

Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Elektriksel Yaşlanma

Birkız Dilek KARGI¹, Serhat TIKIZ², Metin ÖZGÜL^{1,2}

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar

e-posta: kargidilek@hotmail.com, stikiz@aku.edu.tr, metinozul@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Bu çalışmada perovskit kristal yapılı kurşunsuz piezoelektrik $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3$ (KNN-LS) ve %1 mol Cu katkılı KNN-LS-Cu ($0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3+\%1$ mol Cu) seramiklerin yüksek saflıktaki oksit ve karbonat bileşiminde tozlardan katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Faz yapısı X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle kontrol edilen perovskit yapılı tozlardan soğuk izostatik presleme (CIP) ile disk şekilli numuneler elde edilmiştir. Bileşime göre 1040-1140°C aralığında sinterlenen numunelerin yüzeyi altın (Au) kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Arşimed testi ile yoğunlukları ölçülen numunelerde oda sıcaklığında dielektrik özellik ölçümleri LCR-metre ile yapılmıştır. Sıcak silikon yağ banyosunda 110°C'ye ısıtılan numuneler 3-6 kV DC gerilim etkisinde kutulama işleminden geçtikten sonra piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) değerleri ölçülmüştür. Kutulama sonrası piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin kararlılığını belirlemek için $1-10^5$ s aralığında periyodik ϵ_r , $\tan\delta$ ve d_{33} ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler incelenen malzemelerin yaşlanma davranışlarını ortaya koyması ve elektronik cihazlarda kullanımı bakımından önemlidir. KNN-LS ve Cu katkılı KNN-LS seramiklerde BNKLT esaslı seramiklere kıyasla daha üstün piezoelektrik özellikler elde edilmiştir. Yoğunluk değerlerinde bir artış sağlanmamış olmasına rağmen, %1 Cu katkılı KNN-LS seramiklerde dielektrik ve piezoelektrik sabiti değerlerinde önemli artışlar görülmüştür. Aynı zamanda yaşlanmanın da KNN esaslı seramiklerde çok daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Kurşunsuz Piezoelektrik seramikler, Elektriksel Yaşlanma, Dielektrik özellikler

Electrical Aging in Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Abstract

Perovskite type lead-free piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3$ (KNN-LS), and $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3+\%1$ mol Cu (KNN-LS-Cu) ceramics were synthesized by solid state method using high purity oxide and carbonate powders in this study. Following perovskite phase verification by X-ray diffraction (XRD) method, cold isostatic pressing was used to obtain disc shaped samples. Samples sintered at the range of 1040-1140°C depending on the composition were then sputter coated with gold (Au) and microstructural analyses were made in a scanning electron microscope (SEM). After the density measurements by Archimedes method, room temperature dielectric properties were measured by LCR-meter in gold electroded samples. For the piezoelectric measurements (d_{33}), samples were poled in a hot (110°C) silicon oil bath by applying DC from 3 to 6 kV. After the poling, change in time was monitored both in dielectric (ϵ_r , $\tan\delta$) and piezoelectric (d_{33}) properties up to 10^5 second. The stability of electrical properties is important for the reliability of ceramics for use in electronics. KNN-LS and Cu doped KNN-LS ceramics exhibits higher piezoelectric properties in comparison to BNKLT based ceramics. Even though no improvement in densification is achieved, dielectric constant and piezoelectric coefficient values remarkably increased in KNN-LS ceramics when doped with 1 % Cu. Aging of piezoelectric properties were also much less in KNN based ceramics.

Key words

Lead free Piezoelectric ceramics, Electrical aging, Dielectric properties

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Piezoelektrik malzemeler bir basınca maruz kaldığında elektrik sinyali üreten, tersine eğer bir elektriksel voltaja maruz bırakılırlarsa şekil değiştirerek titreşim üretebilen malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde çocuk oyuncaklarından,

bujilere, müzik aletlerinden ultrasonik görüntüleme ve temizleme aygıtlarına, mikrofondan minyatür motorlara varıncaya kadar çok yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır (Jaffe *et al.*, 1971; Tressler *et al.*, 1998; Uchino 2009). 20. yüzyılın ikinci yarısı ve

özellikle son çeyreği sensörler, aktüatörler ve ultrasonik transdüserlerde görülen gelişmelere sahne olmuş ve elektronik endüstrisinde devrim sayılan bu yenilikler daha üstün özellikli yeni piezoelektrik malzeme geliştirme çabalarının itici gücünü oluşturmuştur. $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) ve modifikasyonları üstün özellikleri sayesinde günümüze kadar endüstriyel anlamda en çok üretilen ve üzerinde çalışmalar yapılan bir piezoelektrik seramik malzemedir. Sahip olduğu yüksek dielektrik, piezoelektrik ve elektromekanik eşlenik sabitleri sayesinde en üstün performanslı cihazların esas malzemesini oluşturan PZT ve türevleri olan perovskite kristal yapılı seramikler yaklaşık ağırlıkça %60 kurşun (Pb) içermektedir. Gerek Avrupa Birliği ülkeleri gerekse G.Kore, Japonya gibi elektronik endüstrisinin gelişmiş olduğu ülkelerde çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun (Pb) içeren malzemelerin hem üretimi hem de kullanımına sınırlamalar getirilmiştir ve bu trende giderek diğer ülkelerin de art arda katılmaları kaçınılmazdır. Çevresel duyarlılığın duygusallıktan yasal zemine erişmesiyle birlikte PZT kendisine alternatif aranan bir malzemeye dönüşmüştür (Aksel and Jones, 2010). Bilinen bir kurşunsuz piezoelektrik olan baryumtitanat ($BaTiO_3$; BT) maksimum kullanım sıcaklığını sınırlayan düşük Curie sıcaklığına sahiptir. Kurşun esaslı PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen diğer iki grup perovskit piezoelektrik malzeme oda sıcaklığında rombohedral $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) ve ortorombik $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) sistemleridir. Bu malzemeler çoğunlukla daha kompleks (çok bileşenli) bileşikler olarak üretilmekte olup çoğunlukla istenen düzeyde özellikler elde edilememektedir. Bu sistemler daha yüksek Curie sıcaklığına sahip olmakla birlikte PZT düzeyinde piezoelektrik özelliklerin elde edilmesi bazı nedenlerden dolayı zordur. NBT sisteminde yüksek zorlayıcı alan ve iletkenlik sorunu piezoelektrik özelliklere olumsuz yansımaktadır. Farklı bazı katkıları kullanılarak bu sorunların aşılmasına çalışılmıştır. PZT sisteminin tersine BNT’de A- yerleşimi ($Bi_{0.5}Na_{0.5}$) katkılılandırma daha aktiftir (Aksel and Jones, 2010). K^+-Li^+ birlikte katkılılandırma yapılarak üretilen $[Bi_{0.5}(Na_{1-x-y}K_xLi_y)_{0.5}]TiO_3$ (BNKLT)

seramiklerde katkısız BNT’de 73 pC/N olan d_{33} piezoelektrik sabitinin 146 pC/N değerine kadar artışı ile birlikte yüksek kalıntı polarizasyon ($P_r=39 \mu C/cm^2$) ve düşük zorlayıcı alan ($E_c=3.7 kV/mm$) rapor edilmiştir (Lin *et al.*, 2006; Xiao *et al.*, 2008). KNN sistemi için konvansiyonel sinterleme yöntemleriyle yüksek yoğunluk elde edilmesi zordur. Geleneksel yöntemle üretilen seramiklerde 90 pC/N civarında ölçülen d_{33} değerleri kıvılcım plazma sinterlemesiyle üretilen yüksek yoğunlukta seramiklerde 148 pC/N düzeyine kadar çıkmaktadır (Guo *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2006). Li^+ , Sb^{+3} , Ta^{+5} gibi katkıları KNN sisteminde piezoelektrik özelliklerin geliştirilmesinde popüler olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar rapor edilmiştir (Hollenstein *et al.*, 2005; Zang *et al.*, 2006). CuO katkısının KNN sisteminde sinterlenme davranışı ve piezoelektrik özelliklere etkisi de incelenmiştir. %mol 1-2 CuO katkısının sıvı faz oluşumuyla sinterleme davranışını geliştirdiği ve ayrıca perovskit latiste Nb^{+5} ile yer değiştiren Cu^{+2} ‘in akseptör davranışı gösterdiği rapor edilmiştir (Li *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008; Eichel *et al.*, 2009). Pek çok piezoelektrik seramik kullanım koşullarına bağlı olarak üretimde elde edilen özelliklerini zamanla kaybetmektedir ki bu sorunlar başlıca elektriksel yorulma ve yaşlanma olaylarıdır. Bu sorunların çözümü üstün özellikli malzeme üretimi kadar kritiktir. Yeterli bir DC elektrik alan altında kutuplama (poling) işlemi ile maksimum dipol yönlenmesi sağlanarak piezoelektrik özellikleri maksimize edilen seramiklerde elektrik alanın kaldırıldıktan sonra da oluşan yönlenme önemli ölçüde kalıcıdır. Ancak kutuplama işlemi sonrasında geçen zamana bağlı olarak piezoelektrik sabitlerde düşüşler gerçekleşir. Saniyeler içerisinde başlayan ve belki günler, haftalar boyu devam eden bu olay “yaşlanma” olarak adlandırılır. Önce kısa süreçte hızlı bir düşüş, ardından uzun süreçte daha yavaş düşüş gerçekleşir. Bütün bu olaylar elektrik alan altında oluşan kararsız domain yapısının kararlı hale geçiş sürecidir ki bunu motive eden kuvvetler elastik (iç gerilmeler) veya elektrik (içsel alan) olabilir. PZT seramiklerde yaşlanma etkisi detaylı olarak incelenmiş olmakla birlikte çok fazla modifikasyonları sentezlenen kurşunsuz

piezoelektriklerde oldukça sınırlı sayıda çalışma literatürde mevcuttur (Jaffe *et al.*, 1971; Uchino, 2009; Kholkin *et al.*, 1998).

Bu çalışmada, $K^+ - Li^+$ birlikte katkılanırılmış BNT (BNKLT), $Li^+ - Sb^{+3}$ birlikte katkılanırılmış KNN (KNN-LS) ve %1 Cu^{+2} ile katkılanırılmış KNN-LS (KNN-LS+Cu) kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin konvansiyonel katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiş, elektriksel özellikleri ölçülmüş ve BNT ve KNN bazlı sistemlerde elektriksel yaşlanma davranışları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar iki temel kurşunsuz piezoelektrik sistemde domain hareketliliği hakkında önemli bilgiler sunması bakımından önemlidir.

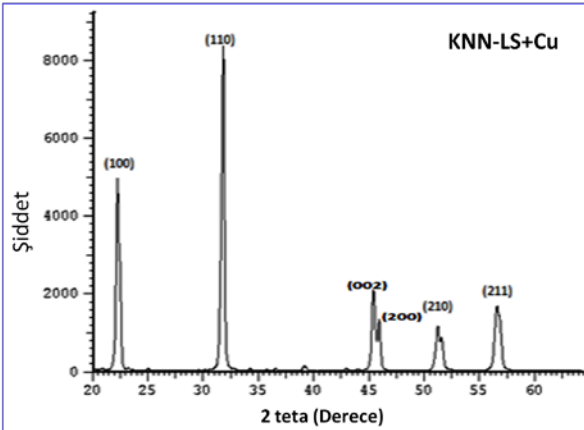
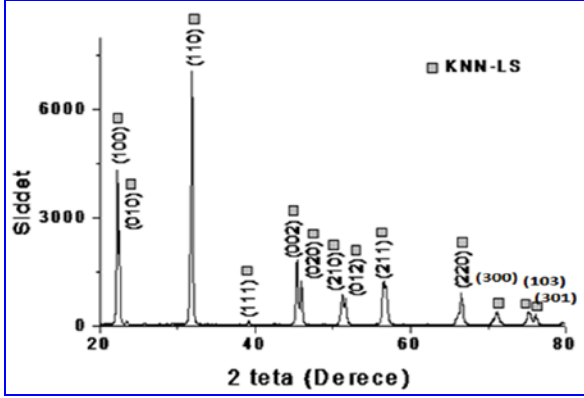
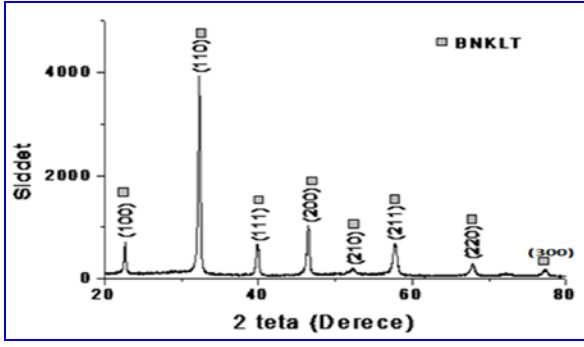
2. Materyal ve Metot

$K^+ - Li^+$ katkı BNT (BNKLT: $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.20}Li_{0.05})_{0.5}TiO_3$) ve $Li^+ - Sb^{+3}$ katkısıyla birlikte %1 mol Cu katkı veya katkısız KNN (KNN-LS+%xCu⁺²: $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - 0.052LiSbO_3$ ($x=0$ ve 1) piezoelektrik seramiklerin yüksek saflıktaki oksit ve karbonat bileşiminde ticari (Sigma-Aldrich) tozlardan katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygun bileşimde hazırlanan tozlar 24 saat süreyle zirkonya bilyeli değirmende etanol ortamında öğütülmüştür. Kurutulan tozlar alumina krozelerde 650 °C'de 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrasında tekrar öğütülen tozlara %5 PVA ilave edilerek tek eksenli preste ön şekillendirmenin ardından soğuk izostatik preste 1500 bar (yaklaşık 150 MPa) basınç altında nihai şekillendirmeye 12 mm çap ve 1 mm kalınlığında pelet şeklinde numuneler elde edilmiştir. Şekillendirme amacıyla katılan organiklerin uzaklaştırılması amacıyla 5 °C/dak ısıtma hızıyla 550 °C'de 3 saat süreyle bir bağlayıcı giderme işleminin ardından numuneler hava atmosferinde sinterlenmiştir. Sinterlemede ısıtma hızı 10 °C/dak olarak seçilmiştir. Sinterleme süresi tüm kompozisyonlar için 2 saat olarak belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları sırasıyla BNKLT, KNN-LS ve KNN-LS+Cu için 1125, 1140, ve 1040 °C olarak belirlenmiştir. Faz oluşumları X-ışınları kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir (Shimadzu XRD-6000). Yüzeyi altın kaplanan numunelerde mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu

(SEM; Leo 1430 VP model) ile gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemiyle yapılan numunelerde elektrotlama işlemini takiben oda sıcaklığında kapasitans ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ölçümleri LCR-metre (Instek LCR-816) ile yapılmıştır. Kapasitans ölçümlerinden dielektrik sabiti hesaplanmıştır. Ayrıca yüksek voltaj güç kaynağı yardımıyla sıcak yağ banyosunda 110°C'ye ısıtılan numuneler 3-5 kV arasında değişen farklı DC gerilim etkisinde kutuplama işleminden geçmiştir. Kutuplama sonrası d_{33} -metre (APC Products Inc. Piezo d_{33} Test System) yardımıyla piezoelektrik yük sabiti ölçülmüştür. Kutuplanan numunelerin piezoelektrik ve dielektrik özellik ölçümleri (10^5 saniyeye kadar) belirli zaman aralıklarında yapılmış bu şekilde zamana bağlı olarak oluşan depolarizasyon (yaşlanma) davranışı da incelenmiştir. Yüksek elektriksel gerilim (DC) altında kutuplama işleminden hemen sonra oda sıcaklığında piezoelektrik yük katsayısının (d_{33}) zamanla değişimi takip edilmiştir.

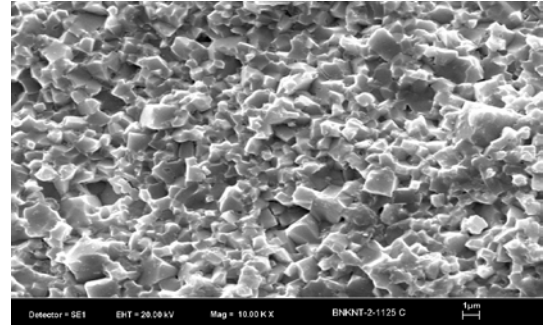
3. Bulgular

Şekil 1'de 650°C'de 3 saat boyunca kalsine edilmiş BNKLT, KNN-LS ve KNN-LS+Cu tozların XRD desenleri verilmiştir. BNKLT kompozisyonuna ait XRD analiz sonucu ikincil fazların bulunmadığını perovskit fazların var olduğunu göstermektedir (JCPDS card NO. 36-0340). Bu da K^+ ve Li^+ iyonlarının katı çözelti oluşumu esnasında kristal latise difüze olduğunu gösterir. 2 teta= 47°'de bir pik ayrışması görülmemektedir ki bu da incelenen numunelerin rombohedral simetriye sahip olduğunu gösterir. KNN-LS kompozisyonuna ait XRD deseni de ikincil fazların bulunmadığını ortaya koymaktadır. Bu sistemde A-yerleşiminde bulunan

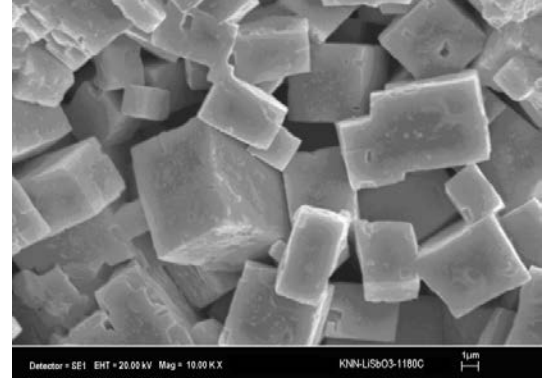


Şekil 1. 650⁰C’de 3 saat boyunca kalsine edilmiş BNKLT, KNN-LS ve KNN-LS+Cu tozların XRD desenleri.

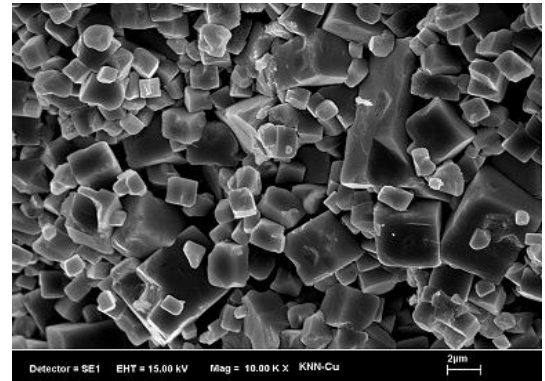
($K_{0.5}Na_{0.5}$)⁺ iyonları yerine Li^+ iyonlarının yerleşmesi ve B-yerleşiminde ise Nb^{+5} ile Sb^{+3} yer değiştirmeleri beklenmektedir. XRD deseni literatürde rapor edilenlerle uyumludur (Saito and Takao, 2006). Yaklaşık $2\theta=47^\circ$ de bir pik ayrışması söz konusudur. Bu da yapının tetragonal simetriye sahip olduğunu ifade eder. Saito and Takao, 2006, %5 Li katkısının KNN-LS sisteminde ortorombik-tetragonal morfotropik (iki fazlı) kompozisyon olduğunu ifade etmiştir. Burada yapılan gözlemler kompozisyonun



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. Sırasıyla 1125, 1140, ve 1040⁰C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş, (a) BNKLT, (b) KNN-LS ve (c) KNN-LS+Cu seramiklerinin SEM mikroyapıları.

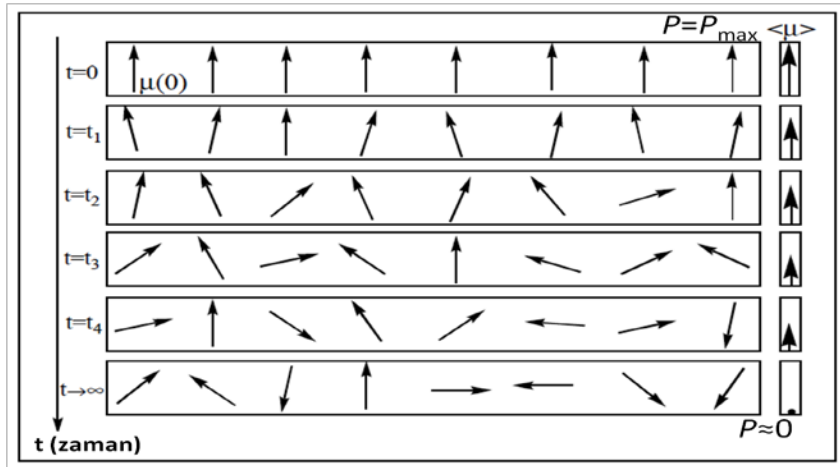
muhtemelen Sb ilavesiyle birlikte tetragonale kaymış olduğu şeklindedir. %1mol Cu katkılı KNN-LS sistemine ait XRD deseni, Cu katkısız KNN-LS ile karşılaştırıldığında bir farklılık görülmemektedir. (110) pikinin şiddetinin daha yüksek olması diğer piklerin şiddetini bastırmıştır. Bu çalışmada incelenen üç farklı bileşime sahip seramiklerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 2’de sunulmuştur. 1125⁰C’de sinterlenen BNKLT numunesinde daha homojen bir tane boyut dağılımı görülmektedir. Ortalama tane boyutu 1

μm civarındadır. Kırık yüzey görüntüsü BNKLT numunelerde yoğunluğun KNN-LS sistemine göre daha iyi olduğu fikrini vermektedir. Cu içermeyen KNN-LS sistemi 1140°C 'de sinterlenmiştir. Diğer iki kompozisyona kıyasla daha iri taneli ($\sim 5 \mu\text{m}$) bir mikroyapı görülmektedir. %1mol Cu katkılı KNN-LS sistemine ait mikroyapıda oldukça heterojendir. Yaklaşık $2 \mu\text{m}$ civarında tanelerle $4 \mu\text{m}$ civarında olan taneler bir arada bulunmaktadır. Cu katkısının beklendiği gibi sıvı faz oluşumuna bağlı olarak sineterleme sıcaklığını düşürmesi ve ortalama tane boyutunun düşük sıcaklıklarda sinterlenebilirlikle birlikte düşüşü gerçekleşmiştir. Her iki KNN-LS sisteminde de kübik şekilli tanelerin zayıf paketlenme davranışı yoğunluk artışını sınırlamıştır. Arşimet yöntemiyle ölçülen yoğunluk değerleri, dielektrik ve piezoelektrik sabitlerle birlikte Tablo 1'de gösterilmiştir. BNKLT seramiklerde yoğunluk yüksek ölçülmüştür. Buna paralel olarak dielektrik sabitinin de yüksek olduğu görülmektedir. Ancak

ölçülen piezoelektrik sabiti ($d_{33}=77 \text{ pC/N}$) katkısız BNT düzeyinde olmuştur. KNN-LS sistemine %1mol Cu katkısı yoğunlukta artış sağlamamış olmasına rağmen hem dielektrik hem de piezoelektrik sabitlerde ciddi artışlara yol açmış olduğu görülmüştür. Özellikle $\tan\delta$ değerinin yaklaşık beş kat, dielektrik sabitin dört kattan fazla artışı Cu katkısının domain hareketliliğini artırması şeklinde yorumlanabilir. Şekil 3'te kutuplama işlemiyle birlikte başlangıçta ($t=0$) ideal bir yönlenmeye sahip olan piezoelektrik malzemede oluşan maksimum dipol momentinin ya da polarizasyonun (P_{max}) zamanla ($t \rightarrow \infty$) bazı dış etkenlere bağlı olarak dipollerin yönlenmesini kaybetmesi sonucu (rasgele yönlenmiş dipoller) düşmesi ($P \approx 0$) şematik olarak gösterilmiştir. %1mol Cu katkılı KNN-LS seramiklerde 110°C sıcaklıkta 15 dakika boyunca 5 kV DC altında kutuplandıktan sonra ölçülen piezoelektrik sabitin (d_{33}) zamanla düşüşü Şekil 4. a)'da görülmektedir.

Tablo 1. BNKLT, KNN-LS ve KNN-LS+Cu bileşimlerine sahip seramiklerde yoğunluk ve elektriksel özellikler.

Bileşim	Yoğunluk (g/cm^3)	ϵ_r (1kHz)	$\tan\delta$ (1kHz)	d_{33} (pC/N)
BNKLT	6.35	1095	0.46	77
KNN-LS	4.07	615	0.21	116
KNN-LS-Cu	3.19	2681	1.00	126



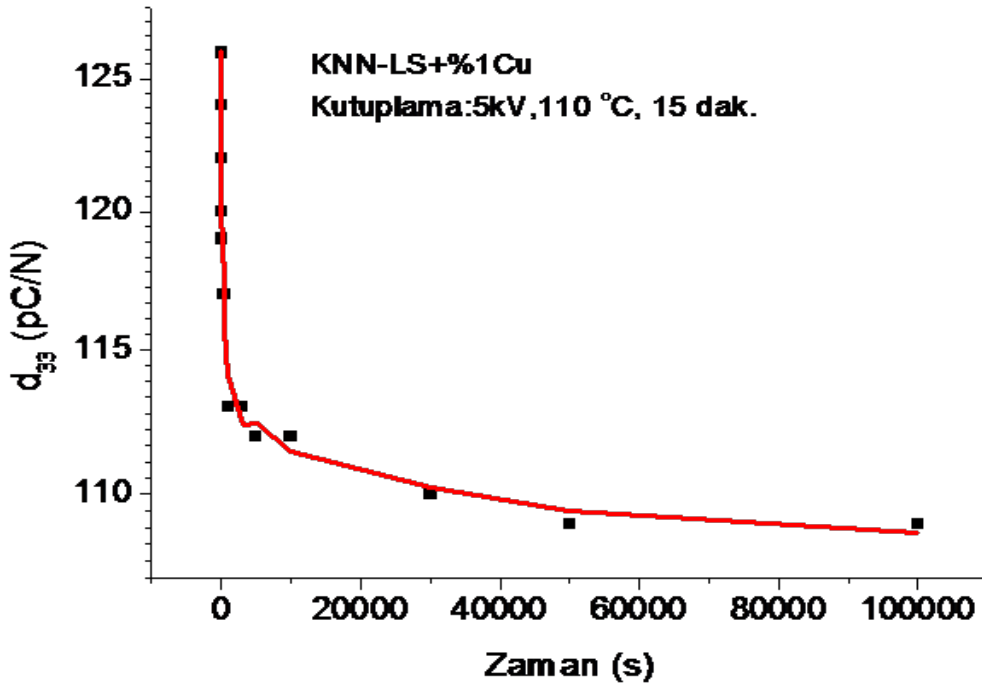
Şekil 3. Piezoelektrik bir malzemede başlangıçta ($t=0$) ideal bir yönlenme ile maksimum dipol momentine sahip malzemede zamanla ($t \rightarrow \infty$) bazı dış etkenlere bağlı olarak dipollerin yönlenmesini kaybetmesi ve polarizasyonun rasgele yönlenmiş dipoller nedeniyle sifıra düşmesi.

Şekil 4. b)'de ise aynı koşullarda kutuplandıktan sonra üç farklı bileşimdeki malzemede normalize edilmiş d_{33} değerlerin zamanla değişimi karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. 10^5 saniye sonra üç ayrı sistemde gerçekleşen piezoelektrik sabiti (d_{33}) değeri düşüşü yaklaşık olarak %8 ile en az KNN-LS, en fazla da %33 ile BNKLT'de görülmüştür. BNKLT seramiklerde KNN-LS seramiklere kıyasla daha yüksek oranda yaşlanma görülmektedir. Cu katkısı ile birlikte KNN-LS'de düşüş %8'den %13'e çıkmıştır. Bu sonuç iki ayrı malzemede ölçülen dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$) ve piezoelektrik (d_{33}) sabitlerle uyumludur. Çünkü domain hareketliliği yüksek (yumuşak) piezoelektrik malzemeler daha yüksek ϵ_r , d_{33} , ve $\tan\delta$ değerleri gösterir (Jaffe *et al.*, 1971; Andersen,1996).

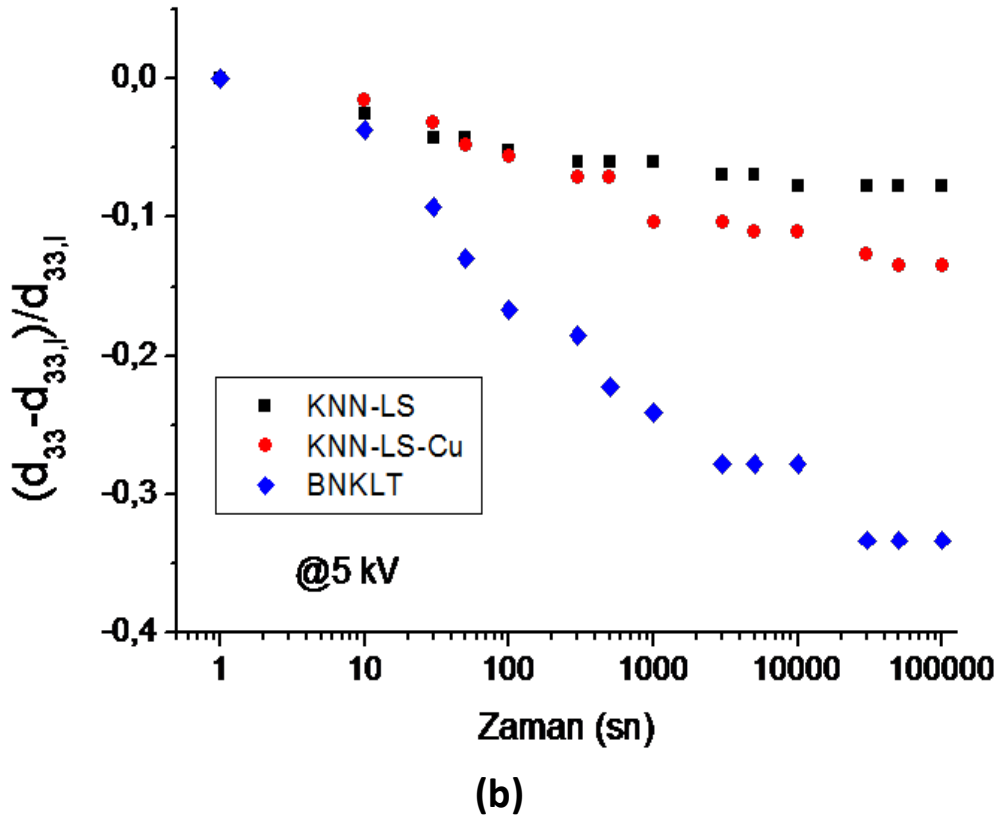
4.Tartışma ve Sonuç

Yüksek saflıktaki oksit ve karbonat bileşiminde tozlardan katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen perovskit kristal yapıları kurşunsuz piezoelektrik $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT), $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3$ (KNN-LS) ve %1 mol Cu katkılı KNN-LS-Cu ($0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3+\%1$ mol Cu) seramiklerin X-ışınları kırınımı (XRD) ile faz yapıları, sinterlenmiş

numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Tek fazlı perovskite kristal yapı oluşumu tüm numunelerde belirlenmiştir. %1mol Cu katkısının sinterleme sıcaklığını düşürerek daha ince taneli bir mikroyapı oluşumunu sağladığı görülmüştür. LCR-metre ile oda sıcaklığında dielektrik özellik ölçümleri yapılan numunelerde kutulama işleminden sonra piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) değerleri ölçülmüştür. KNN esaslı seramiklerde daha iyi piezoelektrik özellikler ölçülmüştür. Özellikle Cu katkısının yoğunluk artışı sağlamamasına karşın dielektrik ve piezoelektrik özelliklerde önemli artışlara yol açtığı görülmüştür. Bunun temel nedeni malzemede domain hareketliliğinin artması olmalıdır. Çünkü dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) önemli ölçüde artmıştır ki bu yumuşak piezoelektrik davranışla uyumludur. Kutuplama sonrası $1-10^5$ s aralığında periyodik olarak yapılan piezoelektrik sabit (d_{33}) ölçümleri KNN-LS ve Cu katkılı KNN-LS seramiklerde BNKLT esaslı seramiklere kıyasla daha yüksek yaşlanma direncini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar henüz gelişim sürecinde olan kurşunsuz sistemlerin elektronik cihaz uygulamalarında performans ve güvenilirlikleri bakımından önemlidir.



(a)



Şekil 4. a) KNN-LS+Cu bileşimine sahip piezoelektrik seramikte kutuplama sonrası piezoelektrik sabitin (d_{33}) düşmesi (yaşlanma), b) üç farklı piezoelektrik sistemde yaşlanma davranışının karşılaştırılması. ($d_{33,i}$; kutuplama sonrası okunan ilk referans değeri, d_{33} ; kutuplama sonrası geçen zaman sürecinde herhangi bir zamanda okunan değeri)

Kaynaklar

- Aksel, E. and Jones, J.L., 2010. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, **10**, 1935-1954.
- Andersen, B., 1996. Properties and Performance of Multilayer Actuators for Dynamic Applications. Proceedings of 5th International Conference on New Actuators in June 26-28, 1996, Bremen, Germany Editor: Hubert Borgman, Published by AXON Technologie and Consult GmbH, n.24, 177.
- Guo, Y.P., Kakimoto, K., and Ohsato, H., 2004. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, **85**, 4121-4123.
- Eichel, R.-A., Erünal, E., Drahus, M.D., Smyth, D.M., van Tol, J., Acker, J., Kungl H., and 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.
- Hollenstein, E., Davis, M., Damjanovic, D., and Setter, N., 2005. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*,

87, 182905.

- Jaffe, B., Cook W.R., Jaffe, H., 1971. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, New York
- Kholkin, A.L., Taylor, D.V., and Setter, N., 1998. Poling effect on the piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films. *Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, ISAF 98., 69-72.
- Li, J.F., Wang, K., Zhang, B.P., and Zhang, L.M., 2006. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of American Ceramic Society*, **89**, 706-709.
- Li, E., Kakimoto, H., Wada, S., and Tsurumi, T., 2007. Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, **90(6)**, 1787-1791.
- Lin, D.M., Xiao, D.Q., Zhu, J.G., and Yu, P. 2006. Piezoelectric and ferroelectric properties of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, **88**, 062901.
- Lin, D., Kwok, K. W., and Chan, H. L. W., 2008. Piezoelectric and ferroelectric properties of Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of*

Physics D Applied Physics, **41(4)**, 045401.

Saito, Y., and Takao, H., 2006. High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the (K,Na)NbO₃-LiTaO₃ Solid Solution System. *Ferroelectrics*, **338(1)** 17-32.

Tressler, J. F., Alkoy S., and Newnham R. E., 1998. Piezoelectric sensors and sensor materials. *Journal of Electroceramics*, **2(4)**, 257-272.

Uchino, K., 2009. *Ferroelectric Devices*. 2nd edn., CRC Press, New York.

Xiao, D.Q., Lin, D.M., Zhu, J.G., and Yu, P., 2008. Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008, **21**, 34-38.

Zang, G.Z., Wang, J.F., Chen, H C., Su, W.B., Wang, C.M., Qi, P., Ming, B.Q., Du, J., and Zheng, L.M., 2006. Perovskite (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O₃ lead-free piezoceramics. *Applied Physics Letters*, **88**, 212908.