}\right]} \tag{4.19}$$

R_g: Tane direnci, R_{gb}: Tane sınırı direnci, τ_g ve τ_{gb}: Tane ve tane sınırı gevşeme zamanları, n_1 ve n_2: Çoklu dağınık (polydispersive) gevşeme katsayıları. Çok kristalli malzemelerin sahip oldukları tane sınırlarından ötürü Cole-Cole grafikleri birbirini takip eden iki yarı-çember şeklinde olmaktadır.



Şekil 4.31: Kompleks empedans Cole-Cole eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

Tane etkisi grafiğin sol tarafındaki yüksek frekans gölgesinde, tane sınırı etkisi ise grafiğin sağ tarafındaki düşük frekans bölgesinde gözlemlenebilmektedir. Bu çalışmada tane sınır etkisi KNN-KCN-Yb hariç diğerlerinde belirgin değildir.

Ölçüm yapılan cihazla 100 Hz'den daha düşük frekanslar taranamadığı KNN-KCN-Yb'deki tane sınırından kaynaklanan yarı çember de tam olarak ortaya çıkmamıştır. CuO ile katkılanmış KNN seramiklerindeki tane sınırı etkisinin Cole-Cole grafiklerinde gözlemlendiği bildirilmiştir [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012], [Rani et al., 2013]. Düşük sıcaklıklarda yay şeklinde olan eğriler artan sıcaklıkla beraber iletkenliğin artması nedeniyle şeklen daha belirgin yarı çember halini almaktadır. Tek bir gevşeme frekansının var olduğu ideal Debye tipi gevşeme durumda yarı çemberin merkezi Z' ekseni üzerinde bulunmasına rağmen Debye davranışında meydana gelen sapma nedeniyle merkez bu eksenin aşağısında bulunduğundan daha ziyade basık yarı çember (ya da yay) şekli ortaya çıkmaktadır.

Çok kristalli KNN esaslı malzemelerin tane (veya tane sınırı) etkisi basit RC eş değer devresi ile ifade edilmektedir. Bu bağlamda taneden kaynaklanan yarı çemberin Z' eksenini kestiği değer R_b bulk DC dirence denk gelmektedir [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Lanfredi and Rodrigues, 1999]. Eşitlik 4.19'daki ifadenin modifiye edilmesi ile yarı çemberin merkezi dolayısıyla R_b değerleri belirlenebilmesine rağmen özellikle düşük sıcaklıklarda (örneğin oda sıcaklığı) malzemeler genelde yüksek direnç sergiledikleri için hesaplamalarda büyük hatalar yapılabilmektedir. Bu yüzden öncelikle seramiklerin sahip oldukları C_b Eşitlik 4.20'deki ifade baz alınarak yüksek frekanslardaki -Z'' değerlerinden hesaplanabilmektedir [Nobre and Lanfredi, 2003].

$$-\mathrm{Z}'' = \frac{1}{j\mathrm{C_b}2\pi f} \tag{4.20}$$

$-\mathrm{Z}''$ değerleri $1/2\pi$f'e karşı çizildiğinde yüksek frekanslarda doğrusal bir davranışın varlığı görülmektedir. Bu bölgedeki doğrunun eğiminin tersi belirlenerek seramiklerin sahip oldukları C_b değerleri hesaplanmıştır. Diğer yandan elde edilen C_b ve f_{max} değerleri kullanılarak Eşitlik 4.21 ile seramiklerin R_b değerleri belirlenmiştir.

$$2\pi f \mathrm{R_b C_b} = 1 \tag{4.21}$$

Tablo 4.9'da KNN-KCN esaslı seramiklerin farklı sıcaklıklardaki f_{max} ile Eşitlik 4.20-4.21 kullanılarak hesaplanmış olan R_b ve C_b değerleri gösterilmiştir. R_b ve C_b değerleri numune boyutlarına bağlı olduğundan seramiklerin sahip olduğu R_b

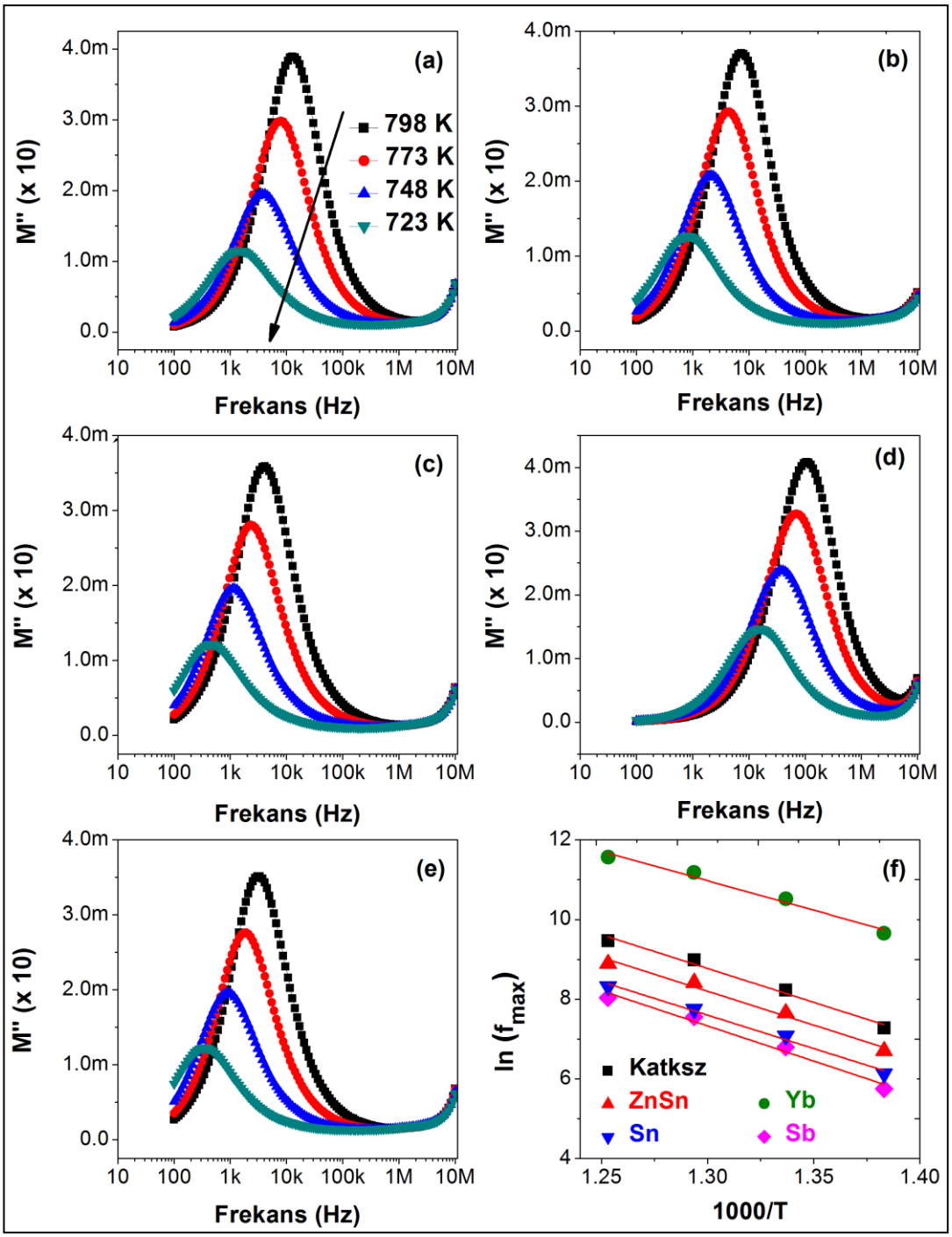
Tablo 4.9: KNN-KCN esaslı seramiklerinin R_b, C_b ve f_{max} değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri.

Kompozisyon Özellik	**Sıcaklık (°K)**				
	698	**723**	**748**	**773**	**798**
KNN-KCN					
R_b (kΩ)	125	38.7	22.3	15.8	12.6
C_b (nF)	0.97	3.80	2.31	1.52	1.18
f_{max} (Hz)	1311	1084	3091	6627	10672
KNN-KCN-ZnSn					
R_b (kΩ)	271	88.5	52.5	33.7	23.6
C_b (nF)	1.28	2.94	1.91	1.39	1.12
f_{max} (Hz)	460	612	1586	3400	6024
KNN-KCN-Sn					
R_b (kΩ)	425.9	157.4	80.4	50.9	40
C_b (nF)	1.31	2.93	2.01	1.48	1.17
f_{max} (Hz)	285	345	985	2111	3400
KNN-KCN-Yb					
R_b (kΩ)	35.5	5.4	3.8	2.6	2.1
C_b (nF)	0.68	2.77	1.66	1.24	0.98
f_{max} (Hz)	6626	10672	25164	49037	78975
KNN-KCN-Sb					
R_b (kΩ)	540	210	104	67.4	47.6
C_b (nF)	1.25	2.93	2.07	1.49	1.19
f_{max} (Hz)	236	260	740	1586	2810

ve C_b değerlerinin kendi aralarında karşılaştırılabilmesi için numunelerin alan/kalınlık oranları özdeş olacak şekilde hazırlanmıştır (alan/kalınlık oranları ortalama 0.095 mm ± 0.005'dir). Görüldüğü üzere artan sıcaklıkla birlikte tüm seramiklerin sahip oldukları R_b değerleri azalırken f_{max} değerleri ise genel olarak daha yüksek frekanslara doğru kaymaktadır. Sıcaklıkla beraber R_b değerlerinin azalması esasen yapıdaki $V_O^{\bullet\bullet}$ mobilitelerinin artması nedeniyle malzeme iletkenliğinin artması ile alakalıdır. Bu, KNN-KCN esaslı seramiklerin direncin

negatif sıcaklık katsayısı davranışı sergilediğini göstermektedir [Saidi et al., 2015], [Rani et al., 2013], [Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012]. Seramiklerin sahip oldukları C_b değerlerinin ise 723°K'de pik değerlere ulaştıktan sonra artan sıcaklıkla beraber azalan bir eğilim sergilemiş oldukları görülmektedir. KNN-KCN'ye yapılan Yb_2O_3 katkısı hariç diğer tüm katkıların malzeme direncini arttırmış olduğu gözlemlenmektedir. KNN-KCN-Yb seramiğinin daha düşük direnç değerlerine sahip olması altında yatan nedenin paraelektrik bölgede dielektrik kayıpların çok hızlı artış sergileyerek yüksek değerlere ulaşması olduğu düşünülmektedir (bkz. Şekil 4.15).

Eşitlik 4.15'teki gibi ifade edilen M* aynı zamanda $1/\varepsilon^*$'ye eşit olup esasen malzemedeki iletkenlik ve iyonların gevşemesi arasında bağlantı kurulması için kullanılmaktadır. Sanal elektriksel modül (M") elektrik alan altında malzemedeki enerji kayıplarının bir göstergesidir [Hou and Kumar, 2011]. Şekil 4.32.a-e'de KNN-KCN esaslı seramiklerin sahip oldukları sanal elektriksel modüllerinin (M") sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Öncelikle frekansın artmasına bağlı olarak artarak pik noktasına ulaşan M" belli bir frekansın üzerinde azalma eğilimi sergilemektedir. Yüksek frekanslarda (> 1MHz) ise sıcaklıktan bağımsız olarak M" değerleri birleşmektedir. Bu davranış karakteristik lokal olmayan (long-range) iletenlik prosesi ve tanδ'nin artışıyla ile ilintilidir [Hou and Kumar, 2011]. M" piklerinde gözlemlenen asimetrik genişleme bu seramiklerdeki gevşeme davranışlarının Debye tipi gevşeme davranışı olmadığını göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte gevşeme frekanslarının artmış oldukları diğer bir deyişle pik pozisyonlarının daha yüksek frekanslara doğru kaymış oldukları göze çarpmaktadır. Bu davranış dielektrik gevşemenin termal olarak aktive olmasında yük taşıyıcıların hopping mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Öte yandan sıcaklık artışı pik şiddetlerinin artmasına da neden olmaktadır. Seramiklerin hem f_{max} hem de maksimum M" değerlerinin sıcaklık artışıyla değişiyor olması kapasitans değerlerinin değişmesi ile ilgilidir. Zira sıcaklık artışıyla beraber sadece f_{max}'ın kaymış olması direncin değişimini, f_{max} değişmeksizin M" şiddetinin artması ise hem direnç hem de kapasitansın değişimini göstermektedir [Nobre and Lanfredi, 2003]. M" pikinin sol tarafındaki düşük frekans bölgesi iyonların uzun mesafeler kat ettikleri, pikin sağ tarafındaki yüksek frekans bölgesi ise iyonlar sınırlı bir bölgede serbestçe hareket ettikleri bölgeleri göstermektedir. Başka bir deyişle M" pik noktaları iyonların lokal ya da uzun mesafeli hareket edebilecekleri bölgeleri ayıran gevşeme frekanslarını (f_{max}) göstermektedir [Hou and Kumar, 2011].



Şekil 4.32: Sanal elektriksel modüllerin (M") sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişimleri ile gevşeme frekanslarının (f_{max}) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

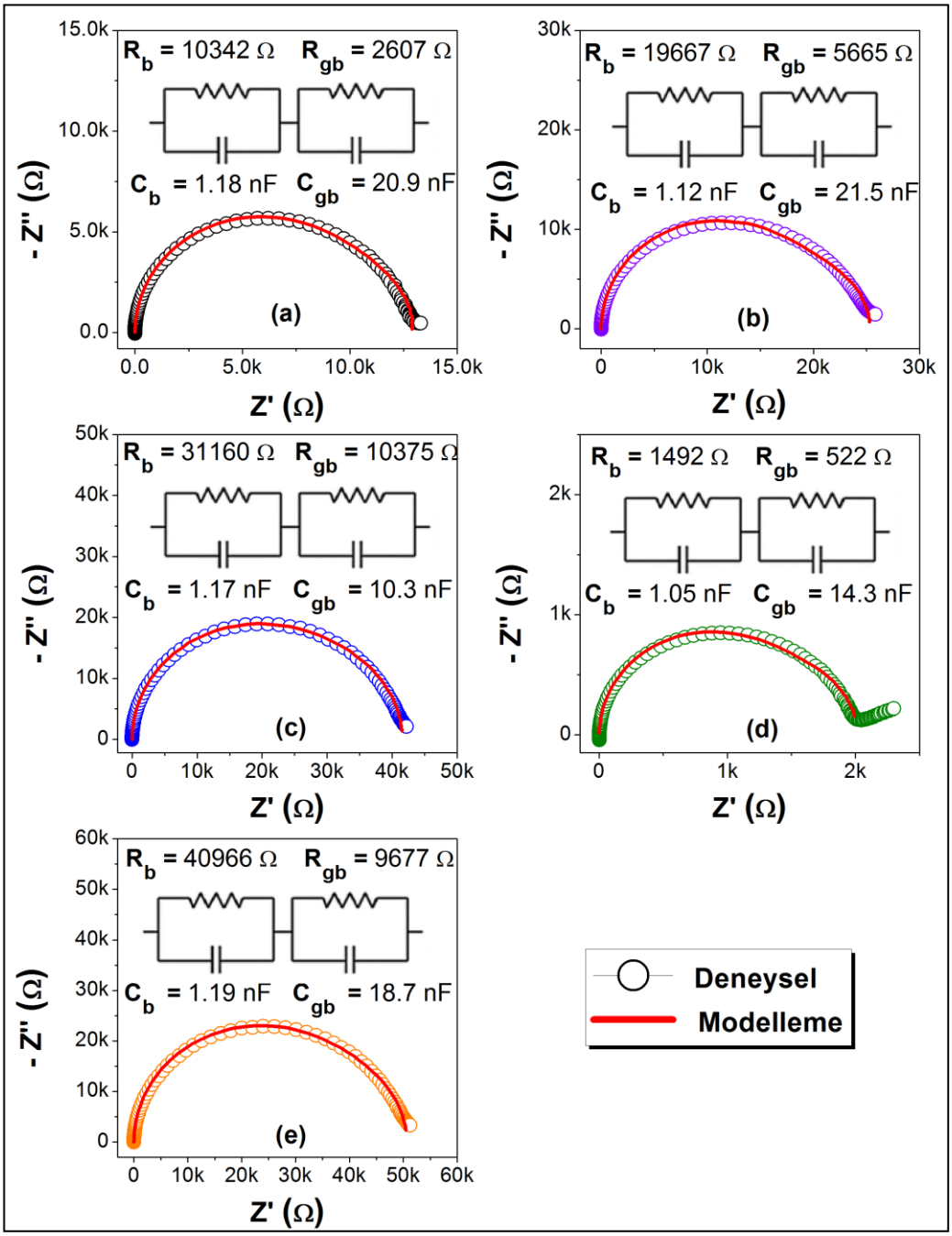
M"-frekans grafiklerinden elde edilen f_{max} değerleri Eşitlik 4.22'deki gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.32.f'de KNN-KCN esaslı seramiklerin 723-798°K arasındaki M"-frekans eğrilerinden elde edilmiş olan sıcaklığın tersine karşı ln f_{max} grafikleri gösterilmiştir.

$$f_{max} = f_o \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right) \quad (4.22)$$

E_r: iyonların gevşeme prosesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (eV), f_o : eksponansiyel sabit (Hz), k: Boltzmann sabiti ($8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/°K), T: sıcaklık (°K). Yapılan doğrusal fitlerin eğimlerinden ($R^2 > 0.97$) elde edilen E_r değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 1.46, 1.46, 1.44, 1.27 ve 1.52 eV'dir. Bu değerler oksijen iyonlarının hareket etmesi için gereken değerden (1 eV) daha yüksek olmakla birlikte Şekil 4.30'daki gevşeme zamanı-sıcaklık grafiklerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri ile uyum teşkil etmektedir [Hou and Kumar, 2011], [Saidi et al., 2015], [Sen et al., 2007].

Aynı malzemenin aynı sıcaklıkta sergilememiş olduğu maksimum Z" (bkz. Şekil 4.29) ve maksimum M" (bkz. Şekil 4.32) değerlerinin gözlemlendiği frekansların (f_{max}) birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir. Zira M"-frekans grafiklerindeki f_{max} değerleri Z"-frekans eğrisindekilerden daha yüksektir. Böyle bir durumun ortaya çıkması KNN-KCN esaslı seramiklerde hem tane hem de tane sınırlarının etkisinin olduğunu göstermektedir. Tane ve tane sınırı birbiriyle seri şekilde bağlı olan iki farklı paralel RC eş değer devresi ile ifade edilmektedir (bkz. Şekil 4.33). M" spektrumu genellikle devredeki en küçük kapasitor değerine sahip tane tarafından, Z" spektrumu ise genellikle en yüksek dirence sahip tane sınırı tarafından domine edilmektedir. KNN-KCN esaslı seramiklerdeki gibi Z" ve M" değerlerinin farklı frekanslarda maksimuma ulaşıyor olması tane ve tane sınırlarının elektro-aktif bölgelerinin birbirlerinden farklı oldukları anlamına gelmektedir [Liu et al., 2015], [Rafiq et al., 2015]. Şekil 4.33'de EIS Spectrum Analyser 1.0 yazılımı [Web 7, 2016] ile tane ve tane sınırlarını ifade eden birbirlerine seri bağlı RC eşdeğer devre modeli kullanılarak hesaplanmış veriler ile deneysel olarak elde edilmiş veriler karılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Tüm kompozisyonlar için sadece 798°K'deki reel empedansa (Z') karşı sanal empedans (-Z") grafikleri modellenmiştir. Deneysel ve modelleme sonuçlarının birbirleri ile çok iyi şekilde uyum teşkil ettikleri görülmektedir. KNN-KCN-Yb seramiklerinde tane sınırından kaynaklanan yarım çemberin tam olarak ortaya çıkmaması nedeniyle hesaplamalarda büyük hatalar oluştuğu için modelleme sırasında düşük frekanslardaki veriler göz ardı edilmiştir. Her kompozisyon için modelleme sonuçlarından elde edilen tane ve tane sınırlarından kaynaklanan direnç ve kapasitans değerleri Şekil 4.33'de ayrıca

gösterilmiştir. Tablo 4.9'daki R_b ve C_b değerleri ile modelleme ile hesaplanmış değerleri karşılaştırdığımızda deneysel C_b değerlerinin modelleme sonuçları ile uyum teşkil ettikleri ancak R_b değerlerinin uyum teşkil etmedikleri göze çarpmaktadır. Eşitlik 4.21 kullanılarak elde edilen R_b değerleri modelleme ile hesaplanan değerlerden daha yüksektir.



Şekil 4.33: 798°K'deki reel empedansa (Z') karşı sanal empedans (-Z") deneysel verileri ile RC eşdeğer devreleri kullanılarak modellenerek elde edilen verilerin karşılaştırılması. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

R_b değerlerini Eşitlik 4.21'deki formül ile hesaplarken Z"-frekans eğrilerinden elde edilen f_{max} değerleri yerine M"-frekans eğrilerinden elde ettiğimiz f_{max} değerlerini kullandığımızda modelleme sonuçlarına çok daha yakın sonuçlara ulaşılabileceğini saptadık. Zira 798°K için bu yolla elde edilen R_b değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 10445, 19495, 33061, 1545 ve 43265 Ω olup bunların modelleme sonuçları ile oldukça uyum teşkil ettikleri görülmektedir. Bunun altında yatan neden M* değerinin Z* ve ε*'nin her ikisiyle birden ilişkili olması ile alakalı olabilir.

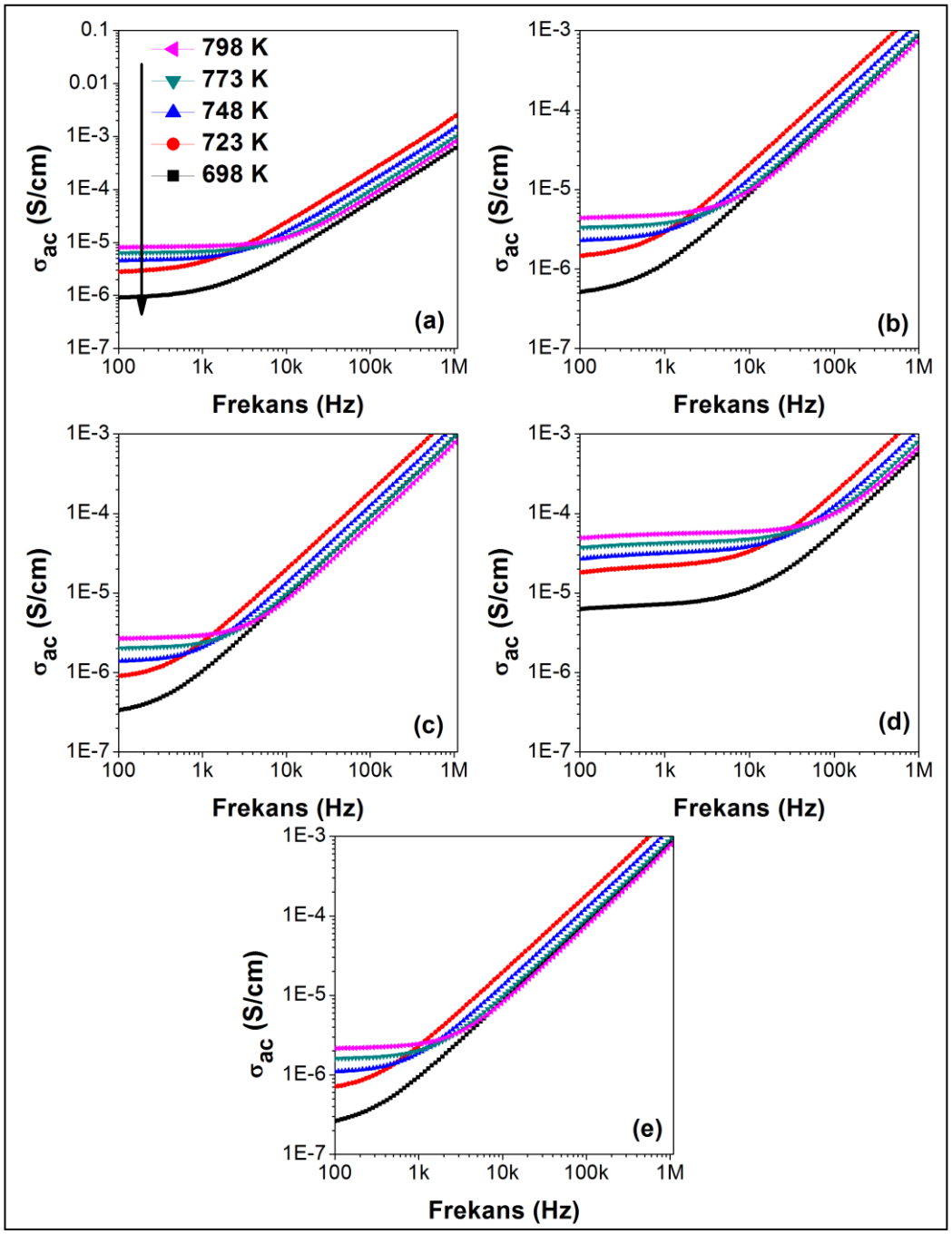
Şekil 4.34'de KNN-KCN esaslı seramikler için ve 723-798 °K arası sıcaklıklarda ölçülmüş AC iletkenlik (σ_{ac}) değerlerinin 10^2-10^6 Hz arası frekanslardaki değişimleri gösterilmiştir. Tüm kompozisyonlarda σ_{ac} değerlerinin düşük frekanslarda frekanstan bağımsız bir davranış sergiledikleri görülmektedir. Bu bölge DC iletkenlik (σ_{dc}) bölgesi olarak tanımlanmakta olup veriler altıncı derece polinoma fit edilerek σ_{dc} değerleri yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir (extrapolating). Sıcaklık artışına karşı çok hassas olduğu görülen σ_{dc} değerleri katkısız, $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 ve Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için sırasıyla 2.3-6.8, 1.9-3.5, 0.93-1.9, 18.5-53.8 ve 0.87-1.5 $\times 10^{-6}$ S/cm arasında değişmektedir. İletkenlik-frekans spektrumlarında belli bir frekanstan sonra iletkenliğin artan frekansa bağlı olarak artış sergilemiş olduğu bölge AC iletkenlik bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Kritik frekans aşıldıktan sonra iletkenlik artan frekans ile birlikte doğrusal olmayan bir artış eğilimi sergilemektedir çünkü bu bölgede artan frekans nedeniyle kapasitör admitansı direnç admitansından sayısal olarak çok daha büyük değerlere ulaşmaktadır [Prasit et al., 2008]. Diğer bir deyişle AC bölgesindeki iletkenlik artışı uzay yüklerinin artan frekans ya da yüksek sıcaklık nedeniyle azalması ile ilintilidir [Mensur-Alkoy et al., 2013], [Rani et al., 2013]. Seramiklerin sahip oldukları σ_{ac} esasen frekans, dielektrik sabit ve dielektrik kayıplarla yakından ilişkilidir (bkz. Eşitlik 4.23) [Moulson and Herbert, 2003].

$$\sigma_{ac} = w\varepsilon_r\varepsilon_o \tan\delta \tag{4.23}$$

σ_{ac}'nin artan sıcaklık ve/veya frekans ile artma eğilimi sergiliyor olması dielektrik özelliklerin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişmesiyle yakından ilişkilidir. KNN-KCN-Yb'deki iletkenliğin diğerlerine nazaran daha yüksek olması muhtemelen paraelektrik bölgede özellikle dielektrik kayıp değerlerinin hızla artması

ile alakalıdır. Bunun yanında malzemelerdeki iletkenlik temel olarak Eşitlik 4.24'deki ifade edildiği gibi elektriksel yük (Q), elektrik alan altındaki yük mobilitesi (μ) ve hareketli yük taşıyıcı yoğunluğu (n) ile yakından ilişkilidir [Moulson and Herbert, 2003].

$$\sigma = nQ\mu \tag{4.24}$$



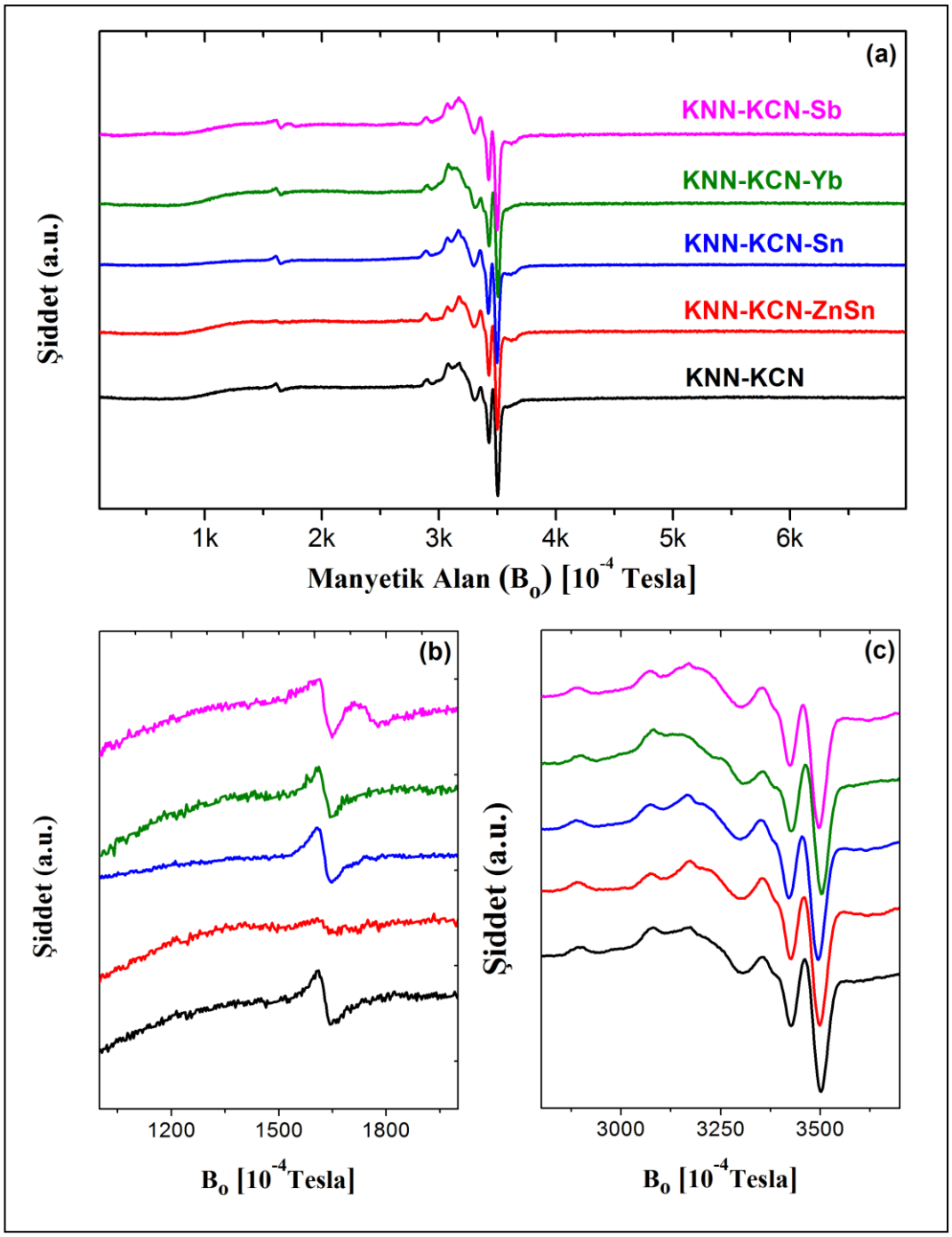
Şekil 4.34: İletkenliğin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimleri. a) KNN-KCN, b) KNN-KCN-ZnSn, c) KNN-KCN-Sn, d) KNN-KCN-Yb, e) KNN-KCN-Sb.

İletkenliğin sıcaklığa bağlı davranışını esasen *n*, Q ve μ'nın sıcaklığa bağlı olarak değişimleri kontrol etmektedir.Yarı-iletken ve yalıtkanlarda artan sıcaklıkla beraber hareketli yük taşıyıcıların hem mobilite hem de sayılarının artması iletkenliğin artmasına neden olmaktadır. DC bölgesinde ise hareketli iyonlar arasındaki itici Coulomb etkileşimleri ile ifade edilen atlama-gevşeme (jump-relaxation) modeli uyarınca, düşük frekans ve/veya yüksek sıcaklıklarda elektrik alan yüklü parçacıkların hopping iletim mekanizmasını etkilememektedir. Bu yüzden, bu bölgedeki iletkenlik neredeyse σ_{dc}'ye eşittir ve yüklü parçacıkların hopping (yer değişimleri) yerel bir konumdan başka bir yerel konuma doğrudur [Prasit et al., 2008]. DC bölgesinde artan sıcaklıkla beraber iletkenlik artarken AC bölgesinde ise 698 °K hariç diğer tüm sıcaklıklar için iletkenlik sıcaklığa bağlı olarak azalma eğilimi sergilemektedir. Diğer yandan AC iletkenlik eğiliminin başladığı kritik frekans "hopping frekansı" diye anılmakta olup görüldüğü üzere artan sıcaklıkla birlikte daha yüksek frekanslara doğru kaymaktadır. İletkenliğin frekansa olan bağımlılığı hareketli yük taşıyıcılarından kaynaklanan gevşeme olayı ile ilintilidir. Hareketli yük taşıyıcılar (kusurlar) orijinal konumlarından başka bir konuma sıçradığında iki potansiyel enerji seviyesi (minima) arasında yer değişimine maruz kalır. Ancak yeteri kadar süre geçtiğinde kafes içerisindeki her iki potansiyel enerji seviyesi çakışıncaya kadar kusurlar gevşemeye devam ederler [Saidi et al., 2015]. Düşük frekans bölgesinde enerji bariyer tepkisi daha yüksek olduğundan yüksek gevşeme zamanına sahip yük taşıyıcıları sayıca oldukça azdır. Bu yüzden düşük frekanslarda iletkenlik daha düşüktür. Ancak düşük enerji bariyerine sahip daha fazla yük taşıyıcı frekansa kolayca tepki verdiği için yüksek frekans bölgesinde iletkenlik daha yüksektir [Rani et al., 2013].

4.7. KNN-KCN Esaslı Seramiklerin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektrumları

EPR spektroskopisi ile KNN kafesinde yer alan bakırın fonksiyonel merkezinin yük durumu ve koordinasyonu belirlenebilmektedir. Bu analiz yönteminde paramanyetik Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanan karakteristik EPR sinyalleri elde edilemektedir. Şekil 4.35'de KNN-KCN esaslı seramiklere ait X-bant (9.8 GHz) EPR spektrumu gösterilmiştir. Genel EPR spektrumuna göz attığımızda B_o = 1-2 mT ve B_o = 280-370 mT arasında bazı piklerin var olduğu görülmektedir

(bkz. Şekil 4.35.b ve c). Geçmişte yapılan çalışmalarda %0.25 mol CuO ile katkılanmış KNN'nin EPR spektrumunda B_o = 280-350 mT civarında iki farklı karakteristik dörtlü hyperfine (pik yarılması) etkileşiminin var olduğu yapılan hesaplamalarla ortaya koyulmuştur [Hoffmann et al., 2012], [Eichel et al., 2009].



Şekil 4.35: KNN-KCN esaslı seramiklere ait X-bant (9.8 GHz) EPR spektrumu. a) 0.1 ila 700 mT arası tam spektrum, b) 1 ila 2 mT arası spektrum, c) 280 ila 370 mT arası spektrum.

Ayrıca perovskit yapının B-konumundaki Nb^{5+} konumuna yerleşen Cu^{2+} iyonlarının neden olduğu ikili $(Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})'$ ve üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur komplekslerinden kaynaklanan EPR karakteristik piklerinin oluştuğu ifade edilmiştir. İlgili çalışmalardaki EPR spektrumlarına göz attığımızda (burada gösterilmemiştir) ikili $(Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})'$ kusur kompleksinden kaynaklanan merkezlerin (Tip 1) yaklaşık 300-320 mT arasında, üçlü $(V_O^{\bullet\bullet}-Cu''''_{Nb}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ kusur kompleksinden kaynaklanan merkezlerin (Tip 2) ise 280- 335 mT arasında her ayağı bir birine eşit mesafede olan dörtlü pik yarılmalarının ortaya çıktığı görülmektedir. Tezin literatür özeti kısmında Şekil 2.35'de %0.25 mol Cu ile katkılanmış olan KNN seramiğine ait 20 °K'de ölçülen Q-bant (34.1 GHz) EPR spektrumuna Tip 1 ve 2 merkezlerine ait benzer pik yarılmaları görülebilir [Eichel et al., 2013]. Bizim çalışmamızdaki KNN-KCN esaslı seramiklerin EPR spektrumlarında Cu^{2+} ile katkılanmış KNN seramiklerindeki her iki merkeze benzer pik yarılmalarının var olduğu söylenebilir. Ancak simülasyon parametreleri olmadan pik yarılmalarının konumları tam olarak belirlemek mümkün olmadığı için kendi çalışmamızdaki EPR spektrumlarında pik yarılmalarını işaretlemedik. İlgili çalışmalardaki pik yarılmaları ile kendi çalışmamızdakilerin tamamen aynı olmaması bakırın KNN'ye CuO veya KCN formunda ekleniyor olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bunun dışında Şekil 4.35.b'deki EPR spektrumlarında B_o = 1-2 mT civarına göz attığımızda özellikle KNN-KCN-ZnSn seramiğinde gözlemlenen piklerin diğerine nazaran daha zayıf olduğu ayrıca KNN-KCN-Sb seramiğinde 1.7 mT civarı farklı bir pikin var olduğu görülmektedir. Özetlemek gerekirse, KNN-KCN esaslı sistemlerde bakırdan kaynaklanan pikler var olduğu görülüyor ancak gelecekte yapılacak daha sistematik bir çalışma ile daha net bir sonuca varılabileceği ve yapılan katkıların etkilerinin daha iyi anlaşılabileceği düşünülmektedir.

4.8. Langevin Tipi Ultrasonik Cihazların Tasarlanması, Modellenmesi, Prototip Üretimi ve Karakterizasyonları

Bu çalışmanın nihai hedefi sonlu elemanlar analiz yöntemiyle Langevin tipi dönüştürücülerin tasarlanması ve kendi sentezleyeceğimiz KNN esaslı tozlardan üreteceğimiz çok kristalli seramikleri kullanarak yüksek ultrasonik cihazların prototiplerinin üretilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu bağlamda, yüksek güç ultrasonik uygulamalara (ultrasonik kesici ve karıştırıcı) yönelik olarak 40 kHz

civarı bir frekansta çalışacak cıvata ile kenetlenmiş Langevin tipi (sandviç) dönüştürücülerin (Bolt-clamped Langevin Type Tranducers) sonlu elemanlar analiz yazılımı ile modellenmesi ve üretilmesi amaçlanmaktadır. KNN-KCN esaslı seramiklerden yüksek güç kullanımına en uygun malzemeyi seçmek için öncelikle elde edilen elektrik ve elektromekanik malzeme katsayıları 2. Bölümdeki başarım ölçüsünü ($k_{ij}^2 \cdot Q_m$), gerinme enerji yoğunluğunu (e_{mak}), akustik enerji yoğunluğunu (É), akustik güç yoğunluğunu ($P_{akustik}$) ve titreşim hızını (v_o) ifade eden Eşitlik 2.53-2.56'daki ilgili formüllere yerleştirilerek Tablo 4.10 oluşturulmuştur. Kendi ürettiğimiz piezoseramiklerin yüksek güç karakteristiklerini kıyaslayabilmek için sert PZT4 ve PZT8 piezoseramiklerin yüksek güç karakteristikleri de Tablo 4.10'a eklenmiştir.

Tablo 4.10: Kurşunsuz KNN-KCN esaslı ve kurşunlu sert PZT seramiklerin çeşitli yüksek güç karakteristikleri.

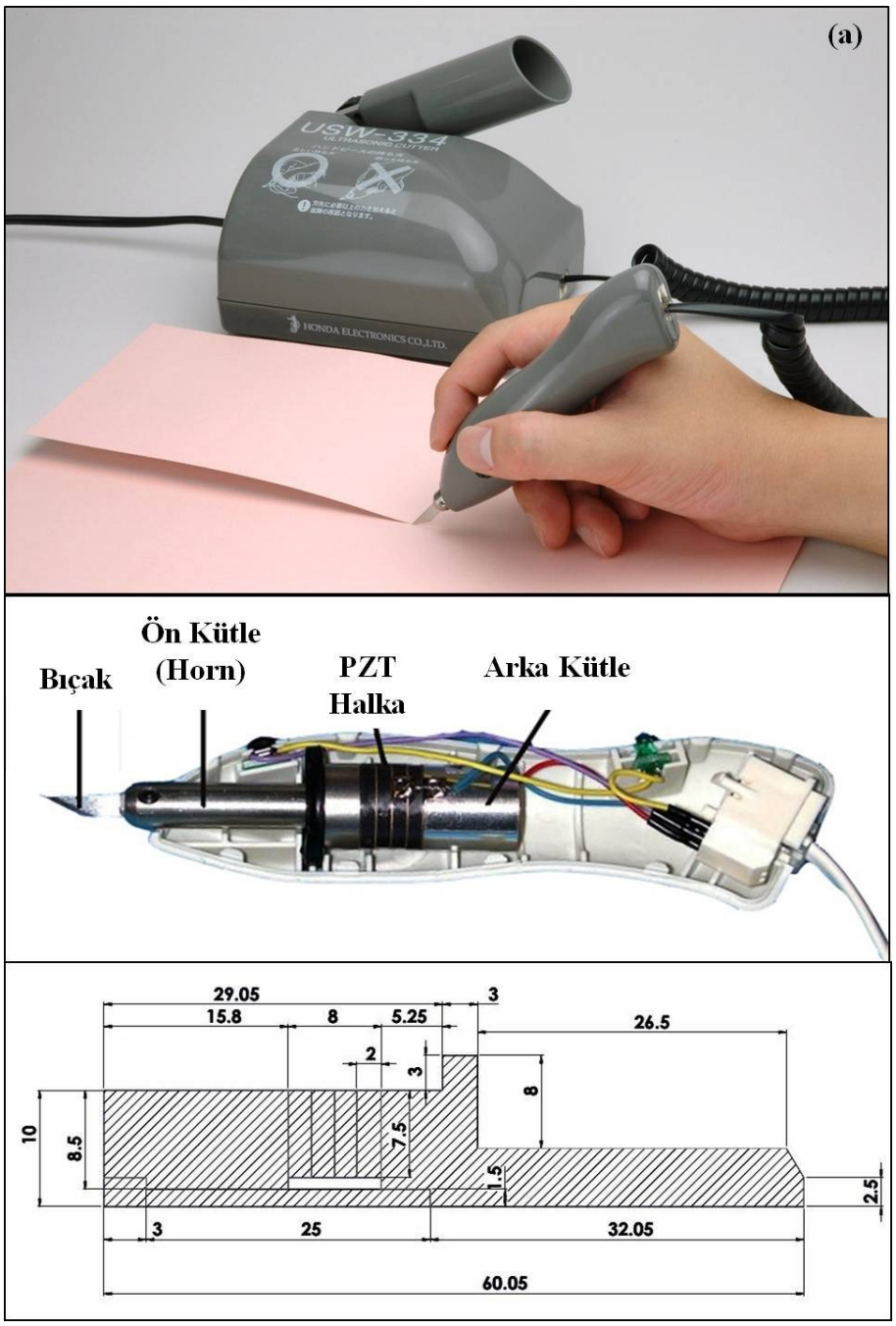
Özellik	Birim	**PZT4**	**PZT8**	**KNN-KCN**	**KNN-KCN-ZnSn**	**KNN-KCN-Sn**	**KNN-KCN-Yb**	**KNN-KCN-Sb**
$\mathbf{k_{ij}^2 \cdot Q_m}$	-	245	410	274	393	254	227	132
$\mathbf{e_{mak}}$	J/kg	4482	3043	1494	1135	999	871	1822
É	J/mm^3	135	94	23	23	23	27	35
$\mathbf{P_{akustik}}$	W/m^3	1.77	2.28	0.52	0.71	0.48	0.39	0.31
$\mathbf{v_o}$	mm/s	2.6	4.1	1.9	3.1	2.0	1.6	1.1

Kurşunsuz piezoseramikler arasında özellikle KNN-KCN-ZnSn kompozisyonunun diğerlerine kıyasla daha iyi yüksek güç karakteristiklerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanında KNN-KCN-ZnSn kompozisyonu kurşunlu sert PZT seramikleriyle neredeyse başa baş başarım ölçüsü ve titreşim hızına sahiptir. Bunun yanında genel olarak PZT seramiklerine kıyasla daha düşük yüksek güç karakteristikleri sergileyen KNN-KCN esaslı kompozisyonlarından özellikle katkısız, ZnO+SnO_2 veya SnO_2 seramikleri sahip oldukları güvenli çalışma sıcaklığı üst limiti (~200°C) bakımından sert PZT seramiklerine (teorik olarak maksimum $T_c/2 \approx$ 150°C) kıyasla daha üstün oldukları göze çarpmaktadır. Öte yandan KNN-KCN-ZnSn kompozisyonun 1080°C'lik düşük sinterleme sıcaklığı da göz önünde bulundurulmalıdır çünkü PZT seramiklerinin çevresel ve sağlık açısından oluştukları

riskler genelde sahip oldukları yüksek sinterleme sıcaklıklarından (> 1200°C) kaynaklanmaktadır. Diğer KNN-KCN esaslı seramiklerden daha yüksek d_{33} değerlerine sahip olan özellikle KNN-KCN-Sb seramiklerinin yüksek güç karakteristiklerinin diğer KNN-KCN esaslı seramiklerden üstün olmaması esasen yüksek güç ultrasonik uygulamalar için malzeme seçiminde salt yüksek d_{33}'ye odaklanmanın çokta doğru bir yaklaşım olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Ancak yüksek d_{33} ve d^*_{33} dolayısıyla yüksek e_{mak} değerine sahip olan KNN-KCN-Sb seramiklerinin özellikle eyleyici uygulamalarına daha uygun olduğu söylenebilir. Tüm bunlar göz önüne alındığında diğerlerine nazaran birçok açıdan daha üstün olduğunu düşündüğümüz KNN-KCN-ZnSn seramiklerinin yüksek güç ultrasonik uygulamalar için daha uygun olduğunu bu yüzden bundan sonraki aşamada cihaz üretiminde bu kompozisyonun kullanılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışmada, ultrasonik kesici ve karıştırıcı olmak üzere iki farklı yüksek güç ultrasonik cihaz uygulama üzerine odaklandık. Öncelikle her iki uygulama içinde uygun olabilecek bir cıvata ile kenetlenmiş Langevin tipi sandviç dönüştürücü tasarımı yapmaya karar verdik. Prototip üretimini yapmayı istediğimiz cihaz(lar)ın küçük ve taşınabilir olmasını hedefleyerek yaptığımız araştırmalar neticesinde Honda firmasının üretmiş olduğu 40 kHz çalışma frekansına sahip ticari USW-334 ultrasonik kesici cihazı (bkz. Şekil 4.36.a) baz alarak tasarımlarımızı şekillendirmeye karar verdik [Web 8, 2016]. İlgili cihazın Şekil 4.36.b'de [Web 9, 2016] gösterilmiş olan dönüştürücü aksamına göz attığımızda halka şeklindeki dört adet PZT seramiğinin çelik ön ve arka kütle arasına sıkıştırılmış olduğu, ön kütlenin ucuna ise bir bıçak yerleştirildiği görülmektedir. Dönüştürücüde kullanılan parçaların boyutları verilmemiş olmasına rağmen cihazın ucundaki standart bıçağın (Kod: HA04) 18 mm boya ve 30°'lik eğime sahip 7 mm'lik keskin ağza sahip olduğu bilinmektedir. Bıçağın ağız uzunluğu baz alınarak dönüştürücünün diğer parçalarının boyutları tahmini olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.36.c'de başlangıç tasarımının dörtte bir kesiti ve tahmini olarak belirlemiş olduğumuz parça boyutları mm cinsinden gösterilmiştir. Tasarım değişkeni sayısını azaltmak için kullanılacak piezoseramik halkaların dış çapı 18 mm ve delik çapı 7 mm olacak şekilde ayarlanmış ayrıca ön kütle boyutlarında herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Bunun yanında cihaz üretiminde kullanılacak M4 boyutundaki sıkıştırma vidasının altıgen baş kısmı ve vidaya uygun pul da tasarıma dahil edilmiştir.



Şekil 4.36. a) Honda USW-334 Ultrasonik Kesici, b) Cihazın ultrasonik dönüştürücü aksamı, c) Dönüştürücünün belirlenen tahmini boyutları (mm).

Sıkıştırma vidasının uzunluğu (l_v), seramiklerin sayısı (n_s) ve kalınlıkları (t_s) ile arka kütle uzunluğu (l_a) tasarım değişkenleri olarak seçilmiştir. Cihazın uç kısmında azami deplasman elde etmek amacıyla arka kütle olarak yüksek yoğunluğa sahip çelik (E=210 GPa, $\upsilon = 0.285$, $\rho = 7800$ kg/m^3), ön kütle olarak düşük yoğunluğa sahip alüminyum (E=71.4 GPa, $\upsilon = 0.344$, $\rho = 2780$ kg/m^3) seçilmiştir. Piezoseramik halkalar arasında kullanılacak 100 μm kalınlığa sahip halka şeklindeki bakır

elektrotlar tasarıma dahil edilmemiştir. Tablo 4.11'de farklı tasarım değişkenleri kullanılarak modelleme ile 1 V elektriksel potansiyel için elde edilen ana f_r ve f_a, etkin elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_{eff}) ve rezonansta çalışan dönüştürücüde oluşan maksimum deplasman (x_{max}) değerleri gösterilmiştir. Eşitlik 4.25'de k_{eff} değerinin nasıl hesaplandığı gösterilmiştir [ANSI-IEEE, 1988].

$$k_{eff} = \sqrt{\frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}} \tag{4.25}$$

f_r ve f_a arasındaki göreceli farkı ifade eden k_{eff} dönüştürücünün enerji çevirimi başarım ölçütlerinden birisidir. PZT4 kullanılarak yapılan tasarımlar (bkz. Tablo 4.11) * ile işaretlenmiştir. PZT4 içeren tasarım A* ile KNN-KCN-ZnSn içeren tasarım B'yi karşılaştırdığımızda, tasarım B'nin f_r değerlerinin daha yüksek olduğu ancak k_{eff} ve x_{max} değerlerinin diğerine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Yani beklenildiği gibi kullanılan piezoseramik değiştiğinde dönüştürücünün özellikleri de değişmektedir. Buradan yola çıkarak çalışma frekansı 40 kHz'e en yakın olan ve çalışma frekansındaki deplasman değerinin maksimum olduğu optimum tasarım belirlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan seramik sayısı dörtten altıya çıkarıldığında f_r > 40 kHz olmaktadır ancak rezonanstaki deplasman değeri yükselmektedir (bkz. tasarım C). Tasarımdaki vida uzunluğu arttırıldığında ise x_{max} artmasına rağmen f_r değeri azalmaktadır (bkz. tasarım D). Toplam seramik kalınlığı değişmeden her bir seramiğin kalınlığı arttırılıp toplam seramik sayısı azaltıldığında ise f_r değişmeksizin x_{max} değeri azalmaktadır (bkz. tasarım E). Hem arka kütle ve vida uzunluklarının her ikisi arttırıldığında $f_r \approx 40.2$ kHz olmasına rağmen k_{eff} ve x_{max} değerleri azalmaktadır (bkz. tasarım F). Toplam seramik kalınlığı değişmeden her bir seramiğin kalınlığı azaltılıp toplam seramik sayısı arttırıldığında ise f_r değişmeksizin x_{max} değeri artmaktadır (bkz. tasarım G). Toplam seramik sayısı değişmeksizin her bir seramiğin kalınlığı ve vida uzunlukları arttırıldığa ise $f_r \approx$ 37-38 kHz'e düşmekte aynı zamanda k_{eff} ve x_{max} değerleri artmaktadır (bkz. tasarım H ve İ). Ancak tasarım İ'deki seramik kalınlıkları 2 mm'ye düşürülürse x_{max} değeri azalırken $f_r \approx 39.4$ kHz olmaktadır (bkz. tasarım J). Seramik kalınlıklarını arttığımızda vida konumunu değiştirmemek adına genelde arka kütle ve/veya vida uzunluklarını da arttırmak durumunda olduğumuz için f_r oldukça azalmaktadır bu yüzden seramik kalınlıkları 2 mm, vida uzunluğu ise 35 mm olarak sabitlenmiştir.

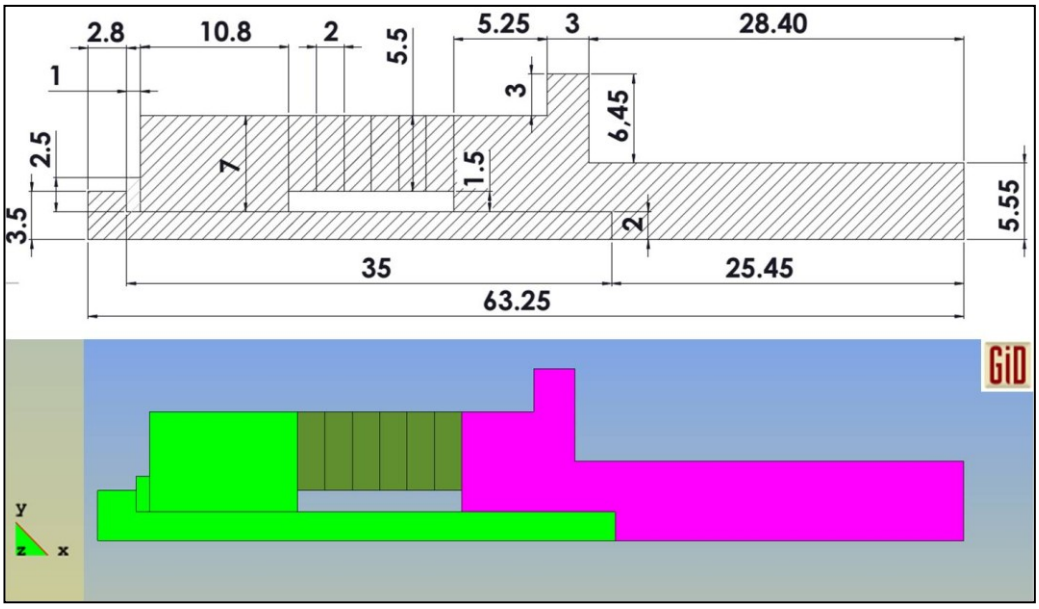
Tablo 4.11: Farklı tasarım değişkenlerine göre elde edilen bazı modelleme sonuçları.

Tasarım	t_s	n_s	l_v (mm)	l_a (mm)	f_r (Hz)	f_a (Hz)	k_{eff}	x_{max} (μm)
A*	2	4	25	15.8	38994	40201	0.24	0.5
B	2	4	25	15.8	40201	40738	0.16	0.171
C	2	6	30	15.8	39127	40066	0.22	0.283
D	2	6	35	15.8	38993	39933	0.22	0.706
E	3	4	35	15.8	38993	39933	0.22	0.462
F	3	4	30	10.8	40201	41006	0.20	0.169
G	2	6	25	10.8	40201	41006	0.2	0.256
H	3	6	35	10.8	38457	39799	0.26	0.542
İ	3	6	40	15.8	37114	38590	0.27	0.54
J	2	6	40	15.8	39396	40470	0.23	0.35
K	2	6	35	13.8	39665	40470	0.20	0.25
L	2	6	35	13.3	39799	40738	0.21	0.91
M	2	6	35	12.8	39933	40866	0.21	0.79
N	2	6	35	11.8	40335	41141	0.20	1.15
O	2	6	35	10.8	40738	41543	0.20	1.16
P	2	6	35	9.8	41141	41946	0.20	0.29
R*	2	6	35	10.8	38725	40604	0.3	1

Tasarım K ile P arasında ise sadece arka kütle uzunluğu değiştirildiğinde f_r, k_{eff} ve x_{max} değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. k_{eff} değerlerinin değişen arka kütle uzunluğundan bağımsız olduğu görülmektedir. Azalan arka kütle uzunluğu nedeniyle f_r artmakta olup 40 kHz'e en yakın frekanslar arka kütle uzunluğu 10.8-12.8 mm arasında olduğunda elde edilmektedir. Rezonansta elde edilen maksimum deplasman değerleri ise arka kütle uzunluğu 10.8 veya 11.8 mm olduğunda elde edilmektedir. Fakat arka kütle uzunluğu 11.8 mm olduğunda vida üzerindeki ve

keskin köşelerdeki Von Misses stresleri çok daha yüksek olduğundan tasarım O nihai tasarım olarak seçilmiştir. Tasarım O'daki seramikler PZT4 olduğunda ise (bkz. tasarım R*) f_r azalmakta (≈ 38.7 kHz) k_{eff} ise artmaktadır ancak şaşırtıcı olarak modelleme sonucuna göre rezonanstaki maksimum deplasman değeri tasarım O'dakinden bir miktar daha düşüktür. Bu PZT4 veya KNN-KCN-ZnSn içeren dönüştürücülerin farklı f_r değerlerine sahip olması ile alakalı olabilir çünkü cihazın performansını sadece kullanılan piezoseramik çeşidi değil aynı zamanda tasarım da etkilemektedir. Bu çalışmadaki tasarımlarda en yüksek deplasmanlar ön kütlenin uç kısmında elde edildiği için yapılacak deneysel ölçümlerle daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilip ilgili tasarımlar daha doğru şekilde mukayese edilebilir.

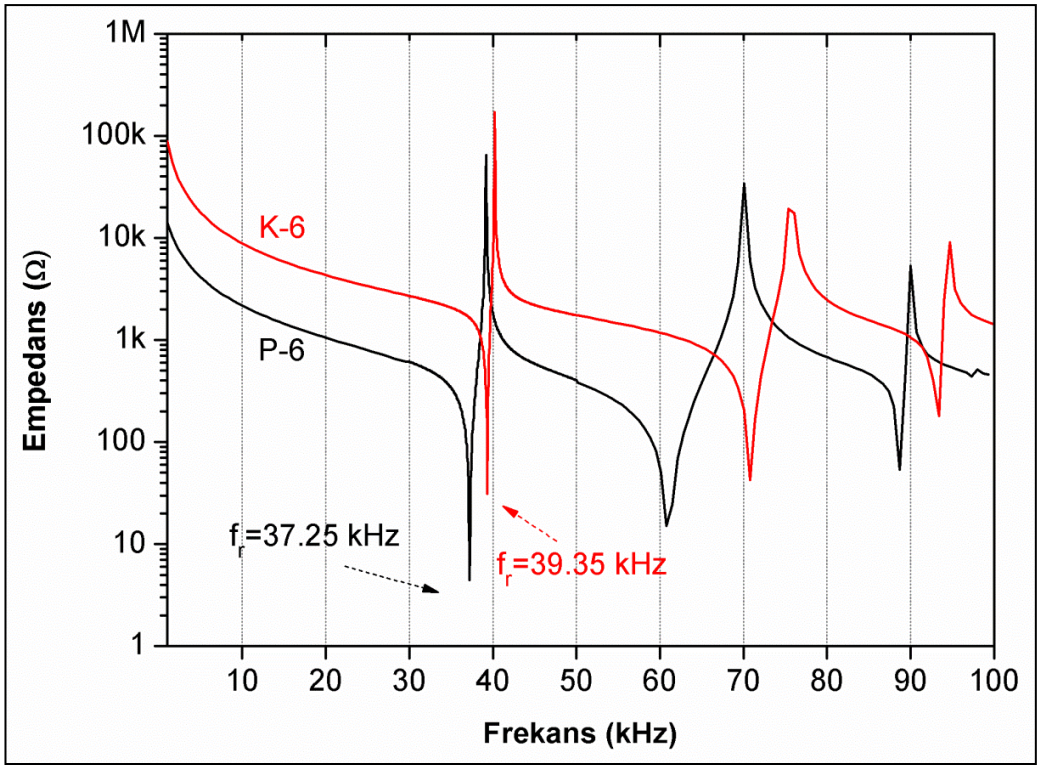
Şekil 4.37'de optimum ultrasonik dönüştürücü tasarımı gösterilmiştir. Nihai Tasarım O'dakinden farklı olarak ağ tahsisinin (meshing) uç kısımda homojen olması adına sadece ön kütlenin ucundaki eğim ortadan kaldırılmıştır. Karşılaştırma yapılması adına PZT4 seramikleri kullanılan diğer bir tasarım daha modellenmiştir. KNN-KCN-ZnSn ile yapılan tasarım K-6, PZT4 ile yapılan tasarım ise P-6 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.37: Nihai ultrasonik dönüştürücü boyutları (mm) ve malzeme ataması yapılan bölgeler.

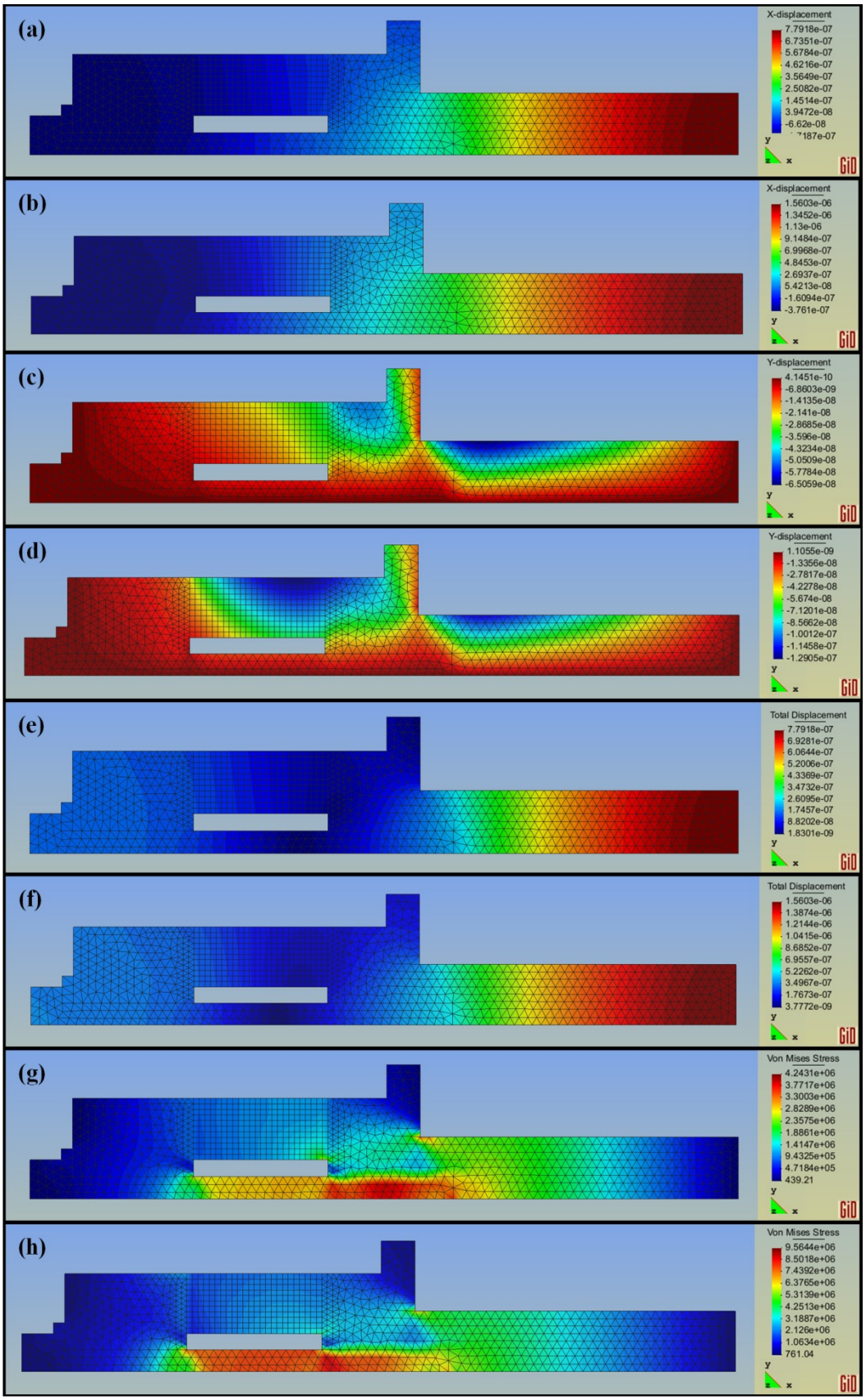
Şekil 4.38'de K-6 ve P-6 kodlu ultrasonik dönüştürücülere ait modelleme ile elde edilen empedans spektrumları gösterilmiştir. Her iki dönüştürücü için tarama aralığı 1-100 kHz arası için 150'şer nokta ve 30-50 kHz arası için ise 500'er nokta

için yapılmıştır. K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin ana f_r değerleri sırasıyla 39.35 ve 37.25 kHz'dir. Görüldüğü üzere PZT4 içeren dönüştürücülerin f_r değerleri KNN-KCn-ZnSn içerenlere kıyasla biraz daha düşüktür. K-6 ve P-6 dönüştürücülerin k_{eff} değerleri ise sırasıyla 0.21 ve 0.32'dir. Bununla birlikte P-6 dönüştürücüsünün rezonans frekansında daha düşük empedans değerine sahip olduğu görülmektedir. KNN-KCN esaslı seramikler sert PZT seramiklerine kıyasla daha düşük dielektrik sabite sahip olmaları sebebiyle daha yüksek empedans değerleri sergilemektedirler [Tact, 2008].



Şekil 4.38. Modellenen dönüştürücülerin 1-100 kHz arası empedans-frekans spektrumları. KNN-KCN-ZnSn içeren dönüştürücü (K-6) ve PZT4 içeren dönüştürücü (P-6).

Şekil 4.39'da K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin ana rezonans frekanslarındaki X eksenindeki, Y eksenindeki ve toplamdaki deplasmanlar ile Von Mises stresleri gösterilmiştir. Şekil 4.39.a ve 4.39.b'de görüldüğü üzere her iki dönüştürücü için pozitif X eksenlerindeki maksimum deplasmanların daha ziyade ön kütlelerin uç kısımlarında, negatif X eksenlerindeki maksimum deplasmanların ise arka kütlelerde ve vidaların baş kısımlarında olduğu gözlemlenmektedir. K-6 dönüştürücüsün ana rezonans frekansı olan 39.35 kHz'de 1 V potansiyel fark için elde edilen pozitif ve



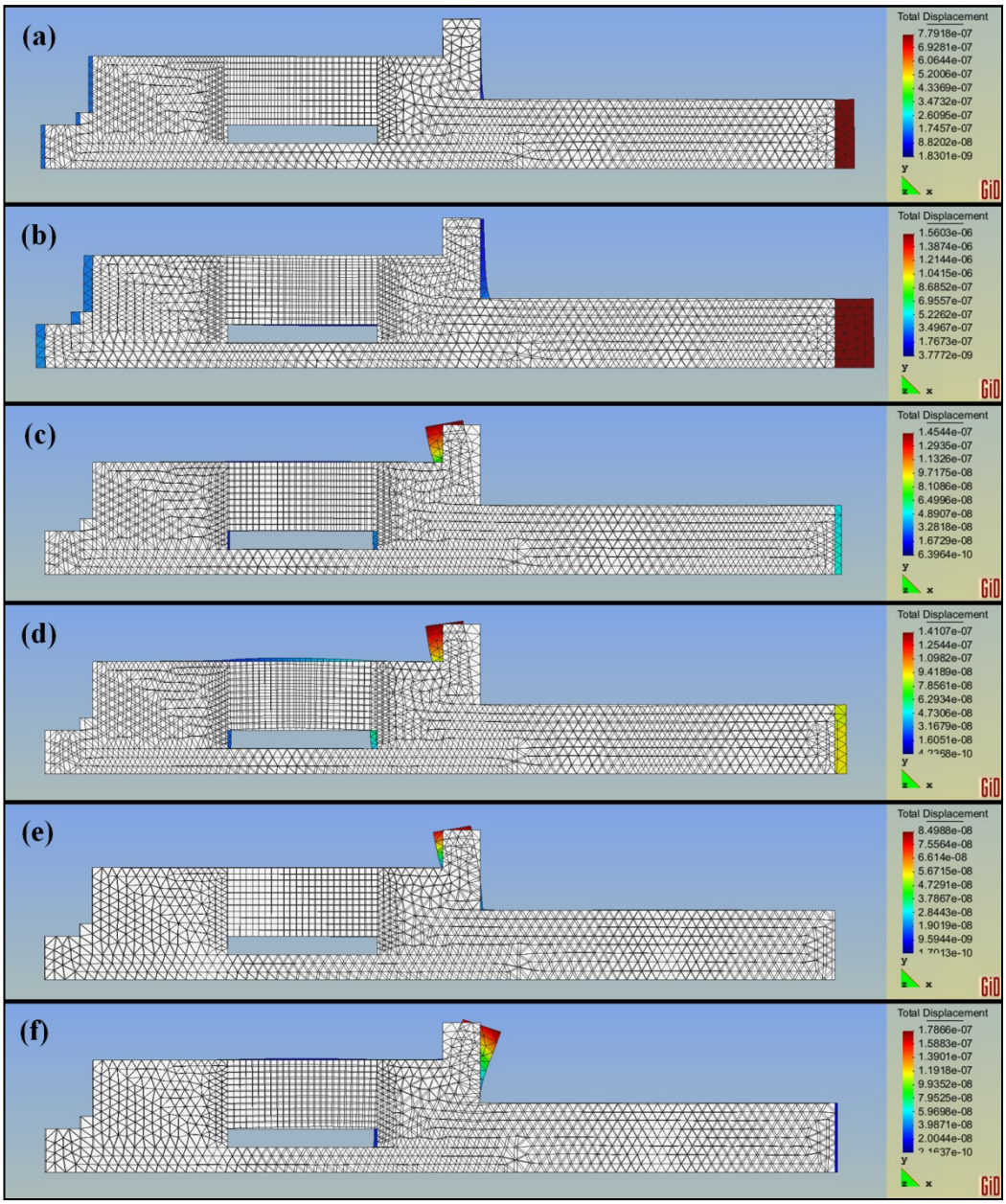
Şekil 4.39: K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin ana rezonans frekanslarındaki a-b) X-eksenindeki deplasmanlar, c-d) Y-eksenindeki deplasmanlar, e-f) Toplam deplasmanlar, g-h) Von Misses stresleri.

negatif X-eksenindeki maksimum deplasmanlar sırasıyla 0.78 µm ve -0.17 µm'dir. P-6 dönüştürücüsün ana rezonans frekansı olan 37.25 kHz'de 1 V potansiyel fark için elde edilen pozitif ve negatif X-eksenindeki maksimum deplasmanlar ise sırasıyla 1.56 µm ve -0.38 µm'dir. Beklenildiği üzere PZT4 içeren dönüştürücüde daha yüksek deplasman değerleri elde edilmektedir. Ön kütlelerdeki deplasmanların arka kütledekilerden yaklaşık 5 kat daha yüksek olması X-yönündeki deplasmanların daha çok dönüştürücülerin uç kısımlarında yoğunlaşmış olduğu anlamına gelmektedir. Diğer yandan Şekil 4.39.c ve 4.39.d'de her iki dönüştürücüde de Y-eksenindeki maksimum deplasmanların ön kütle kulakçıklarının sağındaki ve solundaki bölgelerde yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. Ancak P-6'da piezoseramiklerin olduğu bölgede Y-ekseni deplasmanlarının K-6'dakine kıyasla daha yüksek olup daha geniş alana yayılmış olduğu gözlemlenmektedir. K-6 ve P-6 dönüştürücülerindeki maksimum Y-ekseni deplasmanları sırasıyla yaklaşık -0.07 µm ve -0.12 µm olmasına rağmen dönüştürücülerin diğer bölgelerindeki Y-ekseni deplasmanlarının çok daha az oldukları göze çarpmaktadır. Asıl önemlisi X-eksenindeki maksimum deplasmanların Y-eksenindeki maksimum deplasmanlara oranla yaklaşık 10 kat daha yüksek olmasıdır. Zira Şekil 4.39.e ve 4.39.f'deki dönüştürücülerdeki toplam deplasmanlara göz attığımızda ön kütlelerde vida uçlarının bulunduğu bölgelerden başlayarak toplam deplasmanların kademeli olarak artarak ön kütlenin ucuna doğru maksimuma ulaştığı gözlemlenmektedir. Dahası toplam deplasmanların daha ziyade X-ekseni deplasmanlarından kaynaklandığı aşikardır. Bu, piezoseramiklerin titreşmesi ile elde edilen akustik gücün ağır arka kütle sayesinde başarılı şekilde hafif ön kütlenin ucuna özellikle X-ekseni doğrultusunda iletileceğini göstermektedir.

Deplasmanın daha ziyade X-ekseni doğrultusunda olması elde edilen akustik gücün kesme, delme gibi eksenel uygulamalar için uygun olduğu anlamına gelmektedir. Bunun yanında kulakçıklardaki toplam deplasmanların çarpıcı şekilde düşük olması üretilecek olan prototip cihaz(lar)da dönüştürücülerin bu noktalardan (node point) sabitlenebileceğini göstermektedir. Öte yandan dönüştürücüler rezonans frekanslarında çalıştırıldıklarında oluşan Von Mises stresleri de Şekil 4.39.g ve 4.39.h'de gösterilmiştir. Streslerin daha çok sıkıştırma vidasında yoğunlaştıkları görülmektedir. Streslerin özellikle seramiklerin olduğu bölgelerden uzak olması istenir. Aksi takdirde cihazın çalışması sırasında bir müddet sonra seramik malzemeler üzerindeki streslerin tetikleyeceği çatlak oluşumu ve/veya çatlak

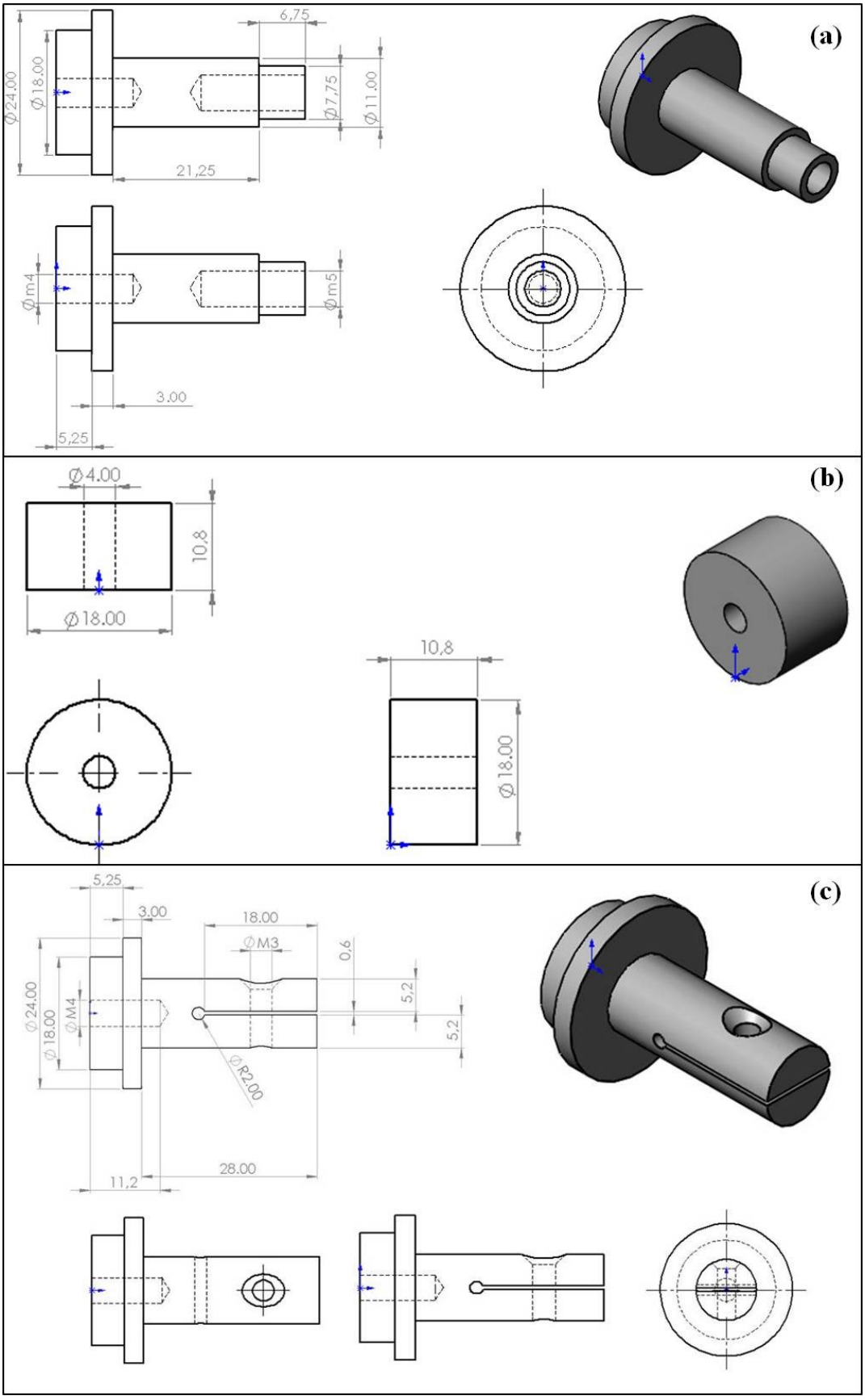
ilerlemesi gibi olumsuzluklar bazı seramiklerin zarar görmesine/kırılmasına neden olacak cihazın bütünlüğünü tehlikeye girecektir. P-6 dönüştürücüsünde vida üzerindeki stres dağılımı vidanın orta kesiminde oluşurken K-6 dönüştürücünde ise stresler daha ziyade vidanın ön kütle içerisindeki bölgelerde oluşmaktadır. Bununla birlikte P-6'daki streslerin K-6'daki streslerden yaklaşık 2 kat yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bunun altında yatan neden P-6'daki deplasmanların daha yüksek olması ile ilgili olabilir. Öte yandan ön kütlenin keskin basamak kısmında da streslerin varlığı göze çarpmakta olup buradaki stresler ön kütlenin imalatı sırasında keskin köşelere verilecek küçük radüsler ile giderilebilmektedir.

Şekil 4.40'da K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin 1-100 kHz arasındaki empedans spektrumlarında ortaya çıkan ilk üç rezonans frekansındaki şekilsel değişimler gösterilmiştir. Şekil değişimlerinin gözle görülebilir olması adına mevcut deplasmanlar iki milyon kez büyütülerek abartılı olarak gösterilmiştir. Beyaz şekiller ise orijinal halleri temsil etmektedir. Ana rezonans frekanslarında çalıştırılan dönüştürücülerdeki deplasmanların ağırlıklı olarak ön kütlenin ucunda meydana gelmiş oldukları açıkça görülmektedir (bkz. Şekil 4.40.a ve 4.40.b.). Ayrıca P-6 dönüştürücüsünde ön kütledeki deplasmanın K-6'dakinden daha yüksek olduğu net bir şekilde gözükmektedir. Aynı zamanda P-6 kulakçıklardaki şekil değişimlerinin daha yüksek olduğu da göze çarpmaktadır. Öte yandan her iki tasarımda da daha yüksek frekanslarda gözlemlenen 2. ve 3. rezonans frekanslarında özellikle Y-ekseni doğrultusundaki deplasmanlar nedeniyle dönüştürücüdeki ön kütle kulakçıklarında oluşan şekil değişimleri bu iki rezonans frekansının ultrasonik uygulamalar için uygun olmadığını göstermektedir (bkz. Şekil 4.40.c ve 4.40.d.). Ayrıca bu kulakçıklar dönüştürücüyü sabitlemek için kullanılacağından bu bölgelerde deplasmanların minimum olması arzu edilir. Ana rezonans frekansındaki deplasmanlardan farklı olarak bu frekanslarda gözlemlenen deplasmanların her iki dönüştürücüde de neredeyse eşit olduğu söylenebilir. Bunun yanında tasarımların kulakçık uzunlukları ile ilgili yaptığımız sistematik modelleme çalışması (burada gösterilmemiştir) sayesinde kulakçık uzunlukları optimize edilmiştir. Kulakçık uzunlukları arttığı zaman ana rezonans frekanslarında bile ön kütle ucundaki X-ekseni deplasmanlarının yanı sıra kulakçıklarda özellikle Y-ekseni doğrultusunda da şekil değişimlerinin meydana geldiği görülmektedir. Bu şekil değişimlerinin Şekil 4.40.c-f'de gösterilen kulakçık şekil değişimleriyle oldukça benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.40: K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin 1-100 kHz arasındaki ilk üç rezonans frekanslarındaki şekilsel değişimleri. a-b) Ana rezonans frekansı, c-d) 2. rezonans frekansı, e-f) 3.rezonans frekansı, Beyaz şekiller orijinal halleri temsil etmektedir.

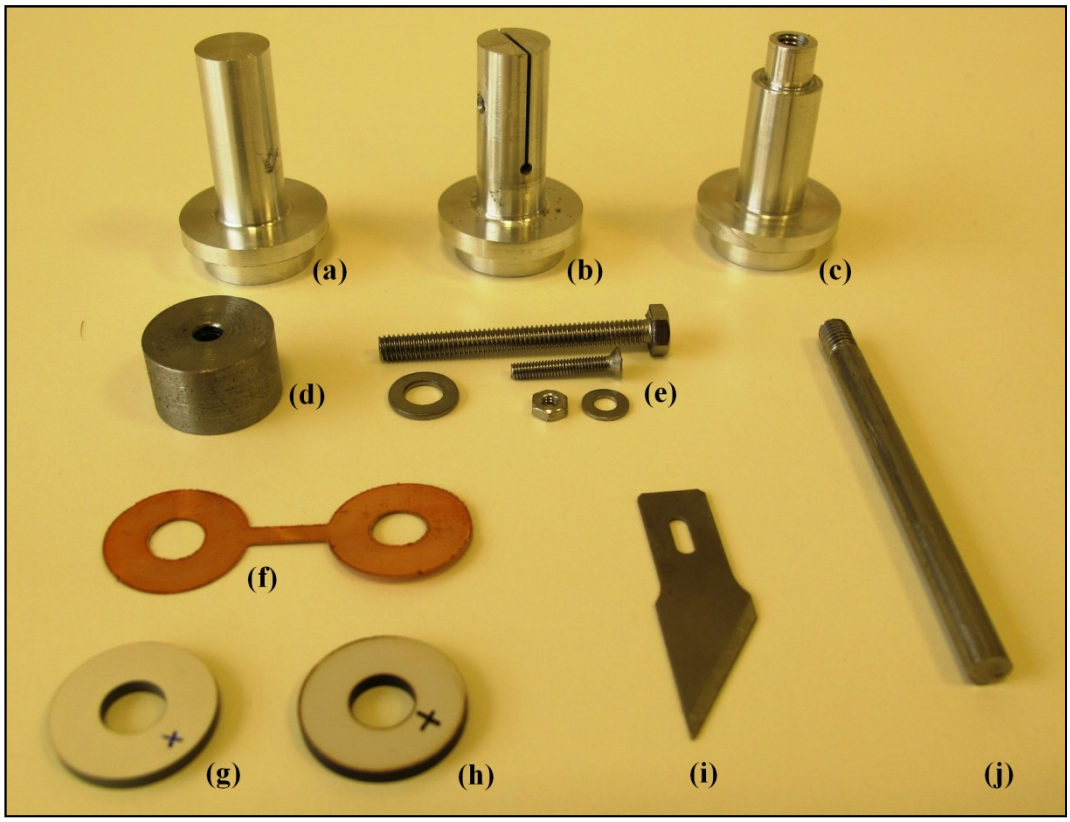
Modelleme çalışmasındaki tasarımın ön kütle ucu küt olduğu için karıştırma (homojenizatör) ucu ve kesme bıçağının ön kütleye monte edilmesi için ön kütle uçlarının modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda Şekil 4.41'de ultrasonik kesme ve karıştırma cihazları için yapılan ön kütle tasarımları ile modelleme sonucu belirlenmiş boyut ve geometriye sahip arka kütlenin teknik çizimleri gösterilmiştir. Şekil 4.41.a'da M5 vida ucuna sahip olan paslanmaz çelik karıştırma çubuğunun monte edilebileceği basamaklı ön kütle tasarımı görülmektedir. Çelik karıştırma çubuğunun



Şekil 4.41: Üretimi yapılacak metal parçaların teknik resimleri (mm). a) Ultrasonik karıştırıcı ön kütlesi, b) Arka kütle, c) Ultrasonik kesici ön kütlesi.

boyu ise cihaz birleştirildikten sonra elde edilen ana rezonans frekansı dikkate alınarak λ/2 uzunlukta üretilmiştir. Uygun olmayan bıçak tutma mekanizması nedeniyle alüminyum ön kütlenin uç kısmındaki eksensel ultrasonik deplasmanın bıçağa aktarılması sırasında ciddi enerji kayıpları oluşmakta ve cihaz performansı önemli ölçüde kötüleşmektedir. Bu bağlamda ultrasonik enerjinin bıçağa olası en düşük enerji kayıpları ile aktarılmasını sağlamak için bıçağın alüminyum ön kütleye direkt olarak monte edilmesini sağlayacak Şekil 4.41.c'de gösterilmiş olan bıçak tutucu mekanizmaya sahip ön kütle tasarlanmıştır. Bu tasarım için birçok araştırma yapılmış olup ticari olarak satılmakta olan ultrasonik kesme cihazları incelenmiş ve sonuçta özellikle Sonotec Co Ltd. firmasına ait bıçak tutucu aparatı ile ilgili patentten yola çıkılarak nihai tasarım oluşturulmuştur [Naohiko, 2000]. İlgili tasarımda, ön kütle ucuna bıçak kalınlığı kadar açılacak olan yarık içerisine yerleştirilecek olan bıçağın M2.5 veya M3 vida ile ön kütleye rijit biçimde tutturulabileceği düşünülmüştür. Bıçak yarığa tam oturacağı ve sabitleneceği için hem enerji kayıplarının hem de rezonans frekans spektrumunda istenmeyen piklerin oluşumunun önüne geçileceği düşünülmektedir.

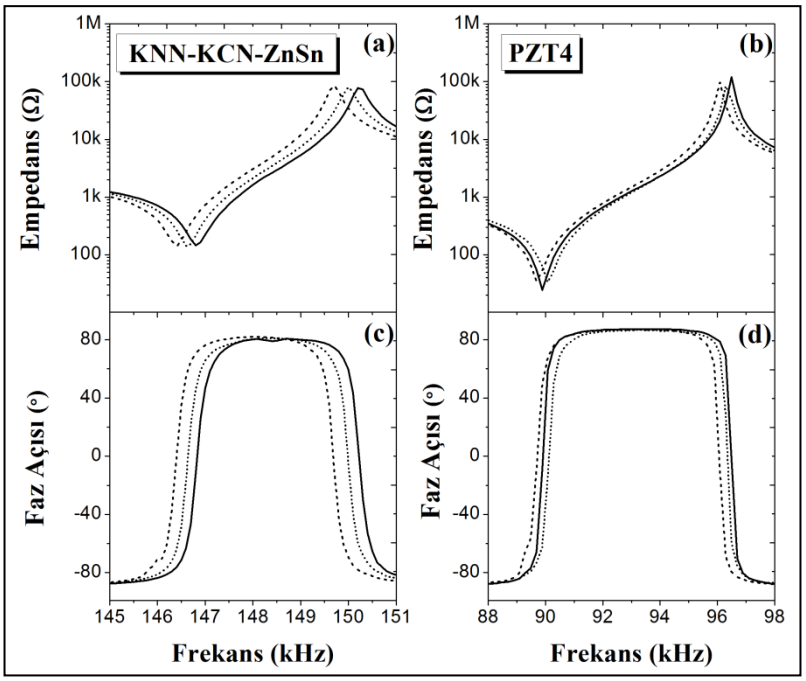
Şekil 4.42'de ultrasonik dönüştürücü için modelleme ile belirlenmiş boyut ve geometrilere sadık kalınarak üretilmiş parçalar ve halka şeklindeki KNN-KCN-ZnSn ve PZT4 piezoseramikler gösterilmiştir. Ön arka kütle 7075 serisi alüminyum, arka kütle 4140 serisi çelik, elektrot saf bakır malzemeler kullanılarak imal edilmiştir. Kullanılan tüm vida ve somunlar inox paslanmaz çeliktir. Ön ve arka alüminyum kütleler üniversal torna ile imal edilmiştir. Ancak bıçak tutucu ağza sahip alüminyum ön kütle torna vasıtasıyla imal edildikten sonra freze ile vida yuvası oluşturulmuş en son aşamada ise yarık ve yarık sonundaki esneme deliği tel erozyon yöntemi ile elde edilmiştir. 100 μm kalınlığa sahip bakır elektrotlar ise lazer kesimi ile imal edilmiştir. Kesme bıçağı ticari olarak bulunabilen çelik hobi bıçağı olup karıştırıcı ucu ise paslanmaz çeliktir. Ultrasonik dönüştürücülerin aktif elemanları olan piezoseramik halkalar 18 mm dış çap, 7 mm iç çap ve 2 m kalınlığa sahiptirler. Üretilen halka şeklindeki seramiklerin doğrusal çekmelerinin ~ %17, Arşimet metodu ile belirlenen yoğunluklarının ise ~ %98 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tüm piezoseramik halkaların boyutsal toleransları minimum seviyededir. KNN-KCN-ZnSn halkalar 50 kV/cm, PZT4 halkalar ise 20 kV/cm elektrik alan altında 120°C'de 20'şer dakika kutuplanmıştır. Cihazlarda kullanılacak halka şeklindeki piezoseramiklerde kutuplama işlemi nedeniyle elektriksel bozunma, kırılma gibi olumsuzluklarla karşılaşılmamıştır.



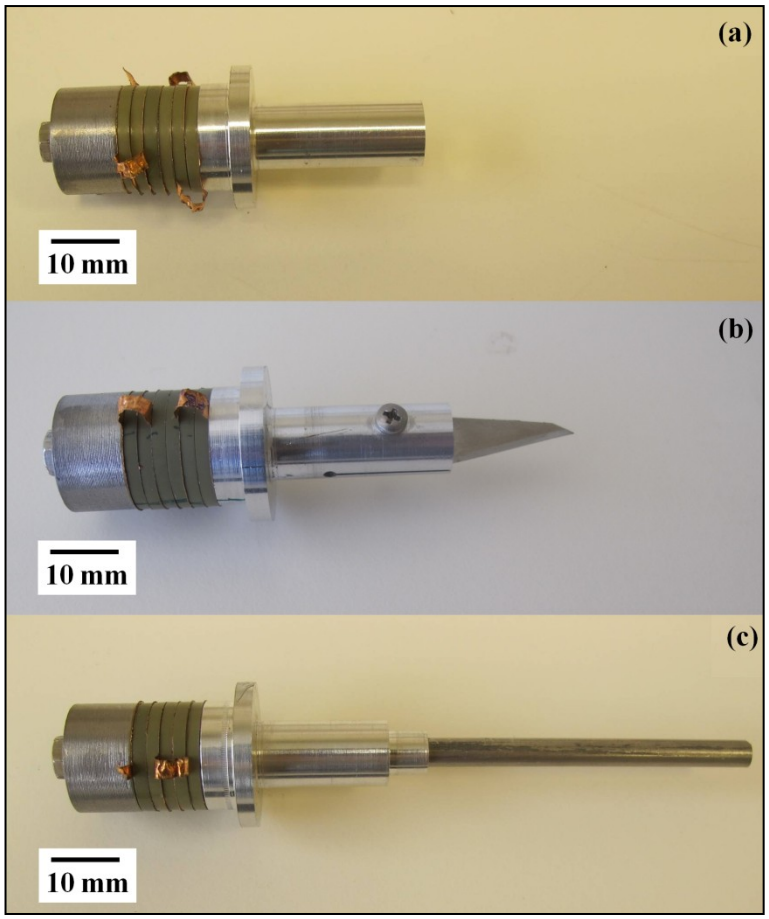
Şekil 4.42: Ultrasonik dönüştürücü parçaları. a-c) Standart, ultrasonik kesme ve karıştırıcı ön kütleleri, d) arka kütle, e) sıkıştırma vidası, bıçak sabitleme vidası ve somunlar, f) Bakır elektrot, g-h)KNN-KCN-ZnSn ve PZT4 piezoseramik halkalar, i) bıçak ucu, j) ultrasonik karıştırıcı ucu.

Şekil 4.43'de kutuplanmış KNN-KCN-ZnSn ve PZT4 halka şeklindeki numunelere ait ortalama ve en uç empedans-frekans ile faz açısı-frekans grafikleri gösterilmiştir. Her iki kompozisyon için elde edilen en uç f_r değerleri arasındaki fark %0.25'ten daha azdır. Bu, her kompozisyon için farklı halkalardan elde edilen empedans spektrumlarının çok uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Diğer yandan ve faz açılarının karesel ve 90°'ye oldukça yakın oldukları görülmektedir. Benzer empedans davranışına sahip olan piezoseramik halkaların cihaz üretiminde kullanılması prototipin performansı açısından oldukça önem arz etmektedir.

En son aşamada ise üretilen tüm seramik ve metal parçalar bir araya getirilerek PZT4 ve KNN-KCN-ZnSn içeren standart ultrasonik dönüştürücüler ile Şekil 4.44'deki KNN-KCN-ZnSn içeren ultrasonik kesici ve ultrasonik karıştırıcı (homojenizatör) cihazlarının ilk prototip üretimleri gerçekleşmiştir. Cihazlara ait tüm parçalar 7 Nm tork uygulanarak bir araya getirilmiştir. Birleştirme işlemi sırasında ön kütle mengeneye sabitlenip seramik halkalar, bakır elektrotlar ve arka kütle muntazam şekilde hizalandıktan sonra sıkıştırma işlemi yapılmıştır.



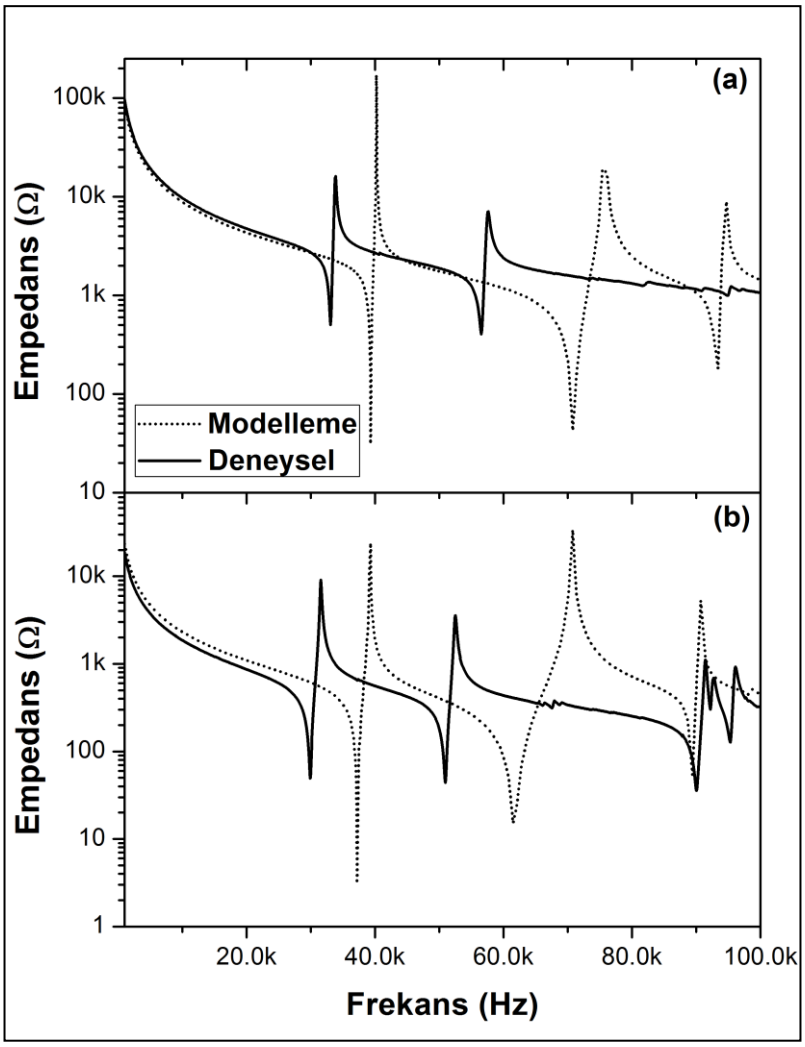
Şekil 4.43: Halka şeklindeki piezoseramiklerin frekansa bağlı empedans ve faz açısı davranışları. a-c) KNN-KCN-ZnSn, b-d) PZT4.



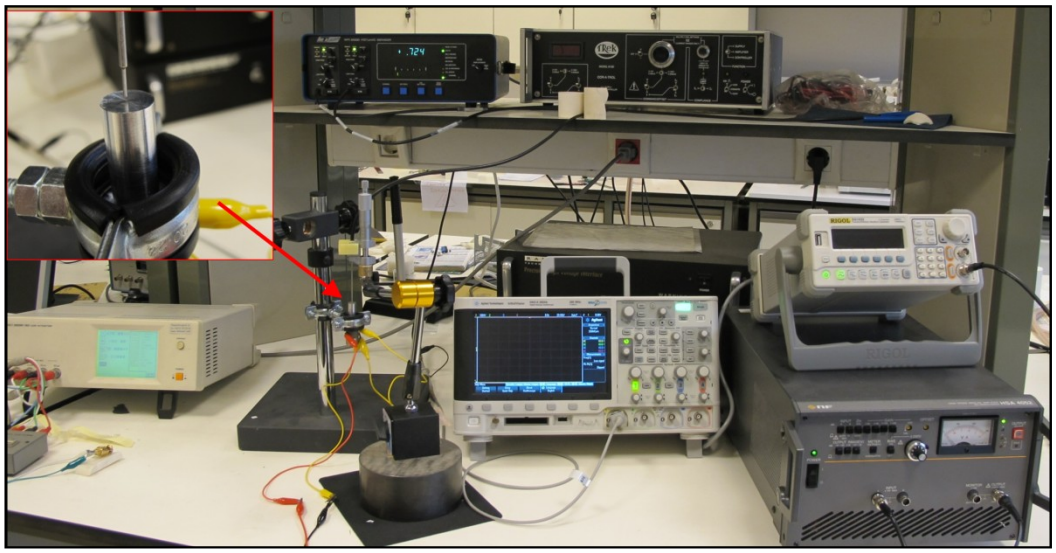
Şekil 4.44: Langevin tipi yüksek güç ultrasonik cihaz prototipleri, a) Standart ultrasonik dönüştürücü, b) Ultrasonik kesme cihazı, a) Ultrasonik karıştırıcı cihazı.

Şekil 4.45'de K-6 ve P-6 standart ultrasonik dönüştürücü cihazların deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumları karşılaştırılmıştır. Deneysel veriler ile modelleme verileri kıyaslandığında deneysel empedans spektrumlarındaki tüm rezonans ve ani-rezonans piklerinin daha düşük frekanslara kaymış oldukları görülmektedir. Dönüştürücülerin ana rezonans frekanslarına göz attığımızda deneysel olarak ve modelleme ile elde edilen değerlerin sırasıyla K-6 için 39.3 ve 33.1 kHz, P-6 içinse 37.2 ve 30 kHz oldukları göze çarpmaktadır. Bu değerler arasında %17 ila %21 civarı bir farkın olmasının altında yatan neden ATILA sonlu elemanlar yazılımına girdi olarak kullanılan metal parçaların malzeme özelliklerinin yazılımın veri tabanından alınması olabilir. Zira veri tabanından alınan değerler tam olarak malzemelerin gerçek değerlerini yansıtmıyor olabilir. Öte yandan kullanılan PZT4 seramiğinin malzeme katsayıları da yine yazılımın veri tabanından alınmıştır. Bu yüzden tasarıma girdi olarak kullanılacak tüm malzeme özelliklerinin bizzat belirlenmesi modelleme ve deneysel sonuçların daha uyumlu olmasına katkıda bulunabilir. Bunun yanı sıra üretilen halka şeklindeki seramikler el ile paralel hale getirildiği için mükemmel paralellik maalesef ki elde edilmiştir. Seramik halkalarda mükemmel paralellik sağlanmadığı için cihazların birleştirilmesi sırasında uygulanan stres her seramik için muhtemelen homojen olmadığından bazı seramikler çatlamaktadır. Bu yüzden tork üst sınırı yapılan denemeler neticesinde 7 Nm olarak belirlenmiştir. Uygulanan tork arttırıldığında genelde ana rezonans frekans piki peyderpey daha yüksek değere doğru kaymaktadır. Belli tork seviyesinden sonra ise rezonans frekansında değişim meydana gelmemektedir. Dönüştürücüler üretilirken muhtemelen uygulanan tork yeterli olmadığı için modelleme ile elde edilen rezonans frekanslarına ulaşılamadığı düşünülmektedir. Bu tür problemlerin üstesinden gelmek dolayısıyla cihaz performansından ödün vermemek adına cihaz birleştirilmesi hususunda daha sistematik bir çalışmanın yapılması gerekmektedir.

Prototip cihaz üretimlerine geçilmeden önce üretmiş olduğumuz K-6 ve P-6 dönüştürücülerinin karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için Şekil 4.46'da gösterilmiş olan deneysel düzenek kullanılarak MTI-2000 fotonik sensör cihazı ile rezonans frekansında titreşen dönüştürücülerin ön kütle uçlarındaki deplasmanlar ölçülmüştür. Fonksiyon/dalga formu jeneratörü (Rigol DG1022) ve yüksek hızlı bipolar amflikatör (NF HSA-4052) kullanılarak dönüştürücülere 40 ila 100 V arası sinüsodiyal dalga formları uygulanmış, fotonik sensörden elde edilen veriler osiloskop (Agilent D50-X 2024A) aracılığıyla alınmıştır.

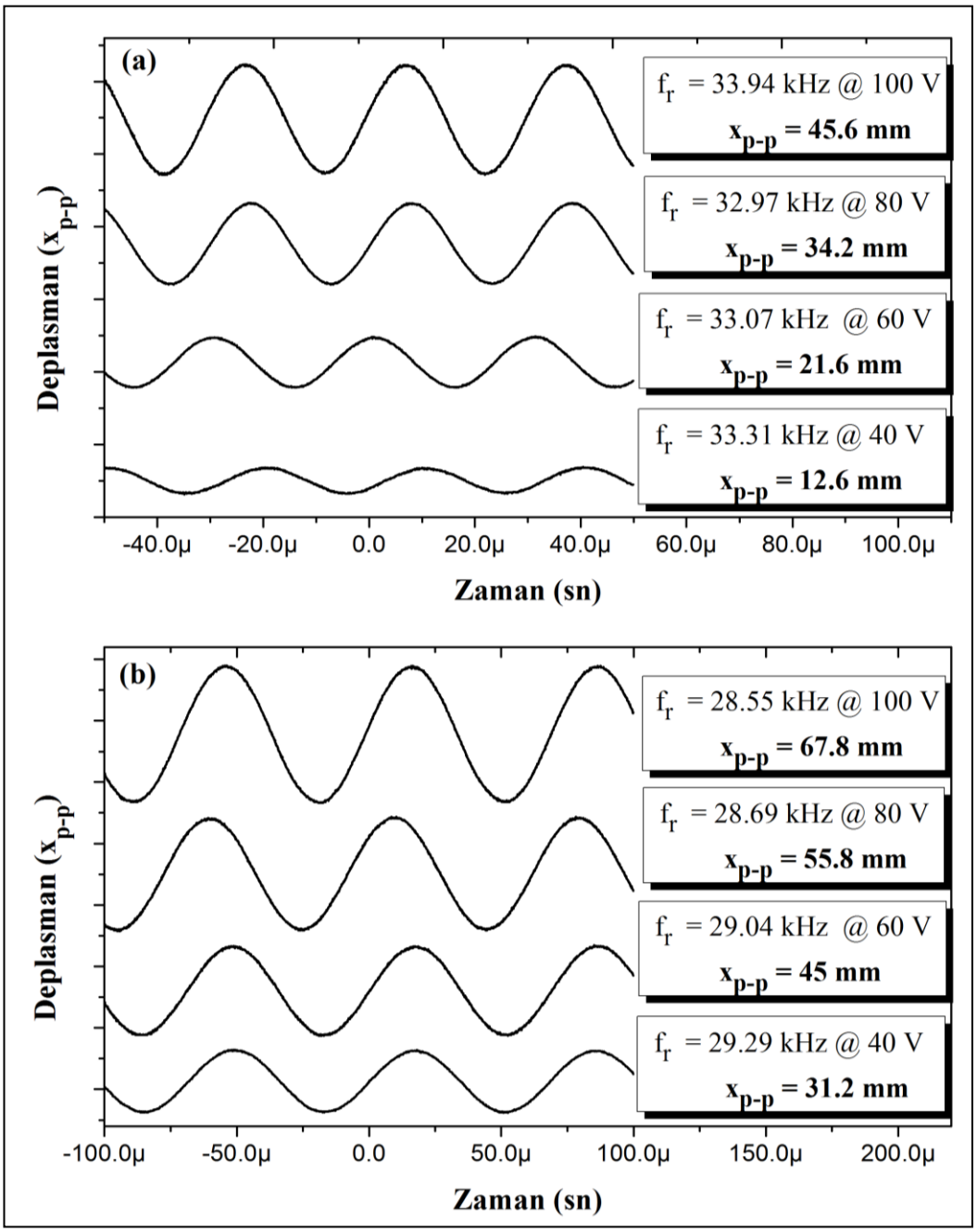


Şekil 4.45: Standart ultrasonik dönüştürücü cihaz için deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumları, a) K-6, b) P-6.



Şekil 4.46: Standart ultrasonik dönüştürücülerin ön kütle uçlarındaki deplasmanların ölçülmesi için hazırlanan deneysel düzenek.

Şekil 4.47'de ise K-6 ve P-6 standart ultrasonik dönüştürücüler için farklı elektriksel potansiyel farklar altında fotonik sensörden elde edilmiş olan deplasman-zaman grafikleri gösterilmiştir. Uygulanan elektriksel potansiyel farklar için oluşan V_{p-p} değerleri ilgi fotonik sensörün çevirim katsayısı (0.006 μm/mV) ile çarpılarak deplasmanlar (x_{p-p}) elde edilmiştir. Dönüştürücülere uygulanan potansiyel fark arttığında elde edilen x_{p-p} değerlerinin de artmış oldukları görülmektedir.

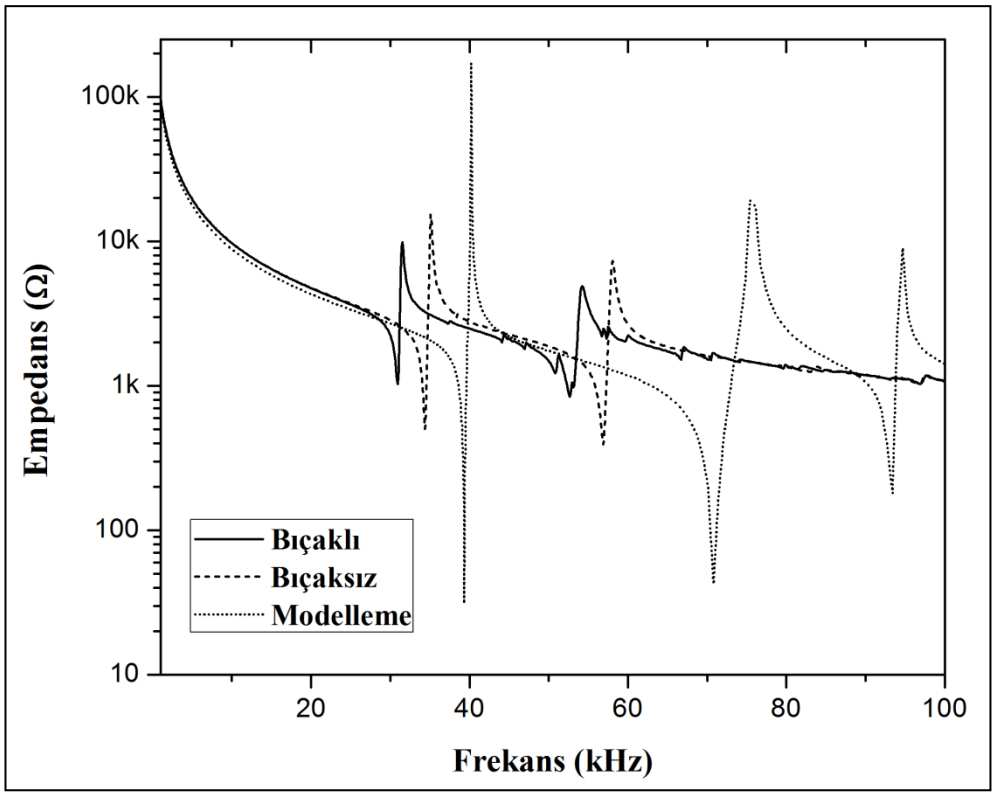


Şekil 4.47: Standart ultrasonik dönüştürücülere uygulanan elektriksel potansiyele karşılık ön kütle uçlarında oluşan deplasmanlar neticesinde fotonik sensör ile elde edilen veriler, a) K-6, b) P-6.

Bununla birlikte uygulanan potansiyel fark değiştiğinde rezonans pik pozisyonları kaydığı için ölçüm alınan f_r değerleri de değişiklik göstermektedir. K-6 dönüştürücüsü için 40, 60, 80, 100 V'deki x_{p-p} değerleri sırasıyla 12.6, 21.6, 34.2 ve 45.6 μm iken, P-6 dönüştürücü içinse x_{p-p} değerleri sırasıyla 31.2, 45, 55.8 ve 67.8 μm'dir. Her iki dönüştürücüde de uygulanan elektriksel potansiyel ile oluşan deplasman arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Beklenildiği gibi PZT4 içeren dönüştürücüdeki x_{p-p} değerleri KNN-KCN-ZnSn içeren dönüştürücüden daha yüksektir. Yapılan modelleme çalışmasına göre P-6 dönüştürücüsünün ön kütlesinin uç kısımlarındaki maksimum deplasmanların K-6'dakinden daha yüksek olduğu ortaya konulmuştu (bkz. Şekil 4.39). Bu bağlamda hem deneysel hem de modelleme ile elde edilen deplasman değerlerinin birbirleri ile uyum oldukları görülmektedir. Bu sonuç kurşunsuz doğa dostu KNN esaslı seramiklerin çeşitli yüksek güç ultrasonik uygulamalar için kullanılma potansiyelini göstermesi açısından önem arz etmektedir. Bu sonuçlar göz önüne K-6 dönüştürücüsü baz alınarak ultrasonik kesme, karıştırma ve motor olmak üzere üç farklı yüksek güç ultrasonik cihazın prototip üretimleri gerçekleştirilmiştir.

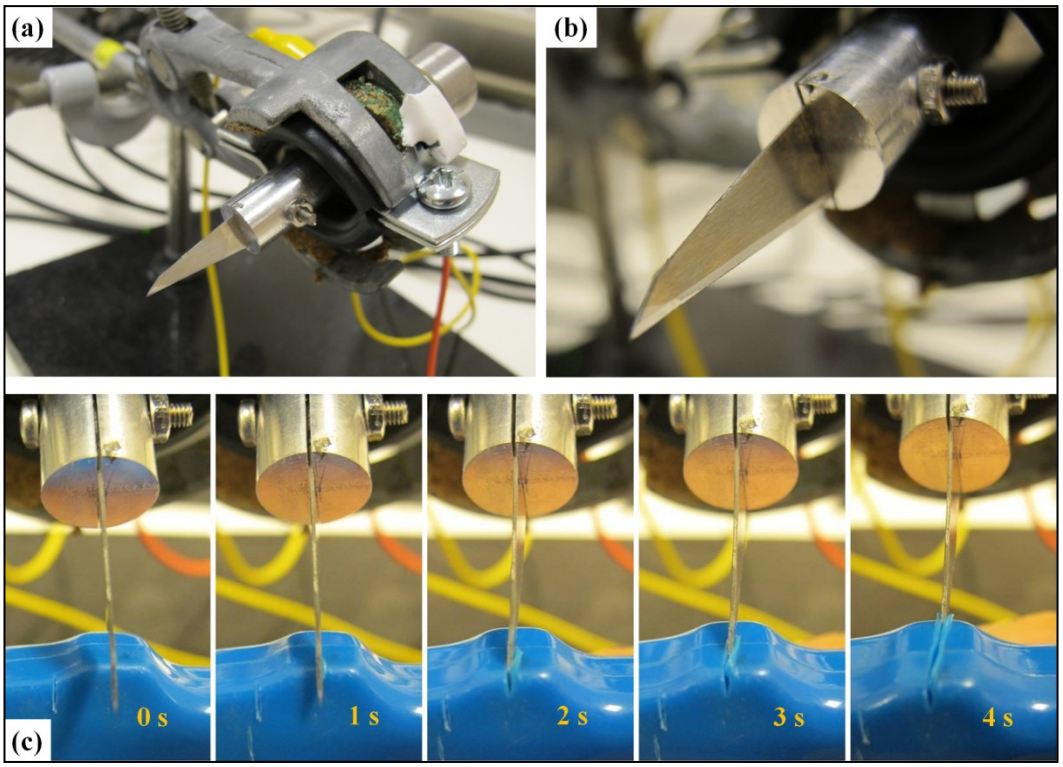
K-6 dönüştürücüsünün ön kütle tasarımının modifiye edilmesi ile bıçak tutucu mekanizmaya sahip ön kütle ucu üretilmişti (bkz. Şekil 4.42.a-b). Bıçak tutucu mekanizmaya sahip ön kütle kullanılarak üretilen ultrasonik kesicilere bıçak monte edildiği ve edilmediği durumlardaki deneysel empedans-frekans spektrumları ile K-6 dönüştürücüsü için modelleme ile elde edilen spektrum Şekil 4.48'de karşılaştırılmıştır. Ön kütle ucuna bıçak tutucu yarık açıldığında rezonans frekansı 34.4 kHz iken bu yarığa bıçak sıkıca monte edildiğinde ise rezonans frekansının 30.95 kHz'e düştüğü görülmektedir. Zira ön kütleye eklenen bıçak, vida ve somun nedeniyle ön kütle ağırlığının artması dolayısıyla rezonans frekansı bir miktar düşmüştür.

Ön kütle ucuna bıçak monte edilmiş prototip yüksek güç ultrasonik kesici cihazın performansını gözlemlemek için oluşturduğumuz deneysel düzenek Şekil 4.49.a'da gösterilmiştir. Ön kütle ucuna monte edilen bıçak da Şekil 4.49.b'de gösterilmiştir. Şekil 4.49.c'de ise prototip ultrasonik kesme cihazına 30.5 kHz frekans ve V_{p-p} = 150 V potansiyel farka sahip sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen kesme performansı gösterilmiştir. Cihaza ilgili dalga formu uygulandığı anda kesme işlemi başlamış ve 3-4 saniye içerisinde yaklaşık 2 cm kalınlığa sahip plastik parça boydan boya kesilmiştir.

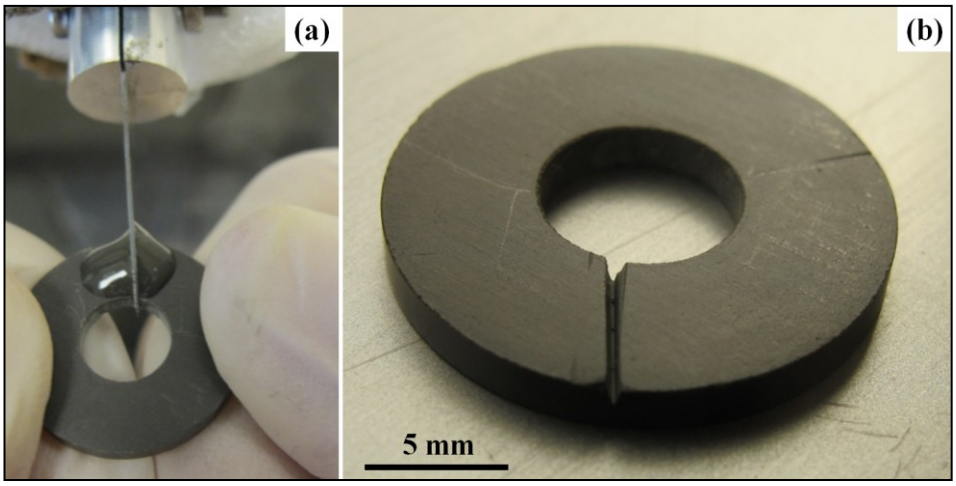


Şekil 4.48: Ucuna bıçak monte edilmiş ve edilmemiş olan ultrasonik kesici cihazlara ait deneysel empedans-frekans spektrumları ile K-6 dönüştürücüsüne ait modelleme empedans-frekans spektrumlarının ile karılaştırılması.

Bıçak ucu rezonans frekansında titreştiğinde (yaklaşık 30000 titreşim/s) piezoseramiklerden elde edilen düşük miktardaki akustik güç etkili bir biçimde bıçağın uç kısmına iletildiği ve aynı zamanda da mevcut tasarımdaki ön kütlenin mekanik dalga yükselteci (acoustic horn) gibi vazife görmesi nedeniyle bu güç şiddetlendiği için bıçakta bir miktar sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Oluşan titreşim ve sıcaklık nedeniyle plastik bölgesel olarak yumuşamakta böylece kesme işlemi gerçekleşebilmektedir. Ticari olarak satılan cihazlarla da aynı mantıkla plastik malzemelerin kesme ve kaynaklama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Dahası ultrasonik kesme cihaz ile PZT4 seramiklerine yeteri kadar ultrasonik kesme işlemi uygulandığında çentik açılabileceği gözlemlenmiştir. Kesme işlemini kolaylaştırmak adına aşındırıcı elmas solüsyon da kullanılmıştır (bkz. Şekil 4.50.a). Aşındırıcı solüsyon kullanıldığında 2 dk içerisinde halka şeklindeki PZT4 seramiğine Şekil 4.50.b'de gösterilen çentik açılabilmiştir. Ancak kesme işlemi sırasında bıçak ucunun aşınmaya bağlı olarak köreldiği görülmüştür. Seramik sert bir malzeme olduğundan aşınma direnci yüksek bıçak uçları kullanılarak bu cihazın seramik kesme performansının arttırılabileceği düşünülmektedir.

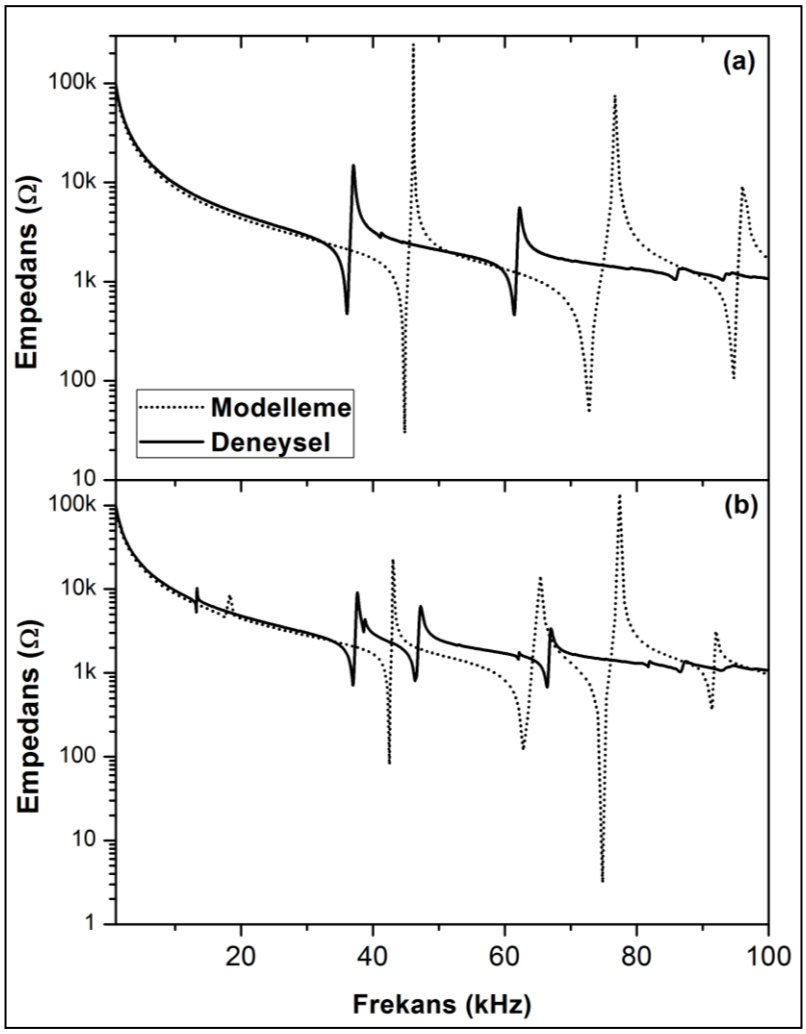


Şekil 4.49: a) Ultrasonik kesici cihazın performansının test edildiği deneysel düzenek, b) kullanılan bıçağın yakından görünümü, c) Cihaza 30.5 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen plastik kesme performansı.



Şekil 4.50: Ultrasonik kesici cihaz ile elde edilen yük güç ultrasonik titreşimler ile a) Seramik kesme işlemi, b) Kesilmiş olan halka şeklindeki PZT4 seramiği.

K-6 dönüştürücüsünün ön kütle tasarımının modifiye edilmesi ile çelik çubuk monte edilebilecek mekanizmaya sahip başka bir ön kütle ucu da üretilmişti (bkz. Şekil 4.42). Şekil 4.51'de ön kütle ucuna çelik çubuk monte edilmiş ve edilmemiş ultrasonik karıştırıcı cihazları için deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumları gösterilmiştir.

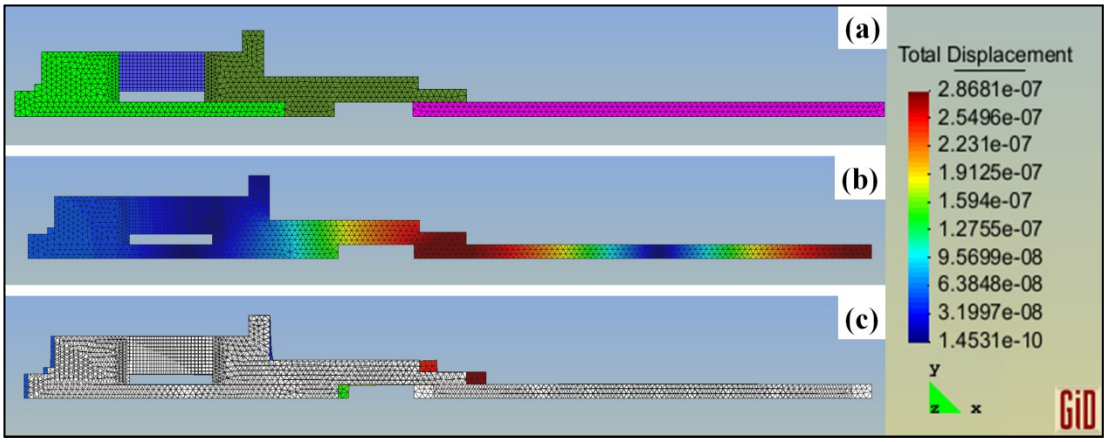


Şekil 4.51: Prototip ultrasonik karıştırıcı cihazı için deney ve modelleme ile elde edilen empedans-frekans spektrumların karşılaştırılması, a) Ucuna paslanmaz çelik çubuk monte edilmemiş, b) Ucuna paslanmaz çelik çubuk monte edilmiş cihaza ait spektrumlar.

Ön kütle ucuna çelik çubuk monte edilmediğinde modelleme ile deneysel olarak elde edilen rezonans frekansları sırasıyla 44.7 ve 36.1 kHz iken (bkz. Şekil 4.51.a), çelik çubuk monte edildiğinde modelleme ile ve deneysel olarak elde edilen rezonans frekansları ise sırasıyla 42.5 ve 36.9 kHz'dir (bkz. Şekil 4.51.b). Modelleme ve deneysel sonuçların bir miktar farklılık gösterdikleri görülmektedir. Ucunda çelik çubuk olmayan dönüştürücüye monte edilecek çelik çubuğun cihazın rezonans frekansını değiştirmemesi için çelik çubuğun boyu cihazın rezonanstaki dalga boyunun yaklaşık yarısı olacak şekilde ayarlanmaya çalışılmıştır. Yapılan modelleme ve deneysel çalışmalarla dönüştürücüye monte edilecek çelik çubuğun nihai boyu 66 mm olarak ayarlanmıştır. Ön kütleye çelik çubuk monte edildiğinde rezonans frekansının neredeyse hiç değişmemiş olması çelik çubuğun boyunun uygun

olduğunu göstermektedir. Bu arada monte edilen çelik çubuğun Şekil 4.51.d'de görüleceği üzere fazladan empedans pik oluşumlarına neden olduğu göze çarpmaktadır. Ancak bu piklerin ana rezonans frekansından en az %25 daha uzakta olması dolayısıyla cihaz çalışması sırasında sorun teşkil etmeyeceği düşünülmektedir.

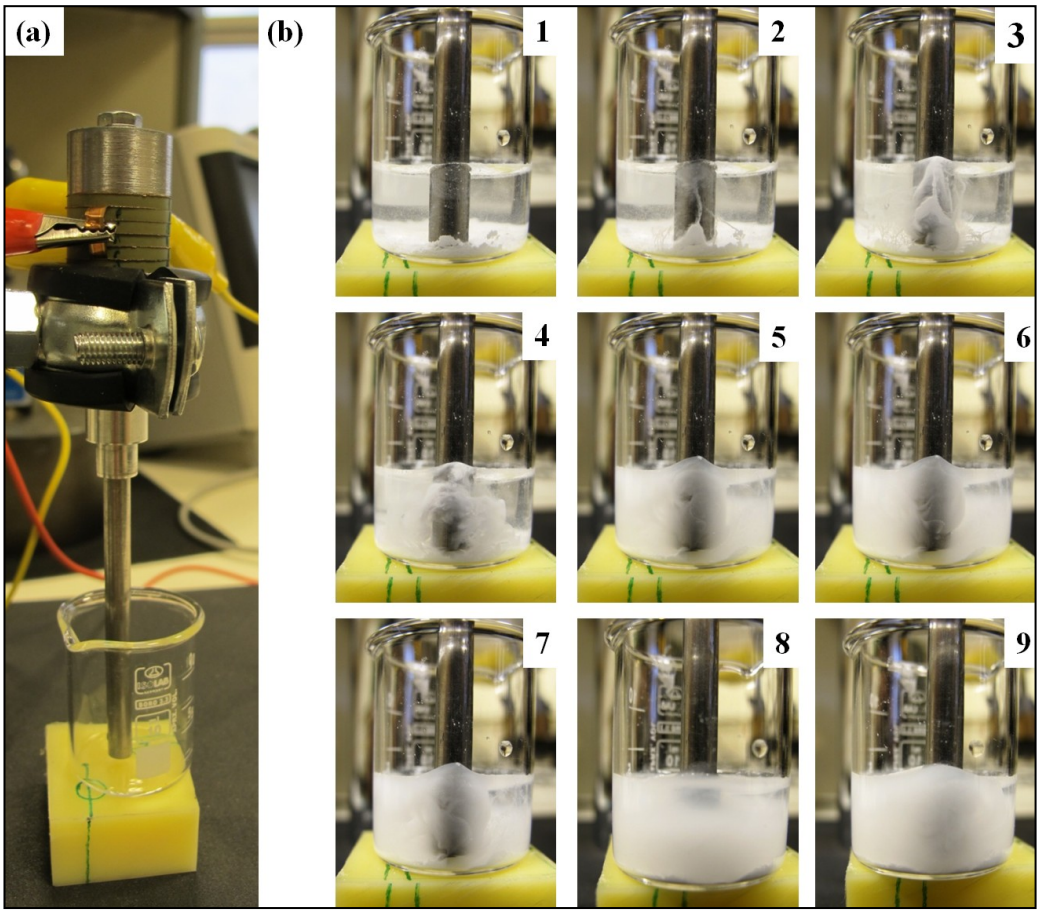
Şekil 4.52'de ön kütle ucuna çelik monte edilmiş ultrasonik karıştırıcıya ait malzeme tahsisi yapılmış tasarım, rezonans frekansındaki toplam deplasman ve orijinal tasarıma kıyasla rezonanstaki şekil değişimi gösterilmiştir. Çelik çubuk monte edilmemiş tasarımdaki maksimum deplasmanlar ön kütle ucunda gözlemlenmekte olup toplam deplasmanlar standart ultrasonik dönüştürücüdeki gibi büyük ölçüde X-yönündeki deplasmanlardan kaynaklanmaktadır. Dönüştürücünün ucuna uygun boyutta çelik çubuk monte edildiğinde ise dönüştürücü ucundaki maksimum deplasman etkin bir biçimde çelik çubuğun uç kısmına aktarılmaktadır (bkz. Şekil 4.52.b). Orijinal tasarıma kıyasla rezonanstaki şekil değişimine göz attığımızda ise ön kütle ucunun X-ekseninde pozitif yönde, çelik çubuğun ise X-ekseninde negatif yönde şekil değişimi sergilemiş olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 4.52.c). Toplam deplasmanların özellikle ön kütle ucu ile çelik çubuğun ucunda oluştuğu, arka kütle ve kulakçıklardaki deplasmanların ise oldukça düşük oldukları göze çarpmaktadır.



Şekil 4.52: Ön kütle ucuna çelik monte edilmiş ultrasonik karıştırıcıya ait modelleme sonuçları, a) malzeme tahsisi yapılmış tasarım, b) rezonans frekansındaki toplam deplasman, c) orijinal tasarıma kıyasla rezonanstaki şekil değişimi.

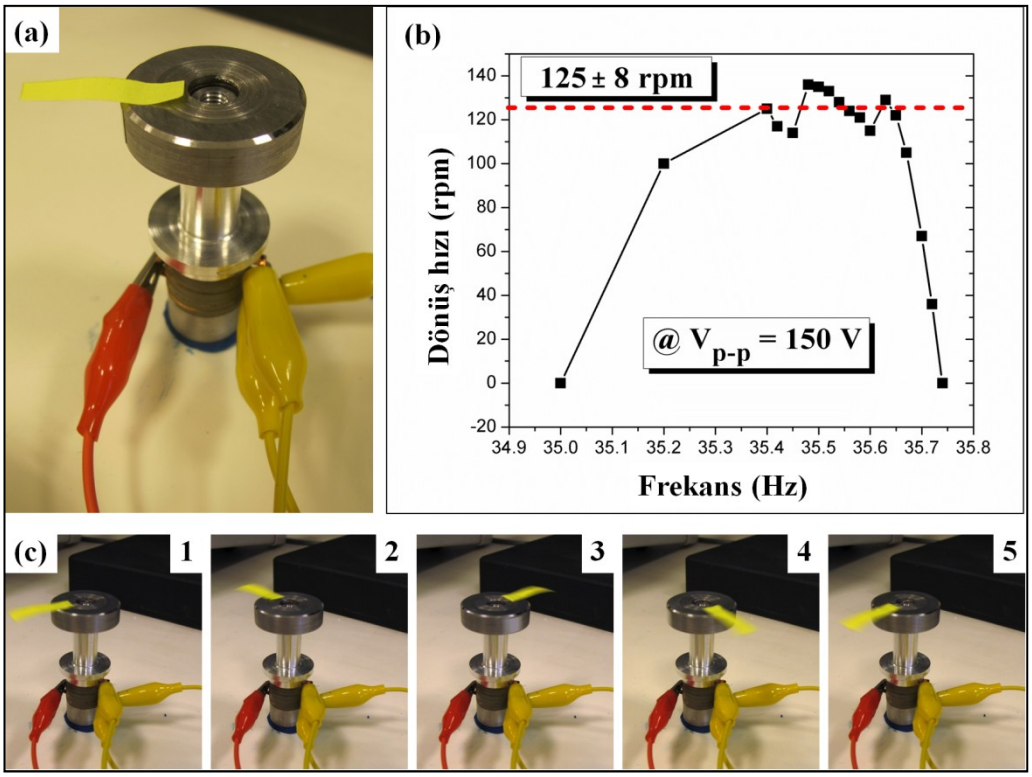
Ön kütle ucuna çelik çubuk monte edilmiş prototip yüksek güç ultrasonik karıştırıcı cihazın performansını gözlemlemek için oluşturduğumuz deneysel

düzenek Şekil 4.53.a'da gösterilmiş olup cihaz kulakçıklarından tutucuya sabitlenmiştir. Şekil 4.53.b'de ise prototip ultrasonik karıştırma cihazına 36 kHz frekans ve V_{p-p} = 150 V potansiyel farka sahip sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen karıştırma performansı gösterilmiştir. Numaralandırılmış olan resimlerin her biri birer saniye aralıklarla çekilmiştir. 10 ml'lik beherin yaklaşık üçte biri kadar saf su konulduktan sonra su içerisine ortalama 1 μm parçacık boyutuna sahip ticari alümina tozu eklenmiştir. Cihaza ilgili dalga formu uygulandığı anda karıştırma işlemi başlamış ve ~10 s içerisinde alümina toz su içerisinde homojen olarak dağıtılmıştır. Çelik çubuğun uç kısımlarında oluşan akustik gücün etkisi net bir şekilde görülmektedir. Esasen dönüştürücüden elde edilen akustik güç etkili bir biçimde çubuğun uç kısmına iletilmekte böylece çelik uç dönüştürücünün rezonans frekansıyla uyumlu şekilde titreşmektedir (yaklaşık 36000 titreşim/s). Oluşan güçlü akustik dalgalar nedeniyle de karıştırma (dağıtma) işlemi gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.53: a) Ultrasonik karıştırıcı cihaz performansının test edildiği deneysel test düzeneği, b) Cihaza 36 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen karıştırma performansı.

Ön kütlesi ultrasonik karıştırıcı için modifiye edilmiş dönüştürücü arka kütlesi üzerine oturtulup 36 kHz frekans ve V_{p-p} = 150 V potansiyel farka sahip sinüsodiyal dalga uygulandığında Şekil 4.54.a'daki gibi 40 g ağırlığa sahip çelik halkayı döndürebildiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.54.b'de ise 35-36 kHz civarında değişik frekanslarda elde edilmiş dönme hızları gösterilmiştir. Dönme hızı temassız lazer takometre (Lutron DT-2230) aleti ile ölçülmüştür. V_{p-p} = 150 V potansiyel fark altında 35.4-35-6 kHz arasında çalışan ultrasonik motorun çelik halkayı ortalama 125 ± 8 rpm dönme hızında döndürebildiği saptanmıştır. Bu aralığın dışındaki frekanslarda ise döndürme etkisinin azaldığı hatta tamamen kaybolduğu görülmektedir. Şekil 4.54.c'de ise cihaza 35 kHz (V_{p-p} = 150 V) sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen döndürme performansı gösterilmiştir. Burada gösterilmemiş olmasına rağmen kütle sayısı 4 katına çıkarıldığında (yani 160 gr) bile cihazın döndürme etkisinin devam ettiği ancak dönme hızının oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. Dahası çelik kütle alınıp ön kütle ucundaki vida deliğine M5 vida yerleştirildiğinde vidanın ultrasonik titreşim sayesinde dönerek vida deliğine sabitlendiği tecrübe edilmiştir.



Şekil 4.54: a) Üzerinde 40 g halka bulunan ultrasonik motor cihazı, b) 35-36 kHz arası frekanslarda takometre ile ölçülen dönme hızları, c) Cihaza 35 kHz sinüsodiyal dalga uygulandığında gözlemlenen döndürme performansı.

Bu konuda yapılan detaylı modelleme çalışmasına sonucunda döndürme etkisinin nasıl oluştuğu bu aşamada tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak cihaz rezonans frekansında çalıştığında saniyede yaklaşık 36000 kez titreşmesinin döndürme etkisinin oluşmasında büyük paya sahip olduğu aşikardır. Dönme etkisinin de diğer prototip uygulamalarda olduğu gibi piezoseramikler sayesinde elde edilen akustik gücün etkili bir biçimde ön kütleye iletilmesi ve aynı zamanda mekanik dalga yükseltici gibi vazife gören ön kütlenin gücün şiddetini artması ile oluşan ultrasonik titreşimlerle alakalı olduğu düşünülmektedir. Vidanın yuvaya yerleşiyor olması ön kütle ucunda döndürme etkisinin var olduğunu göstermektedir. İleride bu konuda daha detaylı bir çalışma yapılarak asıl davranış tam anlamıyla ortaya konulabilir.

Özetlemek gerekirse, bu çalışmalar sonucunda uygun proses adımlarından geçirilerek tekrar üretilebilirliği yüksek KNN piezoseramiklerin üretileceğini, bu seramiklerin ise yüksek ultrasonik uygulamalar için elverişli olabileceği görülmüştür. Kurşun ihtiva etmeyen çevre dostu KNN piezoelektrik seramiklerin yoğunlaşma davranışları, elektrik ve elektromekanik özellikleri yapılan katkılarla geliştirilmiş ve bu seramiklerin potansiyel endüstriyel kullanım alanlarının araştırılması cihaz modellemesi, prototip üretimi ve karakterizasyonları ile ortaya net bir şekilde konmuştur. Sonuç olarak doğa dostu kurşunsuz KNN seramiklerinin yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kurşunlu PZT seramiklerine alternatif olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğu ortaya konmuştur.

5. GENEL SONUÇLAR

KNN-KCN seramiklerinde katkının sinterleme davranışını önemli ölçüde değiştirdiği görülmüştür. Özellikle $ZnO+SnO_2$ katkısının KNN-KCN sisteminin yoğunlaşma davranışının çok daha düşük sıcaklıkta başlamasına ve dolayısıyla optimum yoğunluk değerlerinin katkısız KNN-KCN kompozisyonuna kıyasla 40°C daha düşük sıcaklıkta elde edilmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Dahası $ZnO+SnO_2$ katkısı ile KNN-KCN'nin sinterleme sıcaklık aralığının kayda değer biçimde artmış olduğu görülmüştür. Saf halde KNN seramiklerinin üsten sınırlı ve dar bir sinterleme aralığına sahip olduğu düşünülürse $ZnO+SnO_2$ varlığında KNN-KCN'nin sinterleme davranışındaki bu olumlu gelişmeler oldukça önem arz etmektedir. KNN-KCN kompozisyonun yoğunlaşma davranışının çarpıcı şekilde iyileşmesi altında yatan asıl neden bakır kaynağı KCN ile katkı olarak eklenen özellikle ZnO'nun reaksiyona girmesi sonucu sıvı faz oluşumunun iyileşmesi böylece KNN-KCN seramiklerinin sinterleme kinetiğinin artmasıdır. Zira katkısız KNN-KCN seramiği için 1273 ±146 kJ/mol olan ortalama aktivasyon enerjisinin $ZnO+SnO_2$ varlığında 113 ±4 kJ/mol olduğu saptanmıştır. Ayrıca diğer kompozisyonlarda KNN kompozisyonunda sıvı faz oluşumunun başladığı solidüs sıcaklığına (1140-1160°C) çok yakın olan sinterleme sıcaklıklarının tetiklemiş olduğu anormal tane büyümesi ve/veya faz ayrışması nedeniyle yoğunlaşma davranışlarının kötüleşmiş olduğu görülmüştür. Ancak $ZnO+SnO_2$ katkılı KNN-KCN seramiklerde bu tür olumsuzluklar gözlemlenmemiştir. Katkısız ve $ZnO+SnO_2$, SnO_2, Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 katkılı KNN-KCN seramikleri için minimum %97 göreli yoğunlukların ve homojen, kübik-dikdörtgen morfolojiye ve bimodal tane boyut dağılımına sahip mikroyapıların elde edildiği optimum sinterleme sıcaklıklarının ise sırasıyla 1120˚C, 1080˚C, 1110˚C, 1090˚C ve 1100˚C olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında bütün kompozisyonların X-ışınları kırınım desenlerinde var olan sıvı faz yapıcı ana bileşik olan KCN fazı saptanmış olmasına rağmen SEM görüntülerinde özellikle tane sınırlarında KCN nedeniyle oluşan ikincil fazların varlığı ayırt edilebilir değildir. Fakat KNN-KCN sistemindeki ana elementler olan K, Na, Nb, O, Cu'nun yanı sıra kompozisyona bağlı olarak katkı olarak eklenen Zn, Sn, Yb veya Sb elementlerinin varlığı EDX spektrumu ve elementel haritalamalarda gözlemlenmiştir. EDX analizleri ile K/Na ve (K+Na)/Nb oranlarının bu çalışmadaki tüm

kompozisyonlar için sırasıyla 0.98 ±0.1 ve 0.91 ±0.1civarında olduğu saptanmıştır. Stokiyometrik $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ için K/Na ve (K+Na)/Nb oranlarının 1 oldukları göz önüne alındığında KNN-KCN seramiklerinde kompozisyona bağlı olarak özellikle yüksek sıcaklıklardaki alkali buharlaşması nedeniyle bu oranlarda ideal değerlerden sapmalar meydana gelmiştir. KNN seramiklerinin saf halde yoğunlaşmaya gösterdikleri direnç nedeniyle tekrar üretilebilirliğinin düşük olduğu düşünülürse KNN-KCN esaslı seramiklerde yoğun ve faz bakımından uygun yapının elde edilmiş olması çok önemli bir sonuçtur.

KNN-KCN'ye yapılan katkılar sadece bu kompozisyonun sinterleme davranışını değil aynı zamanda piezoseramiğin sergilemiş olduğu elektrik ve elektromekanik özelliklerini de etkilemektedir. KNN-KCN'nin sahip olduğu T_c ve $T_{O\rightarrow T}$ değerlerinin $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 katkılarının varlığında neredeyse hiç değişmemiş ancak Yb_2O_3 veya Sb_2O_5 varlığında bu değerlerin bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Tüm kompozisyonlar için $\gamma \approx 1.2$ olması bu seramiklerin daha ziyade normal ferroelektrik davranış sergilediğini ve faz geçişi yayınımının KNN-KCN'ye eklenen katkılardan bağımsız olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte seramiklerin sahip oldukları $T_{O\rightarrow T}$ ve T_c civarlarındaki ortorombik-tetragonal ve tetragonal-kübik faz geçişleri nedeniyle dielektrik sabit değerlerinde meydana gelen keskin dielektrik anomaliler yapılan DSC ölçümleri ile de desteklenmiştir.

Seramiklerin bipolar P-E histerisiz döngülerinin doyum noktalarında negatif eğimlerin olmaması yüksek miktarda sızıntı akımın var olmadığı anlamına gelmektedir. Ayrıca tüm seramiklerin P-E histerisiz döngülerinin asimetrik bir şekle sahip olduğu gözlemlenmiştir. KNN'nin sert karakter sergilemesindeki neden Cu^{2+}iyonlarının B-konumundaki Nb^{5+} yerine geçerek yapıda bozulan yük, kütle ve konum dengesinin oluşan $V_O^{\bullet\bullet}$ ile kompanse edilmesi ile yakından ilişkilidir. Oluşan ikili ve üçlü kusur kompleksleri kendiliğinden polarizasyon doğrultusunda yönlendiği ve/veya kafeste gerilimler meydana getirerek domain duvar hareketlerini kısıtladığı ya da engellediği için yapıda elektriksel sert karakteri tetiklemektedir. Kusurlar yapıda içsel dipolar elektrik alan (E_{int}) yarattıkları için P-E histerisiz döngülerinde yatay kaymalar oluştuğu için şeklen asimetrik bir durum ortaya çıkarmaktadır. KNN-KCN'nin E_{int} değeri Zn+Sn veya Sn varlığında artmış Yb ve Sb varlığında ise azalmıştır. KNN-KCN-ZnSn seramiklerindeki E_{int} değerinin diğerlerine nazaran 2-3 kat daha fazla olması bu kompozisyondaki sert karakterin daha baskın olduğunu göstermektedir. Artan E_{int} piezoseramiklerin daha yüksek

E_c'ye sahip olmasını sağlamaktadır. Öte yandan tüm seramiklerdeki bipolar S-E histerisiz eğrilerindeki pozitif ve negatif elektrik alan eksenindeki kelebek kanatlarının asimetrik olması da sert karakter ile ilintilidir. Bu arada unipolar ve bipolar S-E eğrilerindeki maksimum gerinmelerin Sb_2O_5 ile modifiye edilmiş KNN-KCN'de gözlemlenmiş olması Nb^{5+} yerine yapıya giren Sb^{5+} iyonunun daha yüksek elektronegativiteye sahip olması ile alakalıdır. Ayrıca KNN-KCN esaslı seramikleri unipolar S-E eğrilerindeki histerisizlerin oldukça düşük olduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramikleri için 50 kV/cm elektrik alan altında elde edilen d^*_{33} = 142 ±5 pm/V'dir.

Piezoseramiklerin yaklaşık 90° karesel faz açısına sahip olması onların oldukça iyi kutuplanmış olduğunu göstermektedir. KNN-KCN esaslı seramiklerin dielektrik kayıp değerlerinin oldukça düşük olması aynı zamanda yüksek Q_m değerlerine sahip olması bu seramiklerin düşük mekanik ve elektriksel kayıplara ($\tan\delta_m=Q_m^{-1}$ ve $\tan\delta$) sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle 1 kHz'deki tan δ = % 0.35 ve Q_m=1300 olan KNN-KCN-ZnSn kompozisyonun diğerlerine nazaran daha sert karakter sergilediği göze çarpmaktadır. Diğer yandan en yüksek dielektrik sabit (420), d_{33} (120 pC/N) ve $\tan\delta$ (%1.22) ile en düşük Q_m (390) kombinasyonu Sb_2O_5 varlığında ortaya çıkmıştır.

KNN-KCN esaslı seramiklerin TCF değerlerinin -188 ila -464 ppm/°K arasında değiştiği belirlenmiş olup bu değer ticari PZT seramiklerinin TCF değerleri ile kıyaslanacak düzeydedir. Bunun yanında katkısız, $ZnO+SnO_2$ veya SnO_2 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin 175-200°C, Yb_2O_3 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin 150-175°C, Sb_2O_5 ile katkılanmış KNN-KCN seramiklerinin ise 125-150°C'ye kadar güvenli şekilde çalışabileceği belirlenmiştir. Bu, sert PZT seramikleri ile kıyaslandığında KNN-KCN seramiğinin kendi faz geçiş sıcaklığına kadar daha stabil bir davranış sergilemiş olduğu anlamına gelmektedir. PZT esaslı ticari seramiklerinin güvenli çalışma sıcaklıklarının maksimum 150°C (~ 1/2 T_c) sınırlı olduğu ve artan sıcaklıkla beraber özelliklerde kademeli düşüşlerin olduğu düşünülürse KNN-KCN esaslı seramiklerin daha geniş sıcaklık aralığında kullanılmaya aday kurşunsuz alternatif bir ferroelektrik malzemeler olduğu açıktır.

KNN-KCN esaslı seramiklerin kompleks elektriksel analizlerinden bu kompozisyonların gevşeme olaylarının ideal Debye tipi davranıştan sapmış oldukları anlaşılmıştır. KNN-KCN esaslı seramiklerde yük taşıyıcıların hopping mekanizmasıyla komşu kafese geçmesi için gerekli olan enerjilerin $V_O^{\bullet\bullet}$'nın haraket

etmesi için gereken enerjiden (1 eV) yüksek olması bu seramiklerde yüksek sıcaklıklarda iletkenliği sağlayan ana unsurun $V_O^{\bullet\bullet}$ olduğunu göstermektedir. Yb_2O_3 katkılı KNN-KCN seramiklerinde tane sınırı, gözenek ve/veya mikro çatlaklar, elektron çığı (avalanche) vb. vesilesiyle oluşan diğer iletkenlik mekanizmalarının da var olabileceği düşünülmektedir. Sıcaklıkla beraber R_b değerlerinin azalması esasen yapıdaki $V_O^{\bullet\bullet}$ mobilitelerinin artması nedeniyle malzeme iletkenliğinin artması ile alakalı olup, bu KNN-KCN esaslı seramiklerdeki direncin negatif sıcaklık katsayısı davranışı sergilediğini göstermektedir. Tüm kompozisyonlarda σ_{ac} değerlerinin düşük frekanslarda frekanstan bağımsız bir davranış sergiledikleri saptanmıştır. Ancak σ_{ac}'nin artan sıcaklık ve/veya frekans ile artma eğilimi sergiliyor olması dielektrik özelliklerin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Standart özellikler ile sonlu elemanlar analiz yöntemiyle KNN-KCN-ZnSn piezoseramikler içeren 30-40 kHz civarı frekansta çalışacak Langevin tipi dönüştürücüler tasarlanmış, ultrasonik kesme ve karıştırma uygulamalarına yönelik prototip cihazlar üretilmiş ve bunlar karakterize edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda KNN piezoseramiklerin yüksek ultrasonik uygulamalar için elverişli olduğu görülmüştür. Kurşun ihtiva etmeyen çevre dostu KNN piezoelektrik seramiklerin katkılarla sinterleme davranışları, elektrik ve elektromekanik özellikleri geliştirilmiş dahası bu seramiklerin potansiyel endüstriyel kullanım alanlarının ortaya konması için cihaz modellemesi, prototip üretimi ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuç olarak, doğa dostu kurşunsuz KNN ferroelektrik seramiklerin yüksek güç ultrasonik uygulamalarda kurşunlu PZT seramiklerine alternatif olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKÇA

ACerS-NIST, (2004a), $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Phase Diagram, Phase Equilibria Diagrams No. EC-575-B [CD-ROM Database v.3.1], The American Ceramic Society-National Institute of Standards and Technology.

ACerS-NIST, (2004b), CuO-Yb_2O_3 Phase Diagram, Phase Equilibria Diagrams No. SII-332 [CD-ROM Database v.3.1], The American Ceramic Society-National Institute of Standards and Technology.

ACerS-NIST, (2004c), ZnO-Nb_2O_5-SnO_2 Phase Diagram, Phase Equilibria Diagrams No. EC-604 [CD-ROM Database v.3.1], The American Ceramic Society-National Institute of Standards and Technology.

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.

Ahn C. W., Karmarkar M., Viehland D., Kang D. H., Bae K. S., Priya S., (2008), "Low temperature sintering and piezoelectric properties of CuO-doped ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO_3 ceramics", Ferroelectrics Letters Section, 35 (3-4), 66-72.

Ahn C. W., Park C. S., Choi C. H., Nahm S., Yoo M. J., Lee H. G., Priya S., (2009), "Sintering behavior of lead-free (K,Na)NbO_3-based piezoelectric ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 92 (9), 2033-2038.

Akça E., Yılmaz H., (2015), "Sintering behavior and electrical properties of $K_4CuNb_8O_{23}$ modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics with SnO_2, ZnO or Yb_2O_3 doping", Ceramics International, 41 (3), 3659-3667.

Akdoğan E. K., Safari A., (2008), "Thermodynamics of Ferroelectricity". In: A. Safari, E. K. Akdoğan, Editors, "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Springer.

Alkoy E. M., Berksoy-Yavuz A., (2012), "Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper-oxide-added potassium sodium niobate ceramics", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 59 (10), 2121-2128.

Alkoy E. M., Berksoy A., (2010), "Effect of Cu and Li addition on the electrical properties of KNN ceramics", IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF 2010), 1-4, Edinburgh, Scotland, UK, 9-12 August.

Alkoy E. M., Papila M., (2010), "Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics", Ceramics International, 36 (6), 1921-1927.

Alkoy E. M., Yavuz A. B., Alkoy S., (2012), "Modified lead-free potassium sodium niobate (KNN) and their properties", IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), 1-4, Aveiro, Portugal, 7-10 October.

ANSI-IEEE, (1988), IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std 176-1987, American National Standard Institute-Institute of Electrical and Electronics Engineers.

Anton E.-M., Jo W., Damjanovic D., Rödel J., (2011), "Determination of depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free piezoceramics", Journal of Applied Physics, 110 (9), 094108.

Askeland D. R., Phule P. P., (2006), "The Science and Engineering of Materials", 5th Edition, Thomson Canada Ltd.

Azough F., Wegrzyn M., Freer R., Sharma S., Hall D., (2011), "Microstructure and piezoelectric properties of CuO added (K, Na, Li)NbO_3 lead-free piezoelectric ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 31 (4), 569-576.

Babitsky V. I., Kalashnikov A. N., Meadows A., Wijesundara A. A. H. P., (2003), "Ultrasonically assisted turning of aviation materials", Journal of Materials Processing Technology, 132 (1), 157-167.

Bao X., Bar-Cohen Y., Chang Z., Dolgin B. P., Sherrit S., Pal D. S., Du S., Peterson T., (2003), "Modeling and computer simulation of ultrasonic/sonic driller/corer (USDC)", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 50 (9), 1147-1160.

Bar-Cohen Y., Chang Z., Sherrit S., Badescu M., Bao X., (2005), "The ultrasonic/sonic driller/corer (USDC) as a subsurface drill, sampler, and lab-on-a-drill for planetary exploration applications", Proceedings of the SPIE Smart Structures Conference, 1-8, San Diego, CA, USA, 7-10 March.

Bar-Cohen Y., Sherrit S., Dolgin B. P., Bridges N., Bao X., Chang Z., Yen A., Saunders R. S., Pal D., Kroh J., Peterson T., (2001), "Ultrasonic/Sonic Driller/Corer (USDC) as a sampler for planetary exploration", 2001 IEEE Aerospace Conference on the topic of Missions, Systems, and Instruments for In Situ Sensing (Session 2.05), 1-10, Big Sky, MT, USA, 10-17 March.

Barringer E. A., (1983), "The Synthesis, Interfacial Electrochemistry, Ordering, and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology.

Barsoum M. W., (2002), "Fundamentals of Ceramics", 1st Edition, IOP Publishing.

Baumgarte A., Blachnik R., (1994), "Isothermal sections in the systems ZnO-AO_2-Nb_2O_5 (A-Ti, Zr, Sn) at 1473 K", Journal of Alloys and Compounds, 210 (1–2), 75-81.

Bencan A., Tchernychova E., Godec M., Fisher J., Kosec M., (2009), "Compositional and structural study of a $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ single crystal prepared by solid state crystal growth", Microscopy and Microanalysis, 15 (5), 435-440.

Benčan A., Tchernychova E., Šturm S., Samardžija Z., Malič B., Kosec M., (2011), "Approaches for a reliable compositional analysis of alkaline-based lead-free perovskite ceramics using microanalytical methods", Journal of Advanced Dielectrics, 01 (01), 41-52.

Berlincourt D. A., Curran D. R., Jaffe H., (1964), "Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers". In: W. P. Mason, Editors, "Physical Acoustics: Principles and Methods", Academic Press.

Bernard J., Benčan A., Rojac T., Holc J., Malič B., Kosec M., (2008), "Low-temperature sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 91 (7), 2409-2411.

Birol H., Damjanovic D., Setter N., (2006), "Preparation and characterization of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 26 (6), 861-866.

Boy J. J., Andrey E., Boulouize A., Khan-Malek C., (2010), "Developments in microultrasonic machining (MUSM) at FEMTO-ST", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 47 (1-4), 37-45.

Buchanan R. C., (1991), "Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications", 1st Edition, Marcel Dekker Inc.

Cao W., Zhu S., Jiang B., (1998), "Analysis of shear modes in a piezoelectric vibrator", Journal of Applied Physics, 83 (8), 4415-4420.

Cardoni A., Lucas M., Cartmell M., Lim F., (2004), "A novel multiple blade ultrasonic cutting device", Ultrasonics, 42 (1–9), 69-74.

Carl K., Hardtl K. H., (1977), "Electrical after-effects in $Pb(Ti, Zr)O_3$ ceramics", Ferroelectrics, 17 (1), 473-486.

Carter C. B., Norton M. G., (2007), "Ceramic Materials: Science and Engineering", 1st Edition, Springer.

Chan H. L. W., Choy S. H., Chong C. P., Li H. L., Liu P. C. K., (2008), "Bismuth sodium titanate based lead-free ultrasonic transducer for microelectronics wirebonding applications", Ceramics International, 34 (4), 773-777.

Chan I. H., Sun C.-T., Houng M.-P., Chu S.-Y., (2011), "Sb doping effects on the piezoelectric and ferroelectric characteristics of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}Nb_{1-x}Sb_xO_3$ piezoelectric ceramics", Ceramics International, 37 (7), 2061-2068.

Chane-Ching J. Y., Le Govic A. M., Broussaud D., (1989), "Effect of Physicochemical Characteristics of ZrO_2-Y_2O_3 Powders on the Compaction Behavior and Microstructure Development". In: S. Meriani, C. Palmonari, Editors, "Zirconia'88", Springer

Chang S.-M., Muramatsu H., Nakamura C., Miyake J., (2000), "The principle and applications of piezoelectric crystal sensors", Materials Science and Engineering: C, 12 (1–2), 111-123.

Chang Z., Sherrit S., Bao X., Bar-Cohen Y., (2005), "Design and analysis of ultrasonic horn for USDC (Ultrasonid/Sonic Drilled/Corer)", Proceedings of the SPIE Smart Structures Conference, 1-8, San Diego, CA, USA, 7-10 March.

Chen K., Tang J., Chen Y., (2016), "Compositional inhomogeneity and segregation in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics", Ceramics International, 42 (8), 9949-9954.

Chen Q., Chen L., Li Q., Yue X., Xiao D., Zhu J., Shi X., Liu Z., (2007), "Piezoelectric properties of $K_4CuNb_8O_{23}$ modified $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics", Journal of Applied Physics, 102 (10), 104109.

Chen Q., Chen Y., Peng Z., Wu J., Liu H., Xiao D., Yu P., Zhu J., Zhu J., (2015), "Temperature dependent properties and poling effect of $K_4CuNb_8O_{23}$ modified $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ lead free piezoceramics", Journal of Applied Physics, 117 (12), 124103.

Chen X., Ji Y., Liang J., Cheng X., Li J., Xie S., (1993), "The Yb_2O_3-CuO system and the crystal structure of $Yb_2Cu_2O_5$", Journal of Alloys and Compounds, 191 (2), 297-300.

Chong C. P., Li H. L., Chan H. L. W., Liu P. C. K., (2004), "Study of 1-3 composite transducer for ultrasonic wirebonding application", Ceramics international, 30. (7), 1141-1146.

Choy S. H., Wang X. X., Chong C. P., Chan H. L. W., Liu P. C. K., Choy C. L., (2006), "$0.90(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$0.05(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$– $0.05BaTiO_3$ transducer for ultrasonic wirebonding applications", Appl. Phys. A, 84 (3), 313-316.

Dai Y.-J., Zhang X.-W., Chen K.-P., (2009), "Morphotropic phase boundary and electrical properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ lead-free ceramics", Applied Physics Letters, 94 (4), 042905.

Damjanovic D., (2006), "Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials". In: I. Mayergoyz, G. Bertotti, Editors, "The Science of Hysteresis", Elsevier.

Dual J., Hahn P., Leibacher I., Moller D., Schwarz T., (2012), "Acoustofluidics 6: Experimental characterization of ultrasonic particle manipulation devices", Lab on a Chip, 12 (5), 852-862.

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.

Eichel R.-A., Erunal E., Drahus M. D., Smyth D. M., van Tol J., Acker J., Kungl H., Hoffmann M. J., (2009), "Local variations in defect polarization and covalent bonding in ferroelectric Cu^{2+}-doped PZT and KNN functional ceramics at the morphotropic phase boundary", Physical Chemistry Chemical Physics, 11 (39), 8698-8705.

Eichel R.-A., Erünal E., Jakes P., Körbel S., Elsässer C., Kungl H., Acker J., Hoffmann M. J., (2013), "Interactions of defect complexes and domain walls in CuO-doped ferroelectric (K,Na)NbO_3", Applied Physics Letters, 102 (24), 242908.

Ensminger D., Stulen F. B., (2008), "Ultrasonics: Data, Equations and Their Practical Uses", 1st Edition, CRC Press.

Fisher J. G., Choi S. Y., Kang S. J. L., (2011), "Influence of sintering atmosphere on abnormal grain growth behaviour in potassium sodium niobate ceramics sintered at low temperature", Journal of the Korean Ceramic Society, 48 (6), 641-647.

Fisher J. G., Rout D., Moon K.-S., Kang S.-J. L., (2010), "High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres", Materials Chemistry and Physics, 120 (2–3), 263-271.

Fisher J. G., Rout D., Moon K.-S., Kang S.-J. L., (2009), "Structural changes in potassium sodium niobate ceramics sintered in different atmospheres", Journal of Alloys and Compounds, 479 (1–2), 467-472.

Gao F., Liu L., Xu B., Cao X., Deng Z., Tian C., (2011), "Phase transition and piezoelectric properties of $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3$–$LiTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$–$NaNbO_3$ lead-free ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 509 (20), 6049-6055.

German R. M., (1985), "Liquid Phase Sintering", 1st Edition, Plenum Press.

German R. M., Suri P., Park S., (2009), "Review: Liquid phase sintering", J Mater Sci, 44 (1), 1-39.

Gong Y., Yang G., Li X., Gong L., Li L., Peng J., Zheng X., (2012), "Piezoelectric properties and aging mechanism of $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{(1-y)}Sb_yO_3$ piezoceramics prepared by low temperature solvothermal method", J Mater Sci: Mater Electron, 23 (10), 1910-1915.

Gunnewiek R. F. K., Link G., Kiminami R. H. G. A., (2014), "High Frequency Microwave Sintering of a Nanostructured Varistor Composition". In: J. P. Singh, N. P. Bansal, A. S. Bhalla, M. M. Mahmoud, N. J. Manjooran, G. Singh, J. Lamon, S. R. Choi, G. Pickrell, K. Lu, G. Brennecka, T. Goto, Editors, "Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites VI", John Wiley & Sons, Inc.

Guo Y., Kakimoto K.-i., Ohsato H., (2004a), "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$LiNbO_3$ ceramics", Applied Physics Letters, 85 (18), 4121-4123.

Guo Y., Kakimoto K.-i., Ohsato H., (2004b), "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$SrTiO_3$ ceramics", Solid State Communications, 129 (5), 279-284.

Gupta S., Maurya D., Yan Y., Priya S., (2012), "Development of KNN-based Piezoelectric Materials". In: S. Priya, S. Nahm, Editors, "Lead-Free Piezoelectrics", Springer.

Hao J., Xu Z., Chu R., Li W., Li G., Yin Q., (2009a), "Relaxor behavior and dielectric properties of (La, Ta)-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 484 (1–2), 233-238.

Hao J., Xu Z., Chu R., Zhang Y., Chen Q., Li G., Yin Q., (2009b), "Enhanced temperature stability of modified $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", J Mater Sci, 44 (22), 6162-6166.

Hao J., Xu Z., Chu R., Zhang Y., Li G., Yin Q., (2009c), "Effects of $K_4CuNb_8O_{23}$ on the structure and electrical properties of lead-free $0.94(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$0.06LiNbO_3$ ceramics", Materials Research Bulletin, 44 (10), 1963-1967.

Hoffmann M. J., Kungl H., Acker J., Elsässer C., Körbel S., Marton P., Eichel R. A., Erünal E., Jakes P., (2012), "Influence of the A/B Stoichiometry on Defect Structure, Sintering, and Microstructure in Undoped and Cu-doped KNN". In: S. Priya, S. Nahm, Editors, "Lead-Free Piezoelectrics", Springer.

Hou J., Kumar V., (2011), "B-site Multi-element Doping Effect on Electrical Property of Bismuth Titanate Ceramics". In: M. Lallart, Editors, "Ferroelectrics - Physical Effects", InTech.

Hu Q., Du H., Feng W., Chen C., Huang Y., (2015), "Studying the roles of Cu and Sb in $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 640 327-334.

ICDD, (2011), Powder diffraction file, JCPDS No:041-0482, International Centre for Powder Diffraction Data.

IEEE, (1966), Standard Definitions and Methods of Measurement for Piezoelectric Vibrators, IEEE Std No.177-1966, Institute of Electrical and Electronics Engineers.

IRE, (1957), IRE Standards on Piezoelectric Crystals-The Piezoelectric Vibrator: Definitions and Methods of Measurement, Institute of Radio Engineers.

IRE, (1958), IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants-The Electromechanical Coupling Factor, Institute of Radio Engineers.

IRE, (1961), IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, Institute of Radio Engineers.

Jaeger R. E., Egerton L., (1962), "Hot pressing of potassium-sodium niobates", Journal of the American Ceramic Society, 45 (5), 209-213.

Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H., (1971), "Piezoelectric Ceramics", 1st Edition, Academic Press.

Jenko D., Bencan A., Malic B., Holc J., Kosec M., (2005), "Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics", Microscopy and Microanalysis, 11 (06), 572-580.

Jordan T. L., Ounaies Z., (2001), "Piezoelectric Ceramics Characterization", Technical Report No: NASA/CR-2001-211225, NASA Langley Research Center, USA.

Kakimoto K.-i., Hayakawa Y., Kagomiya I., (2010), "Low-temperature sintering of dense (Na,K)NbO_3 piezoelectric ceramics using the citrate precursor technique", Journal of the American Ceramic Society, 93 (9), 2423-2426.

Kao C. K., (2004), "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes", 1st Edition, Elsevier Academic Press.

Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., (1976), "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, Jonh Wiley & Sons.

Kizaki Y., Noguchi Y., Miyayama M., (2006), "Defect control for low leakage current in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ single crystals", Applied Physics Letters, 89 (14), 142910.

Körbel S., Marton P., Elsässer C., (2010), "Formation of vacancies and copper substitutionals in potassium sodium niobate under various processing conditions", Physical Review B, 81 (17), 174115.

Lanfredi S., Rodrigues A. C. M., (1999), "Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline $LiNbO_3$", Journal of Applied Physics, 86 (4), 2215-2219.

Lee H., Zhang S., Bar-Cohen Y., Sherrit S., (2014), "High temperature, high power piezoelectric composite transducers", Sensors, 14 (8), 14526.

Lee H. J., Ural S. O., Chen L., Uchino K., Zhang S., (2012), "High power characteristics of lead-free piezoelectric ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 95 (11), 3383-3386.

Lee S. H., Lee K. S., Seo B. H., Yoo J. H., Park D. W., Jeong Y. H., Yoon H. S., (2010), "Dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ ceramics according to the $K_2CuNb_8O_{23}$ addition", The 19th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF), 1-4, Edinburgh, Scotland, 9-12 August.

Lee S. H., Lee K. S., Yoo J. H., Jeong Y. H., Yoon H. S., (2011), "Dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ ceramics doped with $K_4CuNb_8O_{23}$", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 12 (2), 72-75.

Lee T., Kwok K. W., Li H. L., Chan H. L. W., (2009), "Lead-free alkaline niobate-based transducer for ultrasonic wirebonding applications", Sensors and Actuators A: Physical, 150 (2), 267-271.

Leontsev S. O., Eitel a. R. E., (2010), "Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics", Science and Technology of Advanced Materials, 11 (4), 044302.

Li E., Kakemoto H., Wada S., Tsurum T., (2007), "Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 90 (6), 1787–1791.

Li H.-L., Po Chong C., Lai-Wah Chan H., Chou-Kee Liu P., (2004), "Finite element analysis on 1-3 piezocomposite rings for ultrasonic transducer applications", Ceramics International, 30 (7), 1827-1830.

Li H., Yang W., Zhou Z., Tian H., (2013a), "Structure, microstructure, and piezoelectric properties of ytterbium-doped potassium sodium niobate lead-free ceramics", Electron. Mater. Lett., 9 (5), 649-654.

Li J. F., Wang K., Zhang B. P., Zhang L. M., (2006), "Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering", Journal of the American Ceramic Society, 89 (2), 706-709.

Li J. F., Wang K., Zhu F. Y., Cheng L. Q., Yao F. Z., (2013b), "(K, Na)NbO_3-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges", Journal of the American Ceramic Society, 96 (12), 3677-3696.

Li Z., Xu G., Li Y., Sun A., Duan L., Jiang J., Cui P., (2010), "Dielectric and piezoelectric properties of ZnO and SnO_2 co-doping $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", Physica B, 405 (1), 296-299.

Liang W.-F., Xiao D.-Q., Wu J.-G., Wu W.-J., Zhu J.-G., (2014), "Origin of high mechanical quality factor in CuO-doped (K, Na)NbO_3-based ceramics", Front. Mater. Sci., 8 (2), 165-175.

Lim J. B., Jeong Y. H., Kim M. H., Suvorov D., Jeon J. H., (2012), "Effect of K/Na ratio on piezoelectric properties of modified-$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ "hard" lead-free piezoelectrics", Ceramics International, 38 (3), 2605-2608.

Lim J. B., Zhang S., Jeon J. H., Shrout T. R., (2010a), "(K,Na)NbO_3-based ceramics for piezoelectric "hard" lead-free materials", Journal of the American Ceramic Society, 93 (5), 1218-1220.

Lim J. B., Zhang S., Lee H. J., Jeon J. H., Shrout T. R., (2010b), "Shear-mode piezoelectric properties of modified-(K,Na)NbO_3 ceramics for "hard" lead-free materials", Journal of the American Ceramic Society, 93 (9), 2519-2521.

Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. W., (2008a), "Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping", Journal of Alloys and Compounds, 461 (1–2), 273-278.

Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. W., (2008b), "Piezoelectric and ferroelectric properties of Cu-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free ceramics", Journal of Physics D: Applied Physics, 41 (4), 045401.

Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. W., (2007a), "Structure, dielectric, and piezoelectric properties of CuO-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$BaTiO_3$ lead-free ceramics", Journal of Applied Physics, 102 (7), 074113.

Lin D., Kwok K. W., Chan H. W. L., (2007b), "Dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$–$Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ lead-free ceramics", Applied Physics Letters, 91 (14), 143513.

Lin D., Kwok K. W., Lam K. H., Chan H. L. W., (2007c), "Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li- and Sb-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free ceramics", Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (11), 3500.

Lin S., Zhang F., (2000), "Measurement of ultrasonic power and electro-acoustic efficiency of high power transducers", Ultrasonics, 37 (8), 549-554.

Liu Y., Chu R., Xu Z., Lv H., Wu L., Yang Y., Li G., (2012), "Effects of $K_4CuNb_8O_{23}$ on phase structure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$LiSbO_3$ lead-free piezoceramics", Physica B, 407 (13), 2573-2577.

Liu Z., Fan H., Li M., (2015), "High temperature stable dielectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}Bi_{0.015}Nb_{0.99}Cu_{0.01}O_3$ ceramics with core-shell microstructures", Journal of Materials Chemistry C, 3 (22), 5851-5858.

Lucas M., MacBeath A., McCulloch E., Cardoni A., (2006), "A finite element model for ultrasonic cutting", Ultrasonics, 44, 503–509.

Lv Y. G., Wang C. L., Zhang J. L., Zhao M. L., Li M. K., Wang H. C., (2008), "Modified $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ ceramics with high Q_m", Materials Letters, 62 (19), 3425-3427.

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.

Malic B., Jenko D., Holc J., Hrovat M., Kosec M., (2008), "Synthesis of sodium potassium niobate: A diffusion couples study", Journal of the American Ceramic Society, 91 (6), 1916-1922.

Malič B., Koruza J., Hreščak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Benčan A., (2015), "Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics", Materials, 8 (12), 5449.

Malič B., Razpotnik H., Koruza J., Kokalj S., Cilenšek J., Kosec M., (2011), "Linear thermal expansion of lead-free piezoelectric $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics in a wide temperature range", Journal of the American Ceramic Society, 94 (8), 2273-2275.

Marandian Hagh N., Kerman K., Jadidian B., Safari A., (2009), "Dielectric and piezoelectric properties of Cu^{2+}-doped alkali Niobates", Journal of the European Ceramic Society, 29 (11), 2325-2332.

Mason T. J., Peters D., (2002), "An Introduction to the Uses of Power Ultrasound in Chemistry". In: T. J. Mason, D. Peters, "Practical Sonochemistry ", Woodhead Publishing.

Matsubara M., Kikuta K., Hirano S., (2005a), "Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3-K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ ceramics", Journal of Applied Physics, 97 (11), 114105.

Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S., (2004), "Sinterability and piezoelectric properties of $(K,Na)NbO_3$ ceramics with novel sintering aid", Japanese Journal of Applied Physics, 43 (10), 7159-7163.

Matsubara M., Yamaguchi T., Sakamoto W., Kikuta K., Yogo T., Hirano S., (2005b), "Processing and piezoelectric properties of lead-free $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$ ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 88 (5), 1190-1196.

Matthias B. T., Remeika J. P., (1951), "Dielectric properties of sodium and potassium niobates", Physical Review, 82 (5), 727-728.

Mensur-Alkoy E., Berksoy-Yavuz A., Alkoy S., (2013), "Electrical properties and impedance spectroscopy of lithium modified potassium sodium niobate ceramics", Ferroelectrics, 447 (1), 95-107.

Mgbemere H. E., Schneider G. A., Stegk T. A., (2010), "Effect of antimony substitution for niobium on the crystal structure, piezoelectric and dielectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics", Functional Materials Letters, 03 (01), 25-30.

Moulson A. J., Herbert J. M., (2003), "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons.

Nagata H., Matsumoto K., Hirosue T., Hiruma Y., Takenaka T., (2007), "Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 46 (10B), 7084-7088.

Naohiko S., (2000), "Processing Blade Holder", Japanese Patent Publication number: 2000-326291.

Newnham R. E., (2005), “Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure”, 1st Edition, Oxford University Press.

Newnham R. E., Ruschau G. R., (1991), “Smart electroceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 74 (3), 463-480.

Nobre M. A. L., Lanfredi S., (2003), “Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy”, Catalysis Today, 78 (1–4), 529-538.

Noheda B., Cox D. E., Shirane G., Guo R., Jones B., Cross L. E., (2000a), “Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$”, Physical Review B, 63 (1), 014103.

Noheda B., Gonzalo J. A., Caballero A. C., Moure C., Cox D. E., Shirane G., (2000b), “New features of the morphotropic phase boundary in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ system”, Ferroelectrics, 237 (1), 237-244.

O’Daly B. J., Morris E., Gavin G. P., O’Byrne J. M., McGuinness G. B., (2008), “High-power low-frequency ultrasound: A review of tissue dissection and ablation in medicine and surgery”, Journal of Materials Processing Technology, 200 (1–3), 38-58.

Or S. W., Chan H. L. W., Liu P. C. K., (2007), “Piezocomposite ultrasonic transducer for high-frequency wire-bonding of microelectronics devices”, Sensors and Actuators A: Physical, 133 (1), 195-199.

Özgül M., (1998), “Electrochemical Phenomena in Piezoelectric Ceramics Leading to Polarization Fatigue ”, Master Thesis, Pennsylvania State University.

Pardo L., Algueró M., Brebøl K., (2007), “A non-standard shear resonator for the matrix characterization of piezoceramics and its validation study by finite element analysis”, Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (7), 2162.

Park H.-Y., Seo I.-T., Choi M.-K., Nahm S., Lee H.-G., Kang H.-W., Choi B.-H., (2008), “Microstructure and piezoelectric properties of the CuO-added $(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ lead-free piezoelectric ceramics”, Journal of Applied Physics, 104 (3), 034103.

Park H. Y., Nahm S., (2012), “Low Temperature Sintering of the Alkali-Niobate Ceramics”. In: S. Priya, S. Nahm, Editors, “Lead-Free Piezoelectrics”, Springer.

Park H. Y., Seo I. T., Choi J. H., Nahm S., Lee H. G., (2010), “Low-temperature sintering and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 93 (1), 36-39.

Park S.-E., Shrout T. R., (1997), “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals”, Journal of Applied Physics, 82 (4), 1804-1811.

Park S.-H., Ahn C.-W., Nahm S., Song J.-S., (2004), "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3 ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 43 (8B), L1072.

Potthast C., Twiefel J., Wallaschek J., (2007), "Modelling approaches for an ultrasonic percussion drill", Journal of Sound and Vibration, 308 (3), 405-417.

Prasit T., Suwat T., Teerapon Y., Santi M., (2008), "Dielectric relaxation and dielectric response mechanism in (Li, Ti)-doped NiO ceramics", Journal of Physics: Condensed Matter, 20 (39), 395227.

Rafiq M. A., Tkach A., Costa M. E., Vilarinho P. M., (2015), "Defects and charge transport in Mn-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (37), 24403-24411.

Rahaman M. N., (2003), "Ceramic Processing and Sintering", 2nd Edition, Marcel Dekker.

Rani R., Sharma S., Rai R., Kholkin A. L., (2013), "Dielectric behavior and impedance analysis of lead-free CuO doped ($Na_{0.50}K_{0.50}$)$_{0.95}$($Li_{0.05}Sb_{0.05}Nb_{0.95}$)$O_3$ ceramics", Solid State Sciences, 17 46-53.

Rödel J., Jo W., Seifert K. T. P., Anton E. M., Granzow T., Damjanovic D., (2009), "Perspective on the development of lead-free piezoceramics", Journal of the American Ceramic Society, 92 (6), 1153-1177.

Rödel J., Webber K. G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D., (2015), "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", Journal of the European Ceramic Society, 35 (6), 1659-1681.

RoHS, (2011), European Union Directive, 2011/65/EC, Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.

RoHS, (2003), European Union Directive, 2002/95/EC, Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.

Rubio-Marcos F., Romero J. J., Martín-Gonzalez M. S., Fernández J. F., (2010), "Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction", Journal of the European Ceramic Society, 30 (13), 2763-2771.

Ryu J., Choi J. J., Hahn B. D., Park D. S., Yoon W. H., Kim K. Y., (2007), "Sintering and piezoelectric properties of KNN ceramics doped with KZT", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 54 (12), 2510-2515.

Safari A., Hejazi M., (2012), "Lead-Free KNN-based Piezoelectric Materials". In: S. Priya, S. Nahm, "Lead-Free Piezoelectrics", Springer.

Saidi M., Chaouchi A., D'Astorg S., Rguiti M., Courtois C., (2015), "Dielectric, ferroelectrics properties and impedance spectroscopy analysis of the $[(Na_{0.535}K_{0.480})_{0.966}Li_{0.058}](Nb_{0.90}Ta_{0.10})O_3$-based lead-free ceramics", Journal of Advanced Dielectrics, 05 (01), 1550007.

Saito Y., Takao H., (2006), "High performance lead-free piezoelectric ceramics in the $(K,Na)NbO_3$-$LiTaO_3$ solid solution system", Ferroelectrics, 338 (1), 17-32.

Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., (2004), "Lead-free piezoceramics", Nature, 432 (7013), 84-87.

Sen S., Choudhary R. N. P., Pramanik P., (2007), "Structural and electrical properties of Ca^{2+}-modified PZT electroceramics", Physica B: Condensed Matter, 387 (1–2), 56-62.

Seo B., Yoo J., (2010), "Effect of $K_4CuNb_8O_{23}$ and ZnO on the dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics", Journal of the Korean Physical Society, 57 (4), 967-970.

Seo I.-T., Park H.-Y., Dung N. V., Choi M.-K., Nahm S., Lee H.-G., Choi B.-H., (2009), "Microstructure and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with V_2O_5 addition", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 56 (11), 2337-2342.

Shannon R. D., (1976), "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallographica, A32 751-767.

Sherrit S., Dolgin B. P., Bar-Cohen Y., Pal D., Kroh J., Peterson T., (1999), "Modeling of horns for sonic/ultrasonic applications", 1999 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, 647-651, Caesars Tahoe, Nevada USA 17-20 October.

Shirane G., Danner H., Pavlovic A., Pepinsky R., (1954a), "Phase transitions in ferroelectric $KNbO_3$", Physical Review, 93 (4), 672–673.

Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., (1954b), "Dielectric properties and phase transitions of $NaNbO_3$ and $(Na,K)NbO_3$", Physical Review, 96 (3), 581–588.

Shlyakhtin O. A., Oh Y.-J., (2006), "Low temperature sintering of $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics from fine powders", Journal of the American Ceramic Society, 89 (11), 3366-3372.

Shoh A., (1975), "Industrial applications of ultrasound - A Review I. high-power ultrasound", IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, 22 (2), 60-70.

Shrout T. R., Swartz S. L., (1992), "Processing of ferroelectric and related materials: a review", Proceedings of the 8th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF '92), 80-88, Greenville, SC, USA, 30 August-2 September.

Shrout T. R., Zhang S. J., (2007), "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?", J Electroceram, 19 (1), 113-126.

Shuyu L., (2005), "Load characteristics of high power sandwich piezoelectric ultrasonic transducers", Ultrasonics, 43 (5), 365-373.

Sinn G., Zettl B., Mayer H., Stanzl-Tschegg S., (2005), "Ultrasonic-assisted cutting of wood", Journal of Materials Processing Technology, 170 (1–2), 42-49.

Su S., Zuo R., Ran Y., Zhao W., Wang X., Li L., (2010a), "Microstructure, electrical properties and processing dependence of CuO modified $(Na_{0.52}K_{0.48})NbO_3$ ceramics", Ceramics-Silikáty, 54 (4), 320-324.

Su S., Zuo R., Wang X., Li L., (2010b), "Sintering, microstructure and piezoelectric properties of CuO and SnO_2 co-modified sodium potassium niobate ceramics", Materials Research Bulletin, 45 (2), 124-128.

Suslick K. S., (1990), "Sonochemistry", Science, 247 (4949), 1439-1445.

Tact L., (2008), "Development of Lead-free Ultrasonic Wirebonding Transducers for Microelectronic Packaging Applications", Master Thesis, Hong Kong Polytechnic University.

Takeuchi H., Jyomura S., Yamamoto E., Ito Y., (1982), "Electromechanical properties of (Pb, Ln)(Ti, Mn)O_3 ceramics (Ln = rare earths)", The Journal of the Acoustical Society of America, 72 (4), 1114-1120.

Thoe T. B., Aspinwall D. K., Wise M. L. H., (1998), "Review on ultrasonic machining", International Journal of Machine Tools and Manufacture, 38 (4), 239–255.

Todd R. H., Allen D. K., Alting L., (1994), "Manufacturing Processes Reference Guide", 1st Edition, New York: Industrial Press.

Tou T., Hamaguti Y., Maida Y., Yamamori H., Takahashi K., Terashima Y., (2009), "Properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ –$BaTiO_3$ –$(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ lead-free piezoelectric ceramics and its application to ultrasonic cleaner", Japanese Journal of Applied Physics, 48 (7S), 07GM03.

Trolier-McKinstry S., (2008), "Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials". In: A. Safari, E. K. Akdoğan, Editors, "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Springer.

Tsai C.-C., Chu S.-Y., Hong C.-S., Yang S.-L., (2013), "Influence of A-site deficiency on oxygen-vacancy-related dielectric relaxation, electrical and temperature stability properties of CuO-doped NKN-based piezoelectric ceramics", Ceramics International, 39 S165-S170.

Tsujino J., Ueoka T., Suzuki H., Shinuchi S., Hashimoto K., (1991), "Ultrasonic vibration press of metal and ceramic powders using complex vibration and vacuum condition", IEEE 1991 Ultrasonics Symposium Proceedings, 973-978, 8-11 December.

Uchino K., (2000), "Ferroelectric Devices", 1st Edition, Marcel Dekker.

Uchino K., Nomura S., (1982), "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals", Ferroelectrics, 44 (1), 55-61.

Valant M., Suvorov D., Pullar R. C., Sarma K., Alford N. M., (2006), "A mechanism for low-temperature sintering", Journal of the European Ceramic Society, 26 (13), 2777-2783.

Viehland D., Tito F., McLaughlin E., Robinson H., Janus R., Ewart L., Powers J., (2001), "Enhancement of electromechanical coupling coefficient and acoustic power density in conventional "Hard" $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ceramics by application of uniaxial stress", Journal of Applied Physics, 90 (3), 1496-1500.

Wang H. Q., Dai Y. J., Zhang X. W., (2012), "Microstructure and hardening mechanism of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free ceramics with CuO doping sintered in different atmospheres", Journal of the American Ceramic Society, 95 (4), 1182-1184.

Wang K., Li J.-F., Liu N., (2008a), "Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified $(Na,K)NbO_3$ lead-free ceramics", Applied Physics Letters, 93 (9), 092904.

Wang R., Shibusawa S., Miura N., Bando H., Itoh M., (2009), "Fabrication and characterization of niobate piezoelectric ceramics with sintering aids", Ferroelectrics, 385 (1), 6141-6148.

Wang R., Xie R., Sekiya T., Shimojo Y., (2004), "Fabrication and characterization of potassium–sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method", Materials Research Bulletin, 39 (11), 1709-1715.

Wang Y., Damjanovic D., Klein N., Setter N., (2008b), "High-temperature instability of Li- and Ta-modified $(K,Na)NbO_3$ piezoceramics", Journal of the American Ceramic Society, 91 (6), 1962-1970.

Web 1, (2015), http://www.ferroperm-piezo.com/files/files/Ferroperm%20Catalogue.pdf, (Erişim Tarihi: 10/09/2015).

Web 2, (2015), http://www.ctgclean.com/blog/technology-library/articles/ultrasonic-cleaning-fundamental-theory-and-application/, (Erişim tarihi: 06/10/2015).

Web 3, (2015), https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/whats-a-transducer.html, (Erişim tarihi: 11/10/2015).

Web 4, (2015), http://www.powerultrasonics.com/content/anatomy-ultrasonicsystem, (Erişim tarihi: 11/10/2015).

Web 5, (2015), http://www.sonicsystems.co.uk/page/power-ultrasonics-a-guide/39/, (Erişim tarihi: 11/10/2015).

Web 6, (2015), http://www.piezo-kinetics.com/Catalog_pages_1-14.pdf, (Erişim tarihi: 13/10/2015).

Web 7, (2016), http://http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/, (Erişim tarihi: 07/05/2016).

Web 8, (2016), http://www.honda-el.co.jp/en/industry/usw334e.html, (Erişim tarihi: 12/05/2016).

Web 9, (2016), http://www.medicaldevice-network.com/features/feature361/feature361-2.html, (Erişim Tarihi: 12/05/2016).

WEEE, (2003), European Union Directive, 2002/96/EC, Waste Electrical and Electronic Equipment.

Wu J., Xiao D., Zhu J., (2015), "Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries", Chemical Reviews, 115 (7), 2559-2595.

Xian X., Lin S., (2008), "Study on the compound multifrequency ultrasonic transducer in flexural vibration", Ultrasonics, 48 (3), 202-208.

Xu Y., (1991), "Ferroelectric Materials and Their Applications", 1st Edition, North-Holland.

Yang S. L., Tsai C. C., Liou Y. C., Hong C. S., Li B. J., Chu S. Y., (2012), "Investigation of CuO-doped NKN ceramics with high mechanical quality factor synthesized by a B-site oxide precursor method", Journal of the American Ceramic Society, 95 (3), 1011-1017.

Yao F.-Z., Wang K., Li J.-F., (2013), "Comprehensive investigation of elastic and electrical properties of Li/Ta-modified (K,Na)NbO_3 lead-free piezoceramics", Journal of Applied Physics, 113 (17), 174105.

Yilmaz H., (2002), "Texturing of $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$ Ceramics by Templated Grain Growth", PhD Thesis, Pennsylvania State University.

Yoo J., Seo B., (2011), "Dielectric and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ ceramics doped with La_2O_3", Ferroelectrics, 425 (1), 106-113.

Yoon J. R., Lee C. B., Lee K. M., Lee H. Y., Lee S. W., (2010), "The piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$K_4CuNb_8O_{23}$ ceramics with various $K_4CuNb_8O_{23}$ doping and sintering temperatures", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 11 (3), 126-129.

Yuan Z., Seyit O. U., Aditya R., Safakcan T., Ahmed A., Kenji U., (2009), "Derivation of piezoelectric losses from admittance spectra", Japanese Journal of Applied Physics, 48 (4R), 041401.

Zaharescu M., Mihaiu S., Zuca S., Matiasovsky K., (1991), "Contribution to the study of SnO_2-based ceramics", Journal of Materials Science, 26 (6), 1666-1672.

Zhang S., Alberta E. F., Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., (2005a), "Elastic, piezoelectric, and dielectric characterization of modified $BiScO_3$-$PbTiO_3$ ceramics", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 52 (11), 2131-2139.

Zhang S., Lee H. J., Ma C., Tan X., (2011), "Sintering effect on microstructure and properties of (K,Na)NbO_3 ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 94 (11), 3659-3665.

Zhang S., Lee H. J., Shrout T. R., (2013), "NBT based lead-free piezoelectric materials for high power applications", U.S. Patent 8,501,031.

Zhang S., Lim J. B., Lee H. J., Shrout T. R., (2009), "Characterization of hard piezoelectric lead-free ceramics", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 56 (8), 1523-1527.

Zhang S., Xia R., Lebrun L., Anderson D., Shrout T. R., (2005b), "Piezoelectric materials for high power, high temperature applications", Materials Letters, 59 (27), 3471-3475.

Zhang Y., Lupascu D. C., Aulbach E., Baturin I., Bell A., Rödel J., (2005c), "Heterogeneity of fatigue in bulk lead zirconate titanate", Acta Materialia, 53 (8), 2203-2213.

Zhang Z., Babitsky V. I., (2011), "Finite element modeling of a micro-drill and experiments on high speed ultrasonically assisted micro-drilling", Journal of Sound and Vibration, 330 (10), 2124-2137.

Zhen Y., Li J. F., (2006), "Normal sintering of (K,Na)NbO_3-based ceramics: Influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties", Journal of the American Ceramic Society, 89 (12), 3669-3675.

Zhen Y., Li J. F., (2007), "Abnormal grain growth and new core–shell structure in (K,Na)NbO_3-based lead-free piezoelectric ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 90 (11), 3496-3502.

Zuo R., Fu J., Lv D., Liu Y., (2010), "Antimony tuned rhombohedral-orthorhombic phase transition and enhanced piezoelectric properties in sodium potassium niobate", Journal of the American Ceramic Society, 93 (9), 2783-2787.

Zuo R., Rödel J., Chen R., Li L., (2006), "Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 89 (6), 2010-2015.

ÖZGEÇMİŞ

Erdem AKÇA 1983 yılında İskenderun'da dünyaya geldi. Lise öğrenimini İskenderun (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü 2010 yılı en iyi yüksek lisans tez ödülünü almaya hak kazandı. Ve aynı yıl doktora eğitimine başladı. Eylül 2007-Şubat 2016 arasında Gebze Teknik Üniversitesi (ve GYTE) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bünyesinde Araştırma Görevlisi olarak hizmet vermiştir. Evli ve bir kız çocuk babasıdır.