

# KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (KSN) Piezoelektrik Seramiğinin Alginate Jelleşmesi ve Şablonlu Tane Büyütme Yöntemleriyle Fiber Formda [001] Kristalografik Doğrultuda Dokulu Olarak Üretilmesi ve Elektriksel Karakterizasyonu

Sinan DURSUN<sup>1</sup>, Ebru MENŞUR ALKOY<sup>2</sup>, Sedat ALKOY<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli.

<sup>2</sup> Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Maltepe, İstanbul.

<sup>3</sup> ENS Piezoaygıtlar Ltd., Gebze, Kocaeli.

e-posta: sdursun@gyte.edu.tr; ebrualkoy@maltepe.edu.tr; sedal@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

## Özet

**Anahtar kelimeler**  
Dokulu fiberler;  
Alginate jelleşmesi;  
Şablonlu tane  
büyümesi; Tetragonal  
tungsten bronz

[001]-Yönlendirilmiş KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (KSN) dokulu seramik fiberler şablonlu tane büyütme ve yeni alginate jelleşme metodunun birlikte kullanılması ile üretilmiştir. Bu işlemde iğnesel KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> şablon parçacıkları kullanılmıştır. Fiberler şablonsuz ve ağırlıkça % 10 şablon içeren alginate esaslı aslıttan çekilmiştir. % 10 şablon içeren fiberlerin doku oranları 0.95 ye kadar ulaşmıştır. Üretilen KSN fiberlerden hazırlanan 1–3 bağlantılı piezokompozitlerin elektriksel ve elektromekanik özellikleri araştırılmıştır. Kompozitlerin doku kesrinin artmasıyla birlikte özelliklerin de arttığı görülmüştür. Örneğin, piezoelektrik yük katsayısının 75 pC/N, kalıcı polarizasyonunun ~20 µC/cm<sup>2</sup> ye kadar ulaştığı belirlenmiştir.

## Fabrication of [001] Textured KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (KSN) Piezoelectric Ceramics in Fiber Form by a Combination of Novel Alginate Gelation Method and Templated Grain Growth and their Electrical Characterization

**Key words**  
Textured fibers;  
Alginate gelation;  
Templated grain  
growth; Tetragonal  
tungsten bronze

## Abstract

[001]-oriented textured KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramic fibers were fabricated by a combination of novel alginate gelation method and templated grain growth. Needle like KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> template particles were used for this process. Fibers were drawn from alginate based slurries without or with 10 wt% KSN template particles. A texture fraction up to 0.95 was obtained in the case of 10 wt%. Piezocomposites with 1-3 connectivity were prepared from the KSN fibers and their electrical and electromechanical properties were investigated. Highly enhanced properties were observed with increasing texture fraction such as, piezoelectric charge coefficient of up to 75 pC/N and remnant polarization of ~20 µC/cm<sup>2</sup>.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Üç boyutta sürekli bir polimer içerisine gömülen piezoelektrik seramik fiberler ile oluşturulan 1–3 bağlantılı piezoelektrik seramiklerin kullanıldığı uygulamaların neredeyse tümünde aktif piezoelektrik bileşen olarak yüksek piezo/dielektrik özelliklerinden kurşun esaslı seramikler kullanılmaktadır (Newnham, 2004). Fakat kurşunlu bileşiklerin en önemli ve en temel problemi kurşunun çevreye ve sağlığa ciddi zararları olan en önemli nörotoksin olmasıdır. Bu nedenden dolayı kurşun içeren tüm ürünlerin her türlü uygulamadakullanımı kısıtlanmaktadır (Rödel *et al.*

2009). Son yıllarda yoğun olarak yapılan çalışmalarda alternatif kurşunsuz (lead-free) piezoelektrik malzeme arayışları devam etmektedir (Mensur-Alkoy, 2010).

Fakat kurşunsuz piezoelektrik seramik alternatiflerin hiç biri doğrudan PZT'ye eşdeğer özellikler sergileyememekte ve katkılandırma (doping) vb. yöntemler yetersiz kalmaktadır (Shrout *et al.* 2007). Kurşunsuz piezoelektriklerin özelliklerini iyileştirmek için başvurulabilecek en temel çözüm; bu malzemelerin tanelerinin tercihli olarak belirli doğrultularda yönlendirilmesi

(preffered grain orientation) yoluyla kristalografik bir dokuya (texture) sahip olarak üretilmesidir. Bu şekilde seramiğın bünyesinde anizotropi (özelliklerin yöne bağılı olarak değışmesi) yaratılmakta ve belirli doğrultularda malzemenin tek kristal özelliklerine yakın değerler elde edilmektedir (Saito *et al.* 2004).

Bu çalışmanın amacı yukarıda belirtilen çevresel ve teknolojik kısıtlamalardan dolayı elektriksel özellikleri yüksek (tek kristali ile kıyaslanabilir) çevreye duyarlı dokulu yapıya sahip kurşunsuz piezoelektrik seramik fiber ve bu fiberlerden 1–3 seramik piezokompozit üretmektir. Bu nedenle kurşunsuz dokulu piezoelektrik seramik fiberler şablonlu tane büyümesi (templated grain growth, TGG) ve yeni geliştirilen alginate'in çok valanslı iyonların varlığında iyon değışimi yoluyla ani jelleşmesini temel alan alginate jelleşmesi yönteminin birlikte kullanılması ile üretilmiştir (Alkoy *et al.* 2007), (Dursun, 2011). Bu yöntemlerin uygulanması için prototip olarak seçilen malzeme, kurşun içermeyen tetragonal tungsten bronz yapısında potasyum stronsiyum niobat - KSN (KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>)'dir. (Neurgaonkar *et al.* 1994). Bu malzemenin seçiminde, yukarıda bahsedilen alginate jelleşmesi ile tanelerinin kristalografik olarak c-ekseninde kolayca yönlendirilebilmesi, [001] yönünde ferroelektrik polar eksene sahip olması ve yüksek elektriksel özellik göstermesi göz önünde bulundurulmuştur (Alkoy *et al.*, 2008).

## 2. Materyal ve Metot

Fiber çekimi öncesi KSN tozları katı hal kalsinasyon metodu ile üretilmiştir. Bunun için K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( % 99, Merck KGaA, Darmstadt, Germany), SrCO<sub>3</sub> ( % 99, Alfa Aesar), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( % 99,5, Alfa Aesar) başlangıç tozları stokiometrik olarak karıştırılmıştır. Kurutulan toz karışımı kapaklı bir alümina pota içerisine alınmış ve 1250°C'de 5 saat süreyle kalsinasyon yapılmıştır.

Şablonlu tane büyüme işleminde kullanılması için iğnesel KSN şablon parçacıklar KCl ve SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SN) tek faz tozundan ağırlıkça toz/tuz oranı 2:1 olacak şekilde 1100°C'de 6 saat süreyle ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir.

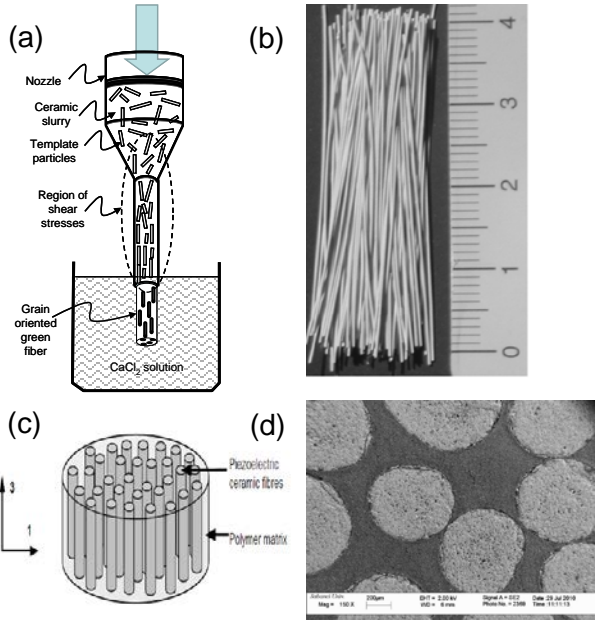
Sodyum alginate esaslı KSN asıltısı dokulu

(yönlendirilmiş) yapıya sahip KSN fiberler üretmek için hazırlanmıştır. Bu asıltı orta viskoziteli alginic asit sodyum tuzunun suda çözülmesiyle hazırlanmış ve ağırlıkça % 41 KSN tozu eklenmiştir. Bunun yanında asıltıya dağıtıcı, sulu asıltılar için köpük giderici ve jelleşmeyi kontrol edici şelat yapıcı eklenmiştir. Hazırlanan asıltı 24 saat süreyle bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Daha sonra tane yönlendirme işlemi için ağırlıkça % 10 (toplam asıltının ağırlıkça % 4) iğnesel KSN şablon parçacıklar asıltıya eklenmiştir. Taneleri yönlendirilmiş ve rast gele tane düzenine sahip KSN piezo-seramik kompozitleri karşılaştırmak için şablon parçacık içermeyen asıltı ağırlıkça % 45 KSN toz ile hazırlanmıştır. Yönlendirilmiş KSN seramik fiberler, alginate jelleşme metodu için özel olarak dizayn edilmiş fiber çekme makinesi ile 80 mm uzunlukta 0,8 mm, 1,6 mm ve 2 mm iç çapa sahip nozül kullanılarak, daha önce hazırlanan CaCl<sub>2</sub> çözeltisi içine çekilmiştir. Ekstrüzyon hızı bu çalışmada sabit tutulmuştur. Alginate jelleşme metodu ile KSN yaş fiberlerin uzunluğu 1 m den 5 m ye kadar başarıyla çekilmiştir. Oda sıcaklığında askıya asılarak kurutulan fiberler 4'er cm uzunluğunda kesilerek kapaklı alümina potanın içerisine platin folyo üzerine dizilerek ısıtılarak uygulanmıştır. Asıltıya eklenen organik bileşiklerin uçması için 500°C'de 30 dakika beklenmiş, 5 C/dk ile fırın ısıtılarak şablonlu fiberler 1450°C'de 6 saat, şablonsuz fiberler ise 1400°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinden sonra sinterlenen fiberlerden 1–3 KSN kompozitler hazırlanmıştır.

Kompozitlerin isimlendirilmesinde, fiber üretiminde kullanılan 0,8 mm, 1,6 mm ve 2 mm çaplı nozülleri belirtmesi açısından, çapların son iki rakamı atılarak en başa yazılmıştır. Ortada ise, R harfi şablonsuz fiberlerden hazırlanan kompozitleri, T harfi ise şablonlu fiberlerden hazırlanan kompozitleri ifade etmek için eklenmiştir. Şablonlu kompozitlerin sonlarında yer alan rakamlar kullanılan şablonların ağırlıkça oranları olarak verilmiştir. Örneğin 20T10 fiberi 2 mm çaplı nozül (20) ile çekilmiş şablonlu fiberdir (T) ve ağırlıkça % 10 KSN şablon (10) içermektedir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Alginate jelleşme metodu, düşük viskozitede su esaslı seramik tozlarından hazırlanan asıltının, daha önce hazırlanmış yine su-esaslı bir multivalent tuz çözeltisi içine ekstrüze edilmesinden oluşur. Asıltı viskozitesinin diğer konvansiyonel ekstrüzyon işlemlerine göre düşük olması, çok yüksek basınç uygulamadan uygun çap ve uzunlukta nozül seçilerek yüksek tane yönlenmesine imkân verir. Şekil 1.(a)' da şematik olarak çizildiği gibi kuvvet uygulandığında asıltı içindeki şablonların kesme kuvvetlerinin etkisinde nozül boyunca yönlenmesi sağlanmıştır, nozülden çıkan fiberler CaCl<sub>2</sub> çözeltisine çekilerek ani jelleşme yoluyla fiberlerin form ve yönlenmelerinin korunması sağlanmıştır.



**Şekil 1.** a) Alginate jelleşme metodunda jelleşme işlemi ve fiber çekimi ile şablonların yönlendirilmesini gösteren şematik fotoğrafı b) 1400°C'de 2 saat sinterlenmiş şablonsuz KSN fiberlerin fotoğrafı c) 1–3 kompozit şeklinin temsili şematik fotoğrafı d) Sinterlenen KSN fiberlerinden yapılan 1–3 KSN piezokompozitlerinin SEM görüntüsü.

KSN şablonlarının, KSN matris tozu içinde ilk yönlenmesi dokulu seramik üretmek için hayati önem taşımaktadır, bu yöntemde ilk yönlenmenin korunması, alginate jelleşmesinin de temeli olan ve Na<sup>+</sup> ile Ca<sup>2+</sup> iyonları arasında çok hızlı gerçekleşen yer değiştirmeye dayanır (Alkoy *et al.* 2007). Şekil 1(b) 1400°C'de 2 saat sinterlenmiş şablonsuz fiberlere aittir ve bu fiberlerden elde edilen 1–3

kompozit örneğinin SEM görüntüsü Şekil 1 (d)' de verilmiştir.

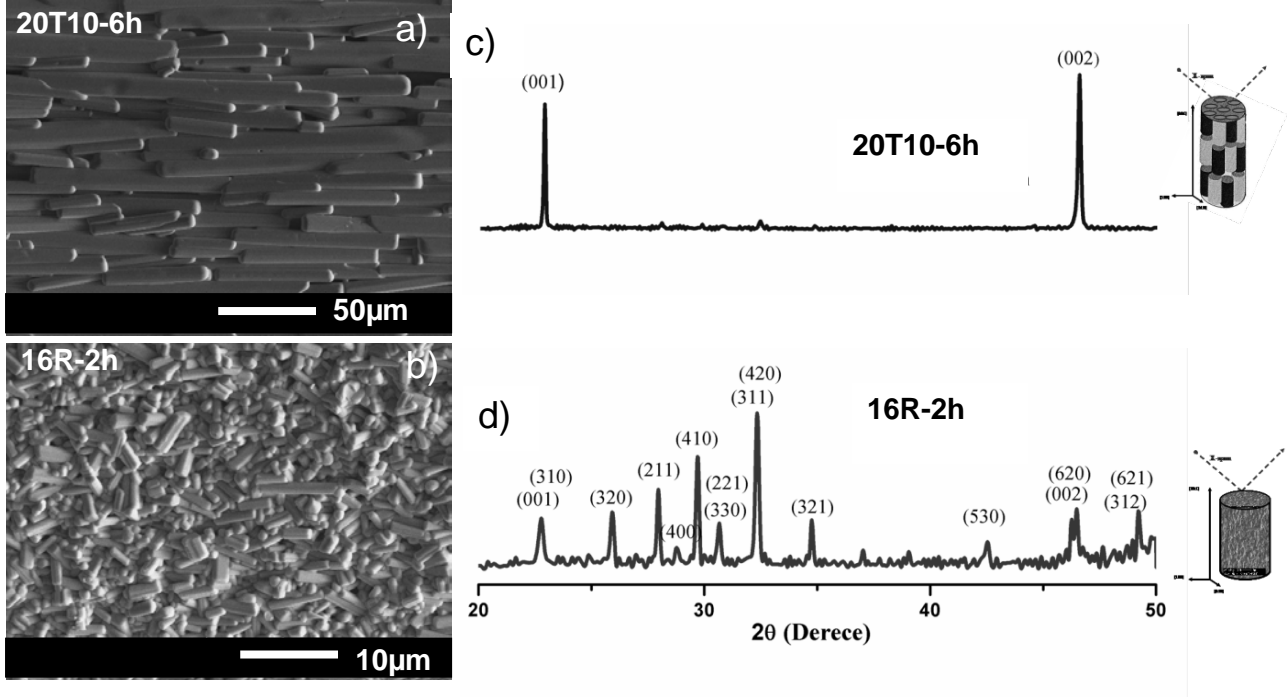
Şekil 2'de sırasıyla 1450°C'de 6 saat süreyle sinterlenen (a-c) 20T10 ve 1400°C'de 2 saat süreyle sinterlenen (b-d) 16R fiberlerine ait SEM görüntüleri ve X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. 20T10 fiberlerinin SEM görüntüsünde tanelerin [001] yönünde mükemmel bir şekilde yönlendiği görülmektedir. Yoğunlaşma sıcaklığında, 16R fiberinde KSN toz tanelerinde anizotropik tane büyümesi (anisotropic grain growth) gerçekleşirken, 20T10 fiberinde ise şablonların anizotropik tane büyümesi (anisotropic templated grain growth) gerçekleşmiştir. Bundan dolayı istenen yönde şablonlu tane büyümesinin meydana gelebilmesi için sinterleme öncesi ilk (şablonlar ile) yönlenmenin olması şarttır (Messing *et al.*, 2004). 16R fiberlerin tane uzunlukları ~ 3–5 µm, tane kalınlıkları ~ 1–2 µm arasında değişirken, 20T10 fiberlerin tane uzunlukları ~ 10–40 µm, tane kalınlıkları ~ 5–8 µm arasında değişim göstermiştir. 16R kompozitlerinden alınan X-ışını kırınım desenindeki tüm pikler TTB yapısında rastgele yönelmiş KSN seramik fazına ait olup herhangi bir kristalografik yönelmeyi göstermez. 20T10 fiberlerinde ise istenen yönde (örn. [001]) kristalografik yönelme olduğu X-ışını kırınım deseninden görülmektedir.

1450°C de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenmiş 20T10 fiberlerden hazırlanan 1–3 kompozitlerin doku karakterizasyonu, X-ışını kırınım desenlerinden lotgering faktör ile her bir kompozitin doku yüzdeleri (*f*), rocking curve yapılarak oryantasyon parametresi (*r*) ve (002) piklerinin yarı yükseklikteki tam genişliği (full width at half maximum, FWHM) hesaplanmıştır (Alkoy and Dursun, 2012).

Bir X- ışını kırınımı tekniği olan rocking curve analiz metodu dokulu piezoelektrik seramiklerde yönelme dağılımı hakkında sayısal bilgi vermesinden dolayı kullanılır (Seabaugh *et al.* 2000). Şekil 3'de verilen grafikler 20T10 kompozitlerine ait olup rocking curve analizi ile dokulu yapıya sahip KSN seramik fiberlerine ait (002) piki kullanılarak elde edilen dataların March-Dollase denklemine Seabaugh (2000) fit edilmesi ile

çizdirilmiştir. Örneklerin eğim açısı aralığı (the specimen tilt angle,  $\omega$ ) – 20° den + 20° ye, derece büyüklüğü (step size) 0,02° ve bekleme zamanı 0,5 s olarak ayarlanmıştır. Rocking curve verilerinin background, absorption ve defocus işlemleri TexturePlus programı (Vaudin, 2002) kullanılarak

düzeltilmiştir. Düzeltileen rocking curve verileri, March-Dollase eşitliğine ticari bir yazılım olan OriginPro8 programında fit edilerek dokunun yönlenme derecesi hesaplanmıştır (Alkoy and Dursun, 2012). Sonuçlar Tablo 1’de sunulmuştur.



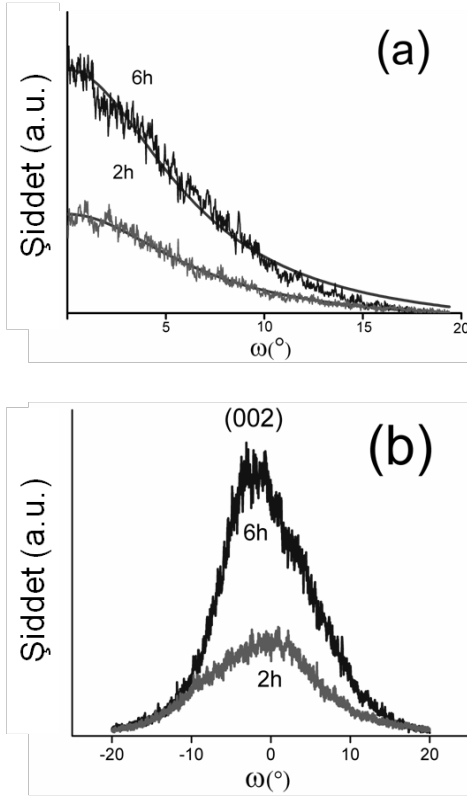
**Şekil 2.** (a) 1450°C’de 6 saat süreyle sinterlenen (20T10), ve (b) 1400°C’de 2 saat süreyle sinterlenen (16R) fiberlerine ait SEM görüntüleri ve bu fiberlerden yapılan kompozitlerin kesitlerinden alınan (c-d) X-ışını kırınım desenleri.

**Tablo 1.** Lotgering faktör ve Rocking Curve analizlerinin karşılaştırmalı sonuçları

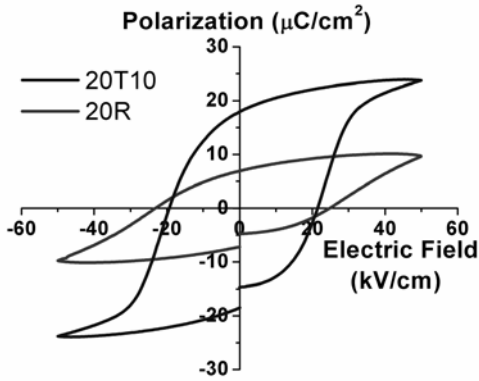
Numune ismi	Lotgering Faktör	Yönlenme Parametresi	$\eta^2$	FWHM (°)
20T10-2h	0,91	0,33	0,98	15,74
20T10-6h	0,95	0,28	0,99	12,98

Tablo 1’de verildiği gibi 1450°C’de 6 saat süreyle sinterlenen fiberlerin Lotgering faktör değeri % 95, yönlenme parametresi 0,28 iken, aynı sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen fiberlerin Lotgering faktör değeri % 91, yönlenme parametresi ise 0,33 olarak hesaplanmıştır, FWHM değerleri ise sırasıyla 12,98° ve 15,74° olarak hesaplanmıştır.

Yönlendirilmiş KSN şablonlar içeren KSN seramik fiberlerin KSN tanelerinin yönlenme yönünde büyüme ve genişlemesiyle, KSN seramiğinin mikro yapısı tek yönde (fiber çekme yönünde) yönlenecek dokulu mikroyapıya sahip yoğun seramik fiberler elde edilmiştir. Mikroyapıdaki bu dramatik değişimin elektriksel özelliklere etkisini incelemek için taneleri rastgele yönlenmiş şablonsuz KSN fiberlerinden ve 20T10 fiberlerinden yapılan 1–3 kompozitlerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz ölçümleri Radiant–Precision LC cihazı ile yapılmış ve Şekil 4.’te verilmiştir.



**Şekil 3.** 1450°C de 6 ve 2 saat sinterlenen 20T10 fiberlerine ait Rocking Curve analiz sonuçları, a) March-Dollase fonksiyonuna fit edilmiş (002) x-ışını piki, b) 6 ve 2 saat süreyle sinterlenmiş 20T10 fiberlerine ait karşılaştırma FWHM eğrileri.

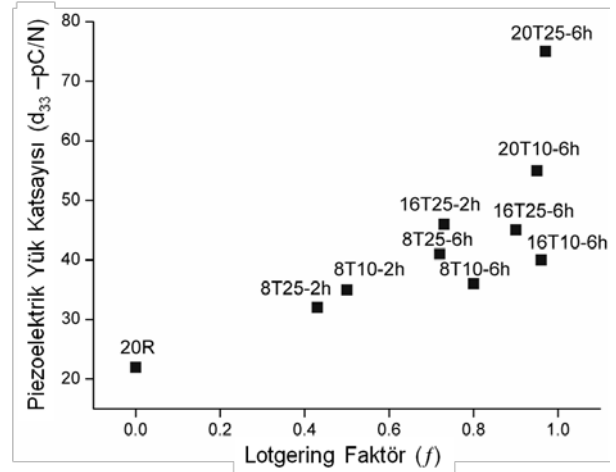


**Şekil 4.** Sırasıyla 1450°C’de 6 saat ve 1400°C de 2 saat süreyle sinterlenen 20T10, 20R kompozit ve fiberlerine ait P-E histerisiz döngüsü.

KSN seramiği [001] tek eksenli polarizasyona sahiptir ve sadece 180° domain hareketine izin verir (Clarke and Burfoot 1975). Nitekim (00/) doğrultusundaki doku oluşumunun P-E histerisiz üzerindeki etkisi Şekil 4.’te çok açık bir şekilde görülmektedir. [001] doğrultusunda (fiber çekim yönünde, c-yönünde) yönlendirilmiş fiberlerden elde edilen 20T10 kompozitine ait P-E döngüsü

50kV/cm’de doymuş, tipik histerisiz çevrimine sahiptir. Doku oranı % 95 olan fiberlere sahip kompozitin (bulk seramiğe normalizasyonundan sonra) kalıcı polarizasyon (remanent polarization,  $P_r$ ) değeri  $\sim 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  iken doyum polarizasyonu (saturation polarization,  $P_p$ ) değeri  $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  dir. Bu değer rastgele yönlendirilmiş mikroyapısına sahip fiberlerden yapılan 20R-2h kompozitinin  $P_r$  ( $\sim 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ve  $P_p$  ( $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) değerlerinin çok üzerinde ( $P_r$  değerinin  $\sim 2,5$  katı) dir. Aynı zamanda literatürde KSN tek kristali için verilen  $P_p$  değeri  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  olup 20T10-6h kompoziti bu değere çok yakındır (Neurgaonkar *et al.* 1993).

Şekil 5’de 0,2 mm, 1,6 mm ve 0,8 mm’lik çapa sahip nozül ile çekilen, farklı oranlarda (ağırlıkça %10 ve %25) şablon içeren fiberlerden üretilen kompozitlerin piezoelektrik yük katsayıları ( $d_{33}$ ) doku oranlarının bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Doku oranına bağlı olarak  $d_{33}$  katsayısının arttığı açıkça görülmektedir. Şablonsuz fiberlerden üretilen 20R kompozitlerinin  $d_{33}$  katsayısı, 23 pC/N iken,  $P_r$  değeri en yüksek ( $\sim 19,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) doku oranı  $\sim \% 97$  olan 20T25-6h numunesinden  $d_{33}$  75 pC/N dur.



**Şekil 5.** 2 mm, 1.6 mm ve 0.8 mm’lik çapa sahip nozül ile çekilen, farklı oranlarda şablon içeren fiberlerden üretilen kompozitlerin, doku oranlarına göre değişen  $d_{33}$  değerleri.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, [001] yönünde dokulu KSN seramik fiberler yeni geliştirilen alginate esaslı aslıtdan başarılı bir şekilde  $\text{CaCl}_2$  çözeltisine enjeksiyon ile

çekilmiştir. Alginate esaslı asıltı içine konulan ağırlıkça %10 ve %25 KSN şablonlar ile yaş fiberlerin ilk yönlendirmeleri yapılmış, kurutulan fiberler sinterlenerek taneleri fiber çekim yönünde yönlenmiş dokulu yapıya sahip KSN fiber seramikler elde edilmiştir. Yapılan doku karakterizasyonu ile KSN tanelerinin yüksek kalitede dokulu yapıya sahip olduğu ve bunun sonucunda elektronik ve elektromekanik özelliklerinin, taneleri rastgele yönlenmiş seramik fiberlerin çok üzerinde olduğu, en yüksek yönlenme parametresine sahip 20T10-6h 1–3 kompozitinin elektronik ve elektromekanik değerlerinin tek kristal değerine çok yaklaştığı belirlenmiştir.

### Teşekkür

Çalışmaya finansal destek veren TÜBİTAK'a (Proje No: 110M627) teşekkür edilir.

### Kaynaklar

- Alkoy S., Yanık H., Yapar B., 2007. Fabrication of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Gelation of Sodium Alginate, *Ceramics International*, **33**, 389–394.
- Alkoy S. and Duran C., 2008. Electrical Properties of Textured Potassium Strontium Niobate (KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>) Ceramics Fabricated by Reactive Templated Grain Growth. *Journal of American Ceramic Society*, **91** [5], 1597-1602.
- Alkoy S., Dursun S., 2012. Processing and Properties of Textured Potassium Strontium Niobate (KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>) Ceramic Fibers – Texture Development. *Journal of American Ceramic Society*, **95** [3], 937–945.
- Dursun, S., 2011. Kurşun içermeyen tungsten bronz yapılı ferroelektrik seramik fiberlerde doku oluşumu ve 1-3 kompozitlerin elektriksel karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 150s.
- Mensur-Alkoy E., 2010. Field-Induced Recoverable Strain Behavior of CuO-Added K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Ceramics and 1–3 Fiber/Epoxy Piezocomposites. *Journal of Applied Physics*, **108**, 094104.
- Neurgaonkar R. R., Cory W. K., Oliver J. R., Sharp E. J., Wood G. L., ve Salamo G. J., 1993. Growth and Optical Properties of Ferroelectric Tungsten Bronze Crystals, *Ferroelectrics*, **142**, 167–188.
- Neurgaonkar R. R., Oliver J. R., Cory W. K., Cross L. E. and Viehland D., 1994. Piezoelectricity in Tungsten

- Bronze Crystals. *Ferroelectrics*, **160**, 265–276.
- Newnham R.E., 2004. Fifty Years of Ferroelectrics, *Proc. IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference*, Montreal, Kanada, pp. 1-6.
- Rödel J., Jo W., Seifert K. T. P., 2009. Eva-Maria Anton, and Granzow T., Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **92** [6], 1153- 1177.
- Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M., 2004. Lead-free piezoceramics. *Nature*, **432**, 84–87.
- Seabaugh M. M., Messing G. L. and Vaudin M. D., 2000. Texture development and microstructure evolution in liquid-phase-sintered  $\alpha$ -Alumina ceramics prepared by templated grain growth. *Journal of American Ceramic Society*, **83** [12], 3109-16.
- Shrout T. R., and Zhang S. J., 2007. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics*, **19**, 111–24.
- Vaudin M. D., 2000. Texture in electronic applications introductions and overview. *Introduction and Overview NIST*, 10<sup>th</sup> October.