

Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Yapı-Özellik İlişkileri

Ebru MENŞÜR ALKOY

Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, 34857, Maltepe, İstanbul.

e-posta: ebrualkoy@maltepe.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Kurşunsuz seramikler;
KNN; Fiber;
Piezoelektrikler;
Dielektrikler.

Bu çalışmada kurşunsuz piezoelektriklerden potasyum sodyum niyobat (KNN) kütleli ve fiber formunda üretilmiştir. Mikroyapısal ve elektriksel özellikler yapı-özellik ilişkileri ortaya konularak incelenmiştir. KNN fiberler yeni bir teknik olan alginat jelleşme yöntemi ile üretilmişlerdir. Fiberlerin polimer bir matrise gömülmesi ile 1-3 bağlantılı kompozitler hazırlanmıştır. 100 kHz frekansında sırasıyla katkısız KNN, CuO ilaveli KNN ve Li katkılı KNN örneklerin dielektrik sabitleri 316, 335 ve 560 olarak hesaplanmıştır. Bu değer hacimce %70 CuO-KNN fiber içeren kompozit için 191'dir. 50 kV/cm'de en yüksek gerinim değeri ise katkısız KNN için % 0,04 olup bu değer katkılı örnekler için % 0,10 civarındadır.

Structure-Property Relationships in Potassium Sodium Niobate (KNN) Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Abstract

Key words

Lead-free ceramics;
KNN; Fibers;
Piezoelectrics;
Dielectrics.

In this study, lead-free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectric ceramics were fabricated in bulk and fiber forms. Microstructural and electrical properties were explained based on structure-property relationship. KNN fibers were fabricated by a novel alginate gelation method. 1-3 piezocomposites were fabricated by embedding the fibers into a polymer matrix. Dielectric constants of pure, CuO added and Li-doped KNN samples were calculated as 316, 335 ve 560 at 100 kHz, respectively. This value is 191 for CuO-KNN/epoxy composite containing 70 vol% ceramic fibers. The maximum strain value of pure KNN at 50 kV/cm is 0.04 % and 0.10 % for the other samples.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kurşun zirkonat titanat (PZT) en yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemedir. Kurşun esaslı malzemeler gösterdikleri yüksek piezoelektrik özellikler ile tıbbi ultrason, ultrasonik motor, eyleyici, sensör gibi uygulamalarda çeşitli formlarda kullanılırlar. Bunlara ek olarak gösterdikleri ferroelektrik özelliklerinden dolayı ise dielektrik kapasitör gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Heartling, 1999). Kurşunun ergime sıcaklığının düşük olması ısı işlem esnasında kolayca buharlaşarak havaya karışmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı çevreye ve insan sağlığına zararlıdır. Ayrıca kurşun gibi malzemelerin geri dönüşümünün yine çevresel nedenlerden dolayı özel yöntemlerle yapılması gerekmektedir. Son yıllarda Avrupa Birliği yönetmeliklerince kurşun içerikli malzemelerin kullanımına sınır getirilmiş ve hatta birçok alanda

tamamen yasaklamıştır. Bu sebeple özellikle son on yıldır kurşunsuz piezoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Kurşun içermeyen piezoelektrik bileşiklerden en yaygın olanları perovskite yapıda kristalleşen alkali niyobat ve baryum titanat ($BaTiO_3$) esaslılar, bizmut tabakalı, potasyum stronsiyum niyobat (KSN) gibi tungsten bronz yapıdakiler olarak gruplandırılabilir (Saito et al., 2004).

Bu bileşiklerden özelliklerinin PZT ile kıyaslanabilirliği açısından potansiyel olarak en iyi kurşunsuz piezoelektrik malzeme adayı sodyum niyobat ve potasyum niyobatin katı eriyi olan morfofotofik faz sınırındaki potasyum sodyum niyobat - (KNN) [$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$] bileşiğidir. Bu bileşiğin özellikleri belirli şartlar altında PZT ile kıyaslanabilir düzeydedir. KNN diğer piezoelektrik seramiklerde olduğu gibi farklı yöntemlerle elde edilebilir. Fakat

yüksek elektriksel özellikler için tüm piezoelektrik seramiklerde olduğu gibi yoğunluk önemlidir. KNN en yaygın üretim yöntemi olarak kullanılan geleneksel katihal kalsinasyon metodu ile üretildiğinde yoğunlaşma problemi ortaya çıkmaktadır. Bu durum elektriksel özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için sinterleme katkısı ekleme, stokiyometriyi değiştirme, spark plazma sinterleme gibi alternatif yöntemler uygulanarak yoğunluk artırılması ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Saito et al.,2004).

Piezoelektrik malzemeler farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere kütleli, ince film ve fiber gibi farklı formlarda üretilmektedirler. Sualtı sonar, biyomedikal görüntüleme, mikro ölçekte ultrasonik motor gibi uygulamalarda ise fonksiyonel avantajları olan bir tasarım olan polimer matrisli piezoelektrik fiber seramikler kullanılmaktadır. Bu tasarımlar içinde en yaygın olarak kullanılanı 1-3 piezoelektrik seramik fiber/polimer kompozit tasarımıdır. Bu tasarımda, farklı fiber elde etme yöntemleri ile elde edilen fiberler epoksi içerisine düzgün şekilde gömülerek bir kompozit oluşturulmaktadır. Bu tasarımlarda epoksi matris kullanım alanına göre seramiğin sadece seramik formunda sahip olamayacağı esneklik sağlayarak anizotropik bir ortam yaratmaktadır. Literatürde farklı bağlantılarda ve farklı en-boy oranlarındaki fiberler hakkında çalışmalar bulunmaktadır. Fakat bunların hemen hepsi kurşun esaslı PZT gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Kurşunsuz fiberlerle ilgili çalışmalar yoktur. Bu noktada bilimsel bir açık bulunmaktadır (Menşur Alkoy et al., 2011).

Bu çalışmada $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -(KNN) fiberlerin elde edilmesi ana amaçtır. Bu amaçla tarafımızdan geliştirilen ve özgün bir fiber çekme yöntemi olan (Alkoy et al.,2007) alginate jelleşmesi adı verilen yeni bir yöntemle fiberlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada ana malzeme kurşunsuz KNN olduğundan ve bu yöntemle fiber elde edilebilmesi için başlangıç malzemesi olarak KNN tozunun kullanılması gerektiğinden, öncelikle bileşik ve özellikleri ile ilgili detaylı bir çalışma yapılmıştır. Bir başka deyişle KNN önce kütleli

formda elde edilerek yoğunlaşması incelenmiş ve yoğunluğun nasıl artırılacağı konusunda çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra yapısal ve elektriksel özellikler kompozisyon ve yoğunluk açısından ele alınmıştır. Sonuçlar yorumlanarak en yoğun kompozisyon fiber üretimi için kullanılmıştır. Bu çalışmada yoğunluk arttırmak için fiberlerin çok ince olmaları sebebiyle kırılğan olmasından dolayı presleme yapılması veya spark plazma gibi bir ısı işlem tekniğinin kullanılması söz konusu değildir. Bu nedenle bu çalışmada izlenecek yöntem, KNN tozuna sinterleme katkısı ekleme veya stokiyometride değişiklik yaratma olmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada sinterleme katkısı olarak bakır oksit (CuO) kullanılmış ve ayrıca Li katkısı ile hazırlanan KNN ile de yapı-özellik ilişkileri incelenmiştir. KNN esaslı fiberler literatürde ilk defa bu yöntemle elde edilerek üretilen 1-3 kompozitlerin özellikleri incelenmiştir.

2. Deneysel Yöntemler

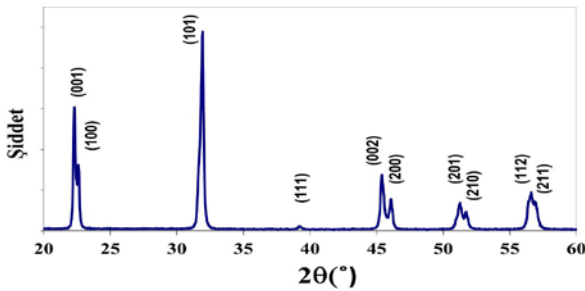
Bu çalışmada ana malzeme olarak potasyum sodyum niyobat, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, tozlar üretilmiştir. KNN tozu geleneksel katihal kalsinasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Bunun için potasyum karbonat, sodyum karbonat ve niyobyum oksit kaynak malzemeler olarak kullanılmıştır (Alfa-Aesar). Tozlar $900^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir. Bu noktada perovskit KNN kristal fazı elde edilmiştir. Sinterleme katkısı CuO istenen mol oranlarında KNN toza direk katılmıştır. Bu çalışmada CuO yapıya %0,5, %1,0 ve %1,5 mol oranlarında katılmıştır. Lityum katkısı stokiyometride olan bir değişikliktir. Detaylı bir literatür çalışması yapılarak $K_{0.50-x}Na_{0.50-x}Li_xNbO_3$ ($x=0,07$) kompozisyonunda bileşik hazırlanmıştır (Hollenstein, 2005). Tüm hazırlanan tozlardan tek eksenli pres kullanılarak kütleli formda tabletler hazırlanmıştır. Daha sonra saf KNN tabletler $1100^{\circ}C$ 'de, CuO ilaveli bileşikler $1090^{\circ}C$ 'de ve Li katkısı ile hazırlanmış tabletler ise $1070^{\circ}C$ 'de 4 saat sinterlenmiştir. Örnekler gümüş-paladyum karışımı elektrot ile iki yüzeyi fırça yardımıyla elektrotlanarak elektriksel ölçümler için hazırlanmıştır. Örnekler 30 dakika boyunca $80^{\circ}C$ 'de silikon yağı içinde $40kV/cm$ 'lik bir DC elektrik alan altında kutuplanmıştır. Fiberler ise alginate

jelleşmesi metodu ile hazırlanmıştır. Bu yöntem ile fiber çekilmesi için önce sodyum alginate ve istenen kompozisyona sahip asıltı hazırlanmıştır. Daha sonra asıltı kalsiyum klorür çözeltisi içine enjekte edilerek fiber çekilmiş ve iyon değişimi yoluyla jelleşme sağlanmıştır. Yaş fiberler 24 saat bu çözelti içinde bekletildikten sonra kurutulmuştur. Fiberler son olarak sinterlenerek seramik formuna getirilmiştir. Mikroyapısal özellikler taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30) ile incelenmiştir. Yapısal özellikler ise X-ışını kırınımı (XRD) (Rigaku, DMAX 2200, Japan) metodu ile ortaya konulmuştur. Dielektrik ölçümler Hioki marka LCR metre ile yapılmıştır. Gerinim-elektrik alan ölçümleri ise Radiant ve MTI marka ferroelektrik test sistemi ve fotonik sensör kombinasyonu ile ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar

3.1. Yapısal Analizler

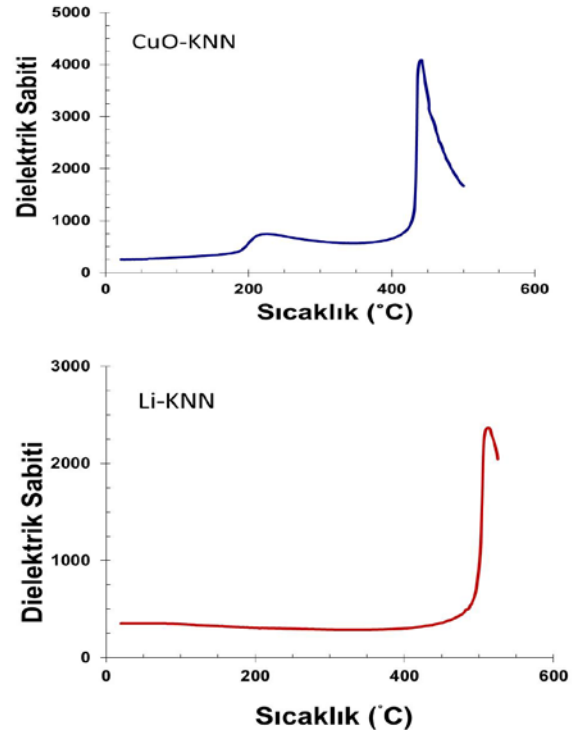
Şekil 1’de katihal kalsinasyon yöntemi ile elde ettiğimiz tozlardan alınmış XRD deseni görülmektedir. Şekilden KNN tozun oda sıcaklığında ortorombik perovskite yapıda kristalleştiği görülmektedir. Hiçbir ikincil faz görülmemektedir. Bu sonuç bakır oksit katkılı örneklerden alınan XRD sonuçlarında da görülmektedir. Bakır oksit miktarı ile piklerde farklılık gözlenmemiştir. Lityum katkılı örnekler ise yine ikincil bir faza rastlamadan perovskite fazında kristalleşmişlerdir. Tek önemli fark Li katkısı ile elde edilen faz tetragonaldır.



Şekil 1. Katkısız KNN tozlarının XRD deseni.

Örneklerin dielektrik sabiti (ϵ_r)- sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) eğrileri oda sıcaklığından 525°C 'ye kadar ölçülmüştür. Şekil 2(a)'da %1 mol CuO sinterleme katkısı yapılmış örneğin 100 kHz'de alınmış dielektrik sabiti - sıcaklık eğrisi verilmiştir. Burada iki ayrı faz geçişi açıkça görülmektedir. Bu iki faz geçişi katkısız ve

diğer oranlarda CuO katkısı için görülmüştür. %1 mol CuO ilaveli KNN örnek için, kübik fazdan tetragonal faz geçişini ifade eden Curie sıcaklığı (T_c) 440°C olarak ölçülmüştür. Diğer geçiş ise tetragonal fazdan ortorombik faza geçişi ifade eden bir faz geçişi olup (T_{ot}) bu örnek için yaklaşık 200°C civarındadır. Curie sıcaklık değerleri özellikle ferroelektrik özelliğin ortadan kalktığı ve paraelektrik faza geçişi ifade ettiği için önemlidir.

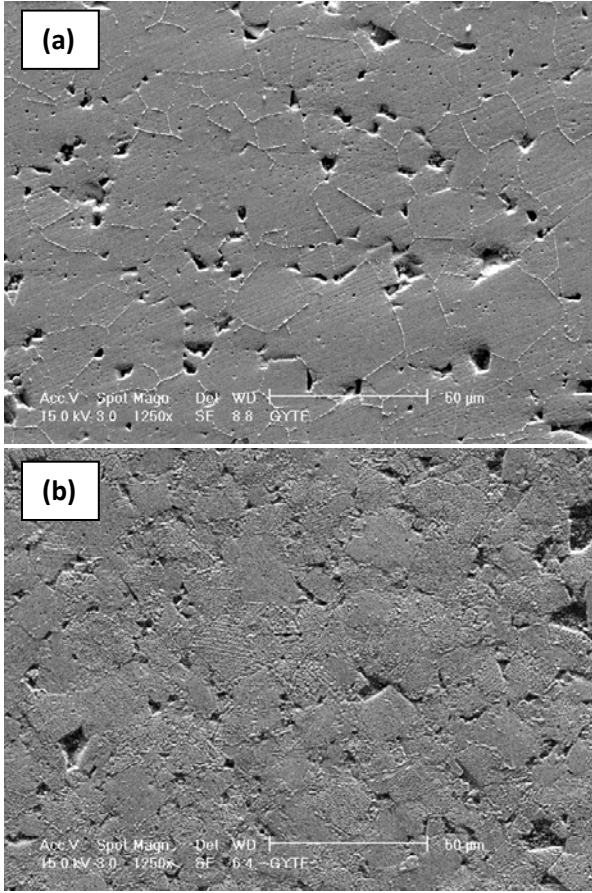


Şekil 2. (a) %1 mol CuO ilaveli ve (b) %7 Li katkılı KNN örneklerin dielektrik sabiti – sıcaklık eğrileri.

Curie sıcaklığı bu çalışmada saf KNN için 480°C civarında ölçülmüştür. Bakır oksit miktarı yapıda arttıkça T_c ve T_{ot} sıcaklıkları oda sıcaklığına doğru kayma göstermektedir. %7 Li katkılı örneklerin dielektrik sabiti-sıcaklık incelemeleri ise Şekil 2(b)'de verilmiştir. Bu grafikte açıkça görülmektedir ki, T_{ot} geçişi Li katkısı ile oda sıcaklığının altına ötelenmiştir ve bundan dolayı şekilde görülmemektedir. Ayrıca yine tek faz geçişi olan T_c Li katkısı ile 510°C 'ye kadar çıkmıştır. LiNbO_3 perovskite yapıda kristalleşen ve bilinen bir ferroelektrik malzemedir. Bu bileşiğin Curie sıcaklığı 1100°C 'nin üzerinde olduğu için KNN yapısında T_c sıcaklığını arttırmıştır.

Mikroyapısal özellikler ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 3'te

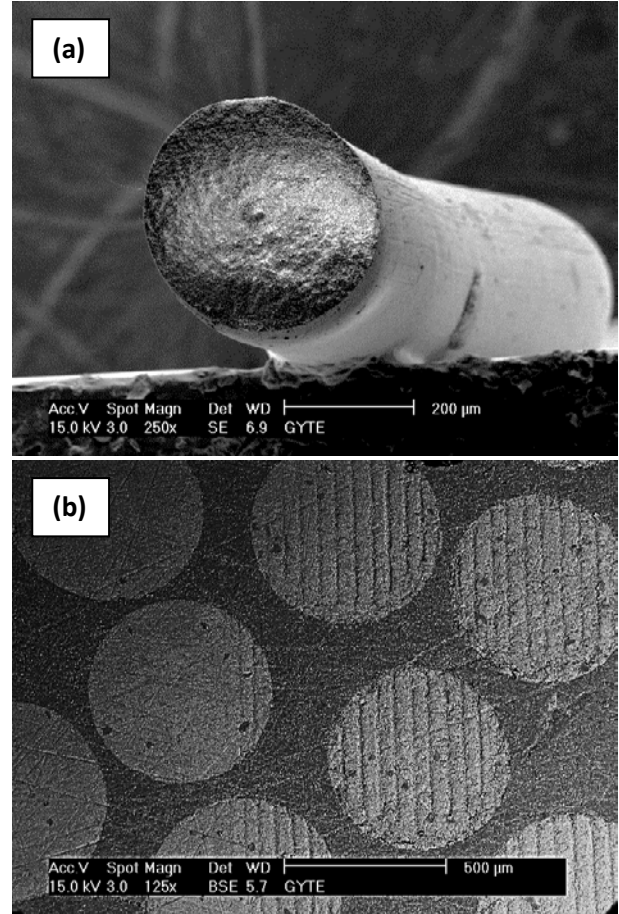
sırasıyla CuO ilaveli ve Li katkısı yapılmış KNN kütsel tabletlerin dağlanarak hazırlanmış yüzeylerinden alınmış SEM mikrografları görölmektedir. KNN için teorik yoğunluk 4,51 g/cm³'dir. Bu çalışmadaki katkısız olarak üretilen KNN tabletlerin yoğunlukları 4,03 g/cm³ olarak ölçölmüştür ve bu teorik yoğunluğun % 89,3'üdür. Yine Şekil 3'de SEM mikrografı verilen %1 mol CuO katkılı örneğin yoğunluğu ise 4,27 g/cm³ olarak ölçölmüştür. Bu değer ise teorik yoğunluğun %94,7'sine karşılık gelmektedir.



Şekil 3. (a) CuO ilaveli KNN ve (b) %7 Li katkılı KNN örneğlerin SEM mikrografları.

SEM incelemelerinden CuO ilavesi ile katkısız KNN'e göre tane boyutunun arttığı görölmüştür. Yüksek büyötmelerde yapılan SEM incelemelerinden CuO miktarına bağlı olarak tane sınırlarında sıvı faz gözlenmektedir (Şekil 3(a)). Ortalama tane boyutu % 1 mol CuO ilaveli örneğ için 3,75 µm olarak ölçölmüştür. Li katkısı ile (Şekil 3(b)) ile de yoğunluk artmıştır. Tüm bu sonuçlar fiber elde edilmesi için kullanılarak yoğunlaşma sağlanmış CuO ilaveli ve Li katkılı her iki kompozisyonda da yoğun fiberler

hazırlanmıştır. Şekil 4(a)'da hazırlanan fiberlerden CuO ilaveli KNN fiberin kesit ve boyunun göröldüğü SEM mikrografı verilmiştir. Burada fiber kesitinin istendiği gibi tam daire olduğu görölmektedir. Burada fiber çapı yaklaşık 250 µm'dir. Elde edilen fiberlerden daha sonra KNN fiberlerin polimer içine gömölmesi ile fiber/epoksi 1-3 kompozitler hazırlanmıştır. Şekil 4(b)'de ise bu fiberlerden hazırlanan piezokompozitin kesitinin SEM mikrografı verilmektedir.



Şekil 4. (a) CuO-KNN fiberin kesit ve (b) fiber/ polimer kompozit için SEM mikrografları.

2.2. Elektriksel Ölçümler

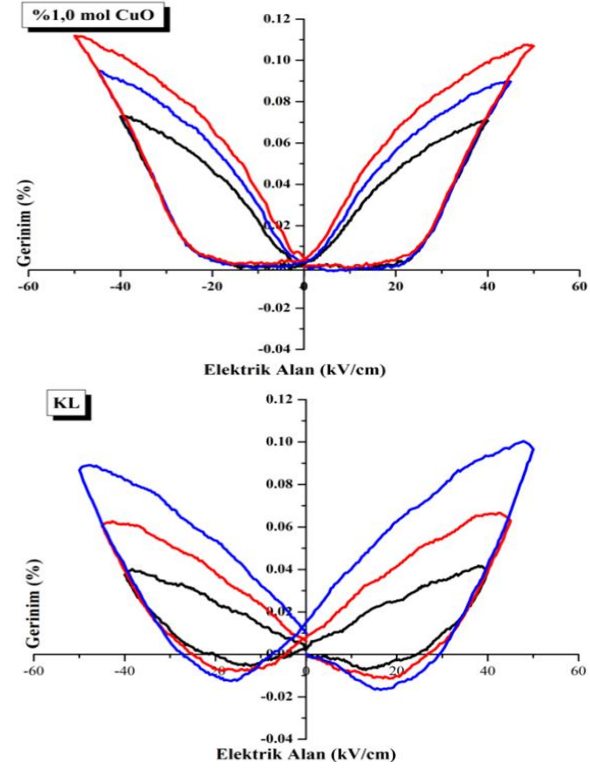
Oda sıcaklığında 100 kHz frekansında yapılan kapasitans ölçümlerinden sırasıyla katkısız KNN, CuO ilaveli KNN ve Li katkılı KNN örneğlerin dielektrik sabitleri 316, 335 ve 560 olarak hesaplanmıştır. Dielektrik kayıp (tan loss) ise bu örneğler için sırasıyla %8, %1 ve %4 olarak ölçölmüştür. Hacimce içinde %70 seramik CuO-KNN fiber bulunan kompozit için dielektrik sabiti 191 olarak hesaplanmış olup dielektrik kayıp % 2 olarak

ölçülmüştür. SEM mikrografları burada verilmemiş olan katkısız KNN fiberlerden hazırlanmış kompozitlerin mikroyapısı oldukça gözenekli olup yoğunlaşma sağlanamamıştır. Katkısız fiberlerden hazırlanan kompozitlerde fiberler yoğunlaşmamış yapıya sahip oldukları gibi dielektrik sabiti aynı frekansta yapılan ölçüm için 67'dir (Menşur Alkoy, 2010). Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan fiberlerin hacimce yüzde değerlerinin katkısı vardır. Kırılgan katkısız fiberlerle yüksek hacim miktarlarına ulaşılammıştır.

Hazırlanan kütleli örneklerin piezoelektrik sabitleri ölçümlerinden ise sırasıyla katkısız KNN, CuO ilaveli KNN ve Li katkılı KNN için d_{33} katsayısı 95, 82 ve 155 olarak ölçülmüştür. Daha sonra başka bir piezoelektrik özellik olan gerinim-elektrik alan özellikleri kütleli ve kompozit örnekler için detaylı olarak incelenmiştir. Tüm ölçümler kıyaslanabilirlik açısından 50 kV/cm elektrik alana kadar alınmıştır (Şekil 5 ve Şekil 6). Şekil 5'ten açıkça görüldüğü gibi CuO ilaveli ve Li katkılı KNN örneklerin gerinim-elektrik alan davranışları birbirinden çok farklıdır.

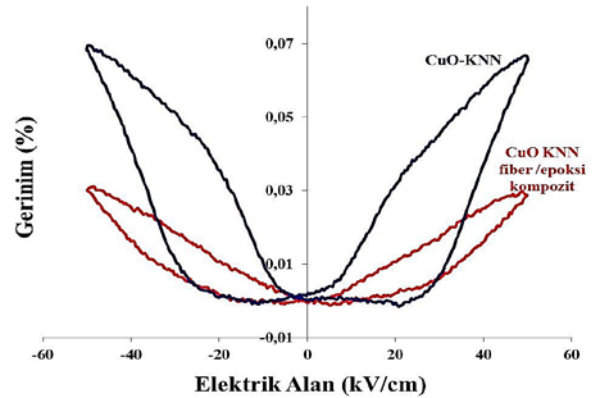
CuO ve Li katkıları mikroyapısal olarak yoğunluğa sebep olmuştur. Bu durum dielektrik özellikleri olumlu yönde etkilemiştir. d_{33} katsayısında da artma meydana gelmiştir. CuO yapıya sinterleme katkısı olarak ilave edilmiştir. Tane sınırlarında sıvı faz oluşturarak yapının daha yoğun olmasını sağlamıştır. Fakat aynı zamanda yapı içerisinde, 2+ değerlikli Cu atomları 5+ değerlikli Nb yerine girip oksijen boşlukları yaratarak bir kusur çifti oluştururlar (Menşur Alkoy ve Papila, 2010; (Menşur Alkoy et al., 2012). Bu kusur çiftleri elektrik alan altında örgü içerisinde bir süre sonra bir polarizasyon durumunda mihlanarak elektriksel özellikleri etkiler. Li ise yapıda Na ve K yerine girer ve bu alkali metaller değerlik açısından farklı olmadıkları için yapıda bir kusur meydana gelmez. Şekil 5'ten Li katkılı gerinim eğrisinin davranışının histerize sahip normal bir gerinim kelebek eğrisi olduğu görülmektedir. En yüksek değer saf KNN için % 0,04 iken Li katkılı örnek için % 0.10'dur. CuO ilaveli gerinim eğrisinin geleneksel kelebek eğrisi olmadığı, bakır oksitin yapıda meydana getirdiği kusur çiftlerinden dolayı bu örneğin elektrik alan

altında gerinim davranışının lineer olmayan elektrostriktif benzeri davranışa özgü bir eğri olduğu Şekil 5'ten görülmektedir.



Şekil 5. (a) CuO-KNN ve (b) Li katkılı KNN tabletlerin elektrik alan altında gerinim davranışları.

Şekil 6'da ise CuO ilaveli KNN için hem kütleli hem de kompozit örneklerin gerinim eğrileri verilmiştir. Aynı etki kompozit için de görülmekte olup 50 kV/cm elektrik alanda maksimum değer yaklaşık %0,028'dir.



Şekil 6. Kütleli CuO-KNN ve CuO-KNN fiber/epoksi kompozit örneklerin elektrik alan altında gerinim davranışları.

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, literatürde hakkında sınırlı sayıda

çalışma bulunan kurşunsuz piezoelektrik seramikler farklı uygulamalar için kütleli ve fiber formlarda üretilerek, seramiklerin elektriksel özellikleri yapısal özellikler göz önüne alınarak ayrıntıları ile raporlanmıştır. Katkısız KNN için en büyük problem olan yoğunlaşma probleminin alternatif yaklaşımlarla üstesinden gelinerek, yoğun KNN seramikler elde edilmiştir. Bu durum elektriksel özelliklerde yüksek değerlerin elde edilmesini sağlamıştır.

Teşekkür

Çalışmaya bilimsel katkılarından dolayı Dr. Sedat Alkoy'a ve Ayşe Berksoy Yavuz'a, çalışmaya finansal destek veren Türkiye Bilimler Akademisi'ne (TÜBA-DSAP) ve TÜBİTAK'a (Proje No: 109M038 ve 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.
- Heartling, G.H., 1999. Ferroelectric ceramic:history and technology. *Journal of American Ceramic Society* **82(4)**, 797-818.
- Hollenstein, E., Davis, E., Damjanaovic, D., Setter, N., 2005. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics, *Applied Physics Letters*, **87 (18)**, 182905.
- 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.
- Menşur Alkoy, E.M., Papila, M., 2010. Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics. *Ceramic International*, **35 (6)**, 1921-1927.
- Menşur Alkoy, E.M., Yavuz, A.B., 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)**, 1121-1128.
- Menşur Alkoy, E.M., Yavuz, A.B., Tekdaş, S., 2011. Electric field-induced strain behavior in Lithium- and Copper-added potassium sodium niobate piezoceramics and 1-3 piezocomposites *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **58 (9)**, 1804-1810.
- Menşur Alkoy E., 2010. Field-Induced Recoverable Strain

Behavior of CuO-Added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics and 1–3 Fiber/Epoxy Piezocomposites. *Journal of Applied Physics*, **108**, 094104.