

**KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK KNN
SERAMİKLERİNİN GEÇİRİMLİ
ELEKTRON MİKROSKOBU İLE
İNCELENMESİ**

Çiğdem ÖZSOY
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji
Eylül-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Çiğdem ÖZSOY' un "Kurşunsuz Piezoelektrik KNN Seramiklerinin Geçirimli Elektron Mikroskobu İle İncelenmesi" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 28 Temmuz 2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| | Adı-Soyadı | İmza |
|----------------------|--------------------------------------|-------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Prof. Dr. SERVET TURAN | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. ERMAN BENGÜ | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK KNN SERAMİKLERİNİN GEÇİRİMLİ
ELEKTRON MİKROSKOBU İLE İNCELENMESİ**

Çiğdem ÖZSOY
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Programı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN
İkinci Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI
2010, 75 sayfa

Kurşunsuz piezoelektrik seramikler, Avrupa Birliğinin ve daha pek çok ülkenin kurşun dâhil zararlı maddelere getirdiği kısıtlamalardan sonra, çok önemli bir araştırma alanı olmuştur. Sodyum potasyum niyobat ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ – KNN) rekabetçi özelliklerinden dolayı üzerine en çok çalışılan kurşunsuz piezoseramiklerden biridir. İyi piezoelektrik özelliklerine rağmen düşük sinterlenme eğilimi bu malzemelerin uygulamasını kısıtlamıştır. KNN'in sinterlenme iyileştirmenin en etkili yollarından bir tanesi ilaveli sinterlemedir. Çinko oksit (ZnO) ile katkılamanın yoğunlaşmayı iyileştirdiği bilinmesine rağmen bunu kristal yapıya girerek mi yoksa sıvı faz oluşturarak mı yaptığı net değildir. Bunu anlamak için derin mikroyapısal analizler gerekmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) bunu analiz etmekte yetersiz kalır. Bu yüzden Zn ile katkılanmış KNN'in, tane sınırı fazlarının ve atomik yapısının analizi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tekniğiyle yapılırken SEM yardımcı bir teknik olarak kullanılmıştır. Model deney olarak difüzyon çifti çalışması yapılmış, ayrıca SPS yöntemi ile hazırlanan numunelerden yapılan TEM analizleri, hızlı sinterleme imkanı sağladığı için ara reaksiyonların gelişimini anlamada yardımcı olmuştur. ZnO ilavesinin sıvı faz oluştuğunu görülmüş, KNN örgüsüne Zn atomlarının girdiği yönünde bulgular elde edilmiş fakat sistemin yapısı gereği bunun kesin olarak belirlenebilmesi için ek analizler yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: KNN, ZnO, TEM, Difüzyon çifti, SPS, SEM

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**INVESTIGATION OF LEAD FREE PIEZOELECTRIC KNN CERAMICS
VIA TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY**

Çiğdem ÖZSOY
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program
Nanotechnology Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
Cosupervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2010, 75 pages

Lead free piezoelectric ceramics became a very important field of research due to restriction of hazardous materials including lead by many other countries. Potassium sodium niobate ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - KNN) is one of the most intensively studied one due to its competitive properties. Despite its good piezoelectric properties, low sinterability of these ceramics limited their applications. Although it is known that ZnO addition improves densification it is not clear whether Zn induces a liquid phase sintering or enters into the crystal structure. To understand effect mechanism, deep microstructural analysis is necessary. Scanning electron microscopy (SEM) generally falls short therefore, analysis of the grain boundary phases and atomic structure of the KNN doped with ZnO, was carried out via transmission electron microscopy (TEM) while SEM was used as an auxiliary method. Diffusion couple study was carried out as a model experiment and TEM analyses made on the samples sintered by SPS helped understanding the development of intermediate steps due to its short sintering durations. Analysis showed the liquid phase formation at the grain boundaries and some of the findings suggest that Zn atoms enter in to the lattice of KNN but due to the (complex) nature of the system it is understood that additional studies have to be carried out in order to determine this conclusively.

Keywords: KNN, ZnO, TEM, Diffusion couple, SPS, SEM

TEŞEKKÜRLER

2007 yılı güz dönemi sonunda “Hocam ben gidiyorum” diye yanına gittiğimde “Daha dur bakalım” diyen, sonrasında binbir çeşit tez konusuyla yanına gittiğimde, sonunda beni TEM çalışmaya ikna eden ve şimdi iyi ki yapmış dediğim, güzel olduğu kadar işkencesi de bol olan Türkiye’nin en baba mikroskobunu kullanma fırsatını bana veren, yöntemini anlamasamda beni her zaman taktir ve kontrol ettiğine inandığım, hayatımın bundan sonraki kısmını şekillendirdiğine inandığım tez danışmanım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Servet TURAN’a,

Eğitim hayatım boyunca kendisinden çok sey öğrendiğim kimi zaman vakti olmadığı için kızsam da öğrencileri için elinden geleni yaptığını düşündüğüm, örnek aldığım, tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ender SUVACI’ya,

Uzuuuuuuuuuuuun süren TEM eğitimlerimiz süresince karşılıklı birbirimizin kahrını çektiğimiz, bize TEM’ i öğreten hocamız Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL’ a,

Gece gündüz birlikte o klimalı, karanlık odada, acaba denesek bişey olur mu diye korku içerisinde geçen saatleri, acaba bu kablo mu, Dieter ne demek istedi, iyi de alinment nasıl yapılır, yeşil ışık yanınca gibi pek çoğu dışarıdan bakan biri için anlamsız olan bu cümlelerin anlamını, yüksek lisansı boyunca bir TEM’ci olmanın ne anlama geleceğini en iyi anlayacak yol arkadaşlarım, namıdiyar PeÇeTe’nin P(ınar)’si ve T(uğçe)’sine

TEM numunelerinin hazırlanması sırasında iyon dilimleme aşamasını yapan arkadaşım, uzman Sinem KAYHAN’a

Çalışmaktan bunalıp da kafayı dinlemeye gittiğimizde, özellikle son bir yılımızda, katinde geçen vaktimizi anlamlı kılan langirt masasına, asıl masadan önce, onlar olmasaydı o masa bir hiç olurdu; SCPG ve EMG üyelerine

Bu çalışma o olmasaydı bitmezdi dediğim, onunla hiç ilgisi olmadığı halde sırf bana yardım etmek için bu çalışmada kullanılan numunelerin üretilmesinde görev alan ve kim zaman gözlerim yaşlı, kimi zaman sinirli “Off Karo Ya!” diye her yanına gittiğimde beni sakinleştiren, yüzüme tebessümü yerleştirerek beni yanından postalayan biricik Karacuçum Kahraman KESKİNBORA’ya,

Yine o olmasaydı bu tez bitmezdi dediğim, özellikle yazım aşamasında bitmek tükenmek bilmeyen “Hadi kızım”ları, gözüm yaşlı her eve geldiğimde “Sabret annecim”leri ile kahrımı çeken bir tanecik anneme, sabahın 3’ü 4’ü demeden sıcak yatağından kalkıp beni defalarca almaya gelen ve bir defa olsun “Off kızım” dememiş canım babama, eşek kadar olduğum ama hala para kazanamadığım için onun hakkını yediğim ama bir defa olsun beni kıskanmamış biricik kardeşime, son yılımda annem babam burada olmadığı için, o yaşlı haliyle bana bakan babaanneme, yaptıkları ile ayrı ayrı hepsini sayamasam da bana her zaman güvenen, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme yürek dolusu teşekkürlerimi borç bilirim.

Çiğdem ÖZSOY

Eylül–2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|-------------------------|-----|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜRLER | iii |
| İÇİNDEKİLER | v |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |

| | |
|-----------------|----------|
| 1. GİRİŞ | 1 |
|-----------------|----------|

| | |
|---|----------|
| 2. KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SODYUM POTASYUM NİYABAT SİSTEMİNDE ZNO ETKİSİ MİKROYAPI GELİŞİMİN ANLAŞILMASI | 3 |
|---|----------|

| | |
|---|----|
| 2.1 Piezoelektrik Özellik | 3 |
| 2.2 Potasyum Sodyum Niyobat (KNN)..... | 5 |
| 2.3 KNN Yoğunluğunu Attırmaya Yönelik Çalışmalar | 6 |
| 2.3.1 Basınçlı ve akım destekli sinterleme | 6 |
| 2.3.2 İlaveli sinterleme | 9 |
| 2.4 Mikroyapı Gelişiminin İncelenmesi | 12 |
| 2.4.1 KNN üzerine yapılan elektron mikroskobu çalışmaları | 12 |
| 2.5 Amaç ve Önem | 14 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 15 |
|-------------------------------|-----------|

| | |
|--|----|
| 3.1 KNN Tozunun Sentezlenmesi | 15 |
| 3.2 Sentezlenen KNN Tozunun Kompozisyonunun XRF ve SEM EDX ile Belirlenmesi..... | 16 |
| 3.3 Sinterleme..... | 16 |
| 3.3.1 Molce %2 ZnO ve katkısız KNN numunesi hazırlanması | 16 |
| 3.3.2 Molce %2 ZnO katkılı KNN'den SPS ile numune hazırlanması | 17 |
| 3.3.3 ZnO ve KNN difüzyon çiftlerinin hazırlanması ve analizi | 18 |
| 3.4 Molce %2 ZnO Katkılı KNN SPS Sisteminin Isıl İşlem..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5 TEM Numune Hazırlama | 19 |
| 3.6 Molce %2 ZnO Katkılı KNN' in TEM Analizi..... | 21 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 22 |
| 4.1 Molce %2 ZnO, Hacimce %2 Plaka Katkılı KNN' in TEM Analizler | 22 |
| 4.2 KNN Tozu Sentezi Sonrası EDX ve XRF Analizleri..... | 25 |
| 4.3 Molce %2 ZnO Katkılı ve Katkısız KNN SEM Analizleri | 25 |
| 4.4 SPS ile Sinterlenmiş Molce %2 ZnO Katkılı KNN Sisteminin TEM Analizleri | 27 |
| 4.5 Difüzyon Çifti Analizleri..... | 29 |
| 4.5.1 Önceden sinterlenmiş ZnO ve KNN peletler ile oluşturulan difüzyon çifti analizleri | 29 |
| 4.5.2 Pt işaretleyici kullanılan difüzyon çifti analizleri | 30 |
| 4.5.3 İşaretleyicisiz difüzyon çifti analizleri | 40 |
| 4.6 Molce %2 ZnO Katkılı SPS Sonrası 950°C'de 5 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri | 47 |
| 4.6.1 STEM-EDX analizleri..... | 47 |
| 4.6.2 EELS analizleri | 50 |
| 4.7 Molce %2 ZnO katkıli SPS sonrası 950°C'de 20 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri | 55 |
| 4.7.1 STEM-EDX analizleri..... | 56 |
| 4.7.2 EFTEM analizleri..... | 56 |
| 4.7.3 EELS analizler..... | 58 |
| 4.8 Molce %2 ZnO Katkılı SPS Sonrası 1050°C'de 5 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri | 62 |
| 4.9 Analitik TEM Analizlerini İyileştirmeye Yönelik Yapılan Altın Kaplama Çalışmaları | 65 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 69 |
| 6. KAYNAKÇA | 71 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| 2.1 KNbO ₃ - NaNbO ₃ faz diyagramı | 6 |
| 2.2 SPS sinterleme aşamaları | 8 |
| 2.3 Spark plazma sinterlemesi ile üretilen KNN sisteminin tavlama sonucundaki mikroyapı değişimi a) ısıt işlem öncesi b) ısıt işlem sonrası | 9 |
| 2.4 Perovskit kristal yapısı | 10 |
| 2.5 CuO ilaveli KNN (sıvı faz) | 11 |
| 2.6 % 1 mollük ilavelerin yoğunlaşmaya etkisi | 12 |
| 3.1 KNN toz sentezi prosedürü | 15 |
| 3.2 Molce % 2 ZnO katkılı KNN üretim prosedürü | 17 |
| 3.3 SPS için molce % 2 ZnO katkılı KNN üretim prosedürü | 28 |
| 3.4 TEM numune hazırlama prosedürü..... | 20 |
| 4.1 2zn-2pl sistemi STEM karanlık alan görüntüsü..... | 22 |
| 4.2 (a) bölgesinden (KNN tanesinden) alınan EDX spectrum (b) bölgesinden (ikinci fazdan) alınan EDX spectrum..... | 23 |
| 4.2 (a) bölgesinden (KNN tanesinden) alınan EDX spectrum (b) bölgesinden (ikinci fazdan) alınan EDX spectrum (devamı) | 24 |
| 4.3 0zn-0pl SEM ikincil elektron görüntüsü (a) 1000 (b) 10000 büyütme..... | 26 |
| 4.4 2zn-0pl SEM ikincil elektron görüntüsü (a) 1000 (b) 10000 büyütme..... | 26 |
| 4.5 2zn-0pl numunesinden alınan STEM aydınlık alan görüntüsü | 27 |
| 4.6 2zn-0pl sps numunesinden alınan STEM EDX spektrumu | 28 |
| 4.7 Şekil 4.6'da gösterilen spektrumu alırken numunenin hareketini gösteren STEM karanlık alan görüntüsü | 29 |
| 4.8 Pt işaretleyicili difüzyon çifti SEM geri yansıyan elektron görüntüsü | 30 |
| 4.9 ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM EDX çizgi analizi | 31 |
| 4.10 ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM EDX (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn, (f) Pt elementel haritalama..... | 32 |
| 4.10 ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM EDX (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn, (f) Pt elementel haritalama (devamı) | 33 |
| 4.11 Pt'li difüzyon çiftinden alınan EVO 50 EP Bruker EDX çözümlenmiş spektrum sonuçları | 34 |

| | |
|---|----|
| 4.12 ZnO-KNN difüzyon çiftinde 100 büyütmede EDX-WDX nokta analizlerinin alındığı bölgeler | 35 |
| 4.13 ZnO-KNN difüzyon çiftinde 100 büyütme EDX-WDX nokta analizinde elementlerin miktarsal dağılımı..... | 35 |
| 4.14 ZnO-KNN difüzyon çiftin analiz alınan bölgeler ve elementel dağılım | 36 |
| 4.15 Pt işaretleyicili difüzyon çiftinden birleşik EDX - WDX spektrumları..... | 37 |
| 4.15 Pt işaretleyicili difüzyon çiftinden birleşik EDX - WDX spektrumları..... | 38 |
| 4.16 EDX spektrumu Zn Ka bölgesi..... | 39 |
| 4.17 ZnO'lu ve ZnO'suz sinterlenen KNN numunesinin farkını gösteren geri yansıyan elektron görüntüsü | 40 |
| 4.18 ZnO-KNN Pt işaretleyicili difüzyon çiftinin şematik özeti | 40 |
| 4.19 İşaretleyicisiz difüzyon çiftinin elementel haritaları (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn | 41 |
| 4.19 İşaretleyicisiz difüzyon çiftinin elementel haritaları (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn (devamı) | 42 |
| 4.20 Pt'siz difüzyon çiftinden alınan çözümlenmiş EDX spektrumları..... | 43 |
| 4.20 Pt'siz difüzyon çiftinden alınan çözümlenmiş EDX spektrumları (devamı) . | 44 |
| 4.21 İşaretleyicisiz difüzyon çiftinden birleşik EDX - WDX spektrumları..... | 45 |
| 4.21 İşaretleyicisiz difüzyon çiftinden birleşik EDX - WDX spektrumları (devamı) | 46 |
| 4.22 5 sa 950°C'de ısıl işlem görmüş numunedeki çökeltinin STEM DF görüntüsü..... | 47 |
| 4.23 Çökeltiden alınmış STEM EDX spektrumu..... | 49 |
| 4.24 STEM EDX çizgi analiz..... | 50 |
| 4.25 KNN tanesinden alınan düşük enerjideki EEL Spektrumu (a) Nb-M kenarı, (b) K-L kenarı, (c) O-K kenarı..... | 51 |
| 4.26 ZLP miktarsal analiz kesit alan | 52 |
| 4.27 Arka plan giderildikten sonraki (a) C ve K, (b) Nb, (c) Nb için X kesitler ... | 53 |
| 4.28 900eV'den itibaren EELS Spektrumu 0,5 eV/kanal (a) 15s (b) 20s bekleme süresi..... | 54 |
| 4.29 Zn'den ve NaCl'den alınan (a) Zn _L ve Na _K referans EEL spektrumları..... | 55 |
| 4.30 STEM 20 noktadan alınan çizgi analizi | 56 |

| | |
|---|----|
| 4.31 EFTEM haritaları:(a) Nb-L kenarı, (b) K-L kenarı, (c) Na-K kenarı ve (d) Zn-L kenarı..... | 57 |
| 4.32 Farklı GIF kamera mesafesinde 900 eV'den başlayarak alınan EELSpektrumları: (a) 1.2 cm, (b) 1.5 cm ve (c) 15 cm | 59 |
| 4.33. Farklı GIF kamera mesafesinde 2200 eV'den başlayarak alınan EELSpektrumları: (a) 1 cm, (b) 8 cm ve (c) 12 cm | 60 |
| 4.34 t/MFP oranının 1.49 olduğu bölgeden (a) 200 eV başlangıç (b) 800 eV başlangıç seçilerek alınan EEL Spektrumları | 61 |
| 4.35 %2 ZnO katkılı SPS sonrası 1050°C'de 5 saat ısıtılma işlemi görmüş numunesinden alınan STEM aydınlık alan görüntüsü | 62 |
| 4.36 1 numara ile gösterilen çökeltinin 500 Kx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü | 63 |
| 4.37 2 numara ile gösterilen çökeltinin 2 Mx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü..... | 63 |
| 4.38 3 numara ile gösterilen çökeltinin (a) 300 Kx (b) 2Mx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü | 64 |
| 4.39 Çökeltilerden alınan EDX spektrumları ve yerleri..... | 64 |
| 4.40 3 numaralı bölgedeki çökeltinin STEM EDX analizlerinin yapıldığı bölgeler ve elementlerin miktarsal dağılımları | 65 |
| 4.41 Au kaplanmış numuneden alınan STEM aydınlık alan görüntüsü..... | 66 |
| 4.42 Au kaplanmış numuneden alınmış ZLP sıfır enerji kaybı spektrumu..... | 66 |
| 4.43 Au kaplandıktan sonra alınan (a) 200 eV ve (b) 900 eV'de alınan EEL Spektrumları ve plazmon kırımını giderilmiş spektrumları | 67 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 2.1 A tipi katkılar ve yoğunluk değerleri | 11 |
| 3.1 Isıl işlem görmüş numunelerin kodlandırılması..... | 19 |
| 4.1 (a) ve (b) bölgelerindeki elementel dağılımı | 24 |
| 4.2 KNN tozundan alınan SEM EDX sonuçları | 25 |
| 4.3 KNN tozundan alınan XRF sonuçları | 25 |

1. GİRİŞ

Günümüzde piezoelektrik malzemeler fonksiyonel malzemeler içerisinde büyük bir pazara sahiptir. Öyle ki 2012 yılında sadece piezoelektrik malzemelere ait bütçenin yaklaşık 1.9 milyar dolar olması beklenmektedir. Bu kadar büyük potansiyeli olan bu malzemelerin, son 50 yılda en çok kullanılanı ve en iyi özellik göstereni ise kurşun içerikli olanlardır. Özellikle kurşunun çevreye ve insan sağlığına zararlı etkisinin etkin bir şekilde anlaşılmasından sonra kullanımının kısıtlanması ile ilgili olarak yaptırımlar söz konusu olmuş ve bu da alternatif sistemler üzerindeki çalışmaları arttırmıştır. Fakat, henüz piezoelektrik sistemlerde kurşunlu sistemlere alternatif bulunmamıştır. Alternatif çalışmalar arasında perovskit yapısındaki soydum potasyum niyobat (KNN) en dikkat çeken sistemler arasındadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışma gerektiren uygulamalarda, yüksek Curie sıcaklığı ile uygun bir alternatif sistemdir. Tek kristal üretildiğinde yüksek piezoelektrik özellik gösterirken, yüksek yoğunlukta üretilmesi kübik yapısı ve uçucu bileşenleri yüzünden oldukça zorlu bir sistemdir. Yüksek yoğunlukta üretilmesine yönelik sıcak pres, spark plazma sinterlemesi (SPS), ilaveli sinterleme gibi pek çok yöntem çalışılmıştır. Bu yöntemler içerisinde basınçlı sinterleme yöntemleri ile oldukça yüksek yoğunluklara çıkılabilirken, ilaveli sinterlemenin, ise özellikle bazı sistemlerde yoğunluğu arttırmanın yanı sıra kristal yapı içerisine girerek piezoelektrik özellikleri etkiledikleri görülmüştür. Bu ilaveler arasında en verimli olanlarından bir tanesi Çinko Oksit (ZnO)'dir. ZnO ilavesinin özellikleri iyileştirdiği ve yoğunluğu arttırdığı bilinsede bunu nasıl yaptığı konusunda bir çalışma literatürde (bilgimiz dahilinde) mevcut değildir. Bu çalışmada, ZnO ilavesinin KNN sistemi üzerindeki etkisi, sinterleme sürecinin nasıl gerçekleştiğini anlamak amacı ile ZnO ilaveli KNN sisteminde, mikroyapı gelişiminin elektron mikroskopları ile takip edilmesi amaçlanmıştır. Bu konuda büyük bir bilgi birikiminin gelişmesini sağlayacak ve literatürde KNN sisteminde detaylı bir mikro yapı çalışması şimdiye kadar yapılmadığı için bundan sonraki KNN çalışmalarına yol gösterici olacaktır. Bu amaç ile öncelikli olarak katkılı ve katkısız KNN sistemleri incelenmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda difüzyon çiftleri hazırlanmıştır.

Difüzyon çiftleri iki farklı malzemenin birbirleri içerisindeki difüzyon davranışını anlamda önemli sistemlerdir. Bu çalışmanın yapılma amacı ise sinterleme sırasında ZnO ve KNN sistemlerinin nasıl davrandıklarına yardımcı olmasıdır. Bu sayede hangi sistemin daha hızlı difüze olduğu ve konsatrasyona bağlı etkileşimin nasıl gerçekleştiği anlaşılmaya çalışılmıştır. Bu difüzyon çifti çalışması ile birlikte TEM çalışmalarında, atomca % 2 oranında ZnO içeren KNN geleneksel sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenmeye çalışılmış fakat TEM numunesi hazırlanacak kadar yoğun ve sağlam üretilenmemiştir.

Hem yoğunluğu arttırmak hem de hızlı gerçekleşen proses imkanı veren SPS kullanılmış ve bu yöntemle yoğunluk artışı beklendiği gibi sağlanmıştır. Ayrıca basınç ve akım yardımı ile hızlı gerçekleşen proseste sinterleme sürecinde gerçekleşen değişimleri anlamak amaçlanmıştır. Sonrasında numuneler ısıtılma tutularak süreç gelişiminin dengeye nasıl geldiği incelenmiştir.

ZnO içeren KNN sisteminde özellikle Na ve Zn'nun karakteristik kenarlarının birbirlerine çok yakın olması nedeniyle sonuçlar hakkında miktarsal kesin bir değer söylemek mümkün değildir. Ayrıca dielektrik bir malzeme olan KNN sistemi, pek çok sorunun cevabını verecek olan EELS (elektron enerji kaybı spektroskopisi) içinde uygun değildir. Bu bağlamda da yapılan çalışmalar problemleri bir sistem olan KNN için ilk olacaktır.

2. KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SODYUM POTASYUM NİYABAT

2.1. Piezoelektrik Özellik

Merkezi simetriye sahip olmayan kristaller, mekanik strese maruz kaldıklarında, potansiyel fark veya akım oluşturarak verdikleri tepkiye piezoelektrik etki adı verilir. Başka bir tanım ile piezoelektrik etki katı malzemelerde mekanik stres ile elektrik alan arasındaki ilişkidir. Dolayısı ile tersinir bir etkidir. Elektrik alan, kristalde mekanik deformasyon oluşmasına sebep olur ve bu etkide ters piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Kelime Latince sıkıştırmak, ezmek, bastırmak anlamına gelen piezo veya piezein kelimesinden türemiştir. İlk olarak 1880 yılında Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından kuartz, kaya tuzu, topaz gibi doğal minerallerde rapor edilmiştir. Fakat yaptıkları çalışmalar daha çok sıcaklık farkına bağlı olarak oluşan mekanik deformasyon yani pyroelektrikliği açıklamaya yöneliktir. Ters piezoelektrik etki 1881 yılında Gabriel Lippmann tarafından termodinamik temellerden yola çıkarak matematiksel olarak ortaya konmuş ve bunun üzerine Curie kardeşler direk piezoelektrik etkinin varlığını doğrulamışlardır. Bulunmasından sadece iki yıl sonra Avrupa Bilim Komitesinin yaptığı çalışmalar sonucunda, piezoelektrik etkinin merkezi simetriye sahip olmayan kristallerde elektriksel, mekanik ve termal değişkenlere bağlı olarak oluştuğu bulunmuştur. 25 yıl süren çalışmalar, 32 kristal sınıfının 20'sinde piezoelektrik etkinin oluştuğunu 18 olası piezoelektrik sabitin tanımlanması üzerine olmuştur. Nihayet 1910 yılında tensor analizi kullanarak 20 kristal sınıfının piezoelektrik sabitlerini tanımlayan Woldemar Voigt'in "Lerbuch der Kristallphysik" adlı kitabı yayınlanmıştır. 1940'lı yıllara yani ikinci dünya savaşı başlayana kadar, doğal kristaller pek çok uygulama alanında kullanılmıştır, öyleki ki 1917 yılında ultrasonik denizaltı sonarları bunun en iyi örneklerindedir. İkinci dünya savaşı sırasında ise Amerika, Japonya, Sovyetler Birliğinde pek çok grup kapasitör özellikleri geliştirmeye yönelik olarak yüksek dielektrik sabitine sahip, yüksek ferroelektrik malzemeler üretmeye yönelik çalışmışlardır. Ferroelektriklerin özel bir çeşidi olan piezoelektriklerde buna bağlı olarak gelişmiştir. Bu dönemde geliştirilen ve son 50 yıla damgasını

vuran insan yapımı piezoelektrik malzeme ise Kurşun Zirkon Titanat (PZT) olmuştur [1].

Piezoelektriklik mekanik stres ile elektriksel polarizasyon ya da uygulanan elektrik alan altında meydana gelen deformasyon arasındaki lineer bağlantıyı tanımlar.

Kısaca, direk etki;

$$P_j = d_{jkl} * \sigma_{kl} \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

Ters piezoelektrik etki ise;

$$x_i = d_{ijk} * \epsilon_{jk} \quad \text{Eşitlik 2.2'dir.}$$

32 kristal sınıfının, 21 tanesi merkezi simetriye sahip değildir ve bunların 20 tanesi (1, 2, m, 222, mm2, 4, 4, 422, 4 mm, 42m, 3, 32, 3m, 6, 6, 622, 6mm, 62m, 23, 43m) direk piezoelektrik etki gösterir. Başka bir deyişle mekanik bir kuvvet uygulandığında kristalde elektrik potansiyel oluşurlar.

$$P_j = d_{jkl} * \sigma_{kl} \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

Formüldeki piezoelektrik sabiti (d_{jkl}) birim uygulanan kuvvet sonucunda kristalde meydana gelecek net polarizasyon olarak tanımlanabilir. Farklı kristal sistemlerinde bu etkinin nasıl gerçekleşeceğini belirlemek amacı ile uygulanacak olan dönüşüm sonucunda; piezoelektrik etki

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad \text{Eşitlik 2.3}$$

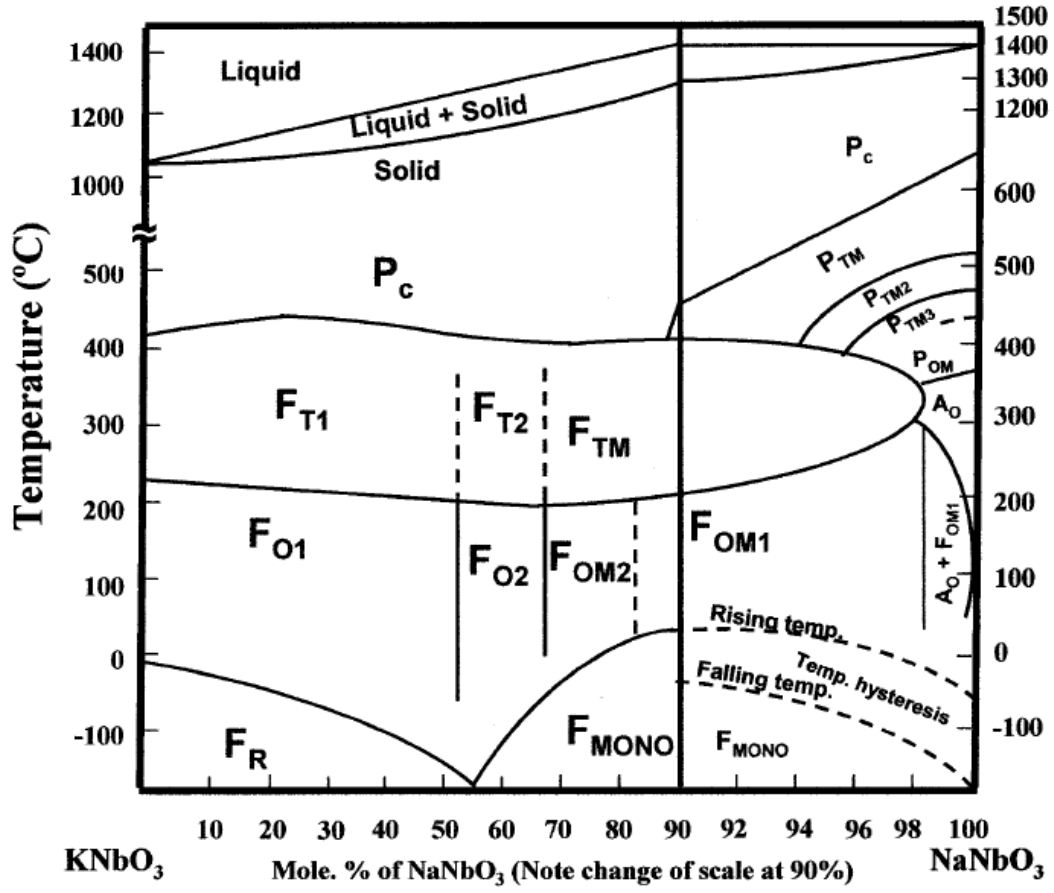
şeklini alır. Bu dönüşüm sayesinde kristalin simetri operasyonu uygulandığında, kristalin birim kuvvet altında göstereceği polarizasyon (yer değiştirme) yöne bağlı olarak piezoelektrik sabiti belirlenebilecektir [2].

Yukarıdaki eşitlik malzemelere uygulandığında en yüksek piezoelektrik sabitine sahip olan sistemler kurşun içerikli olanlardır. Piezoelektrik sistemlerin tarihçesine devam edilecek olunur ise günümüz çalışmaları iki kolda yürütülmektedir. Birincisi kurşunlu sistemleri iyileştirmeye yönelik, diğeri ise kurşunlu sistemlere alternatif bulmaya yönelik çalışmalardır.

2.2. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN)

PZT ya da kurşun içerikli piezoelektrik malzemeler gösterdiği üstün özelliklere rağmen içeriğindeki kurşunun çevreye ve insan sağlığına olan zararından dolayı kullanımını dünya genelinde kısıtlanmakta hatta kaldırılmaya çalışılmaktadır [3-5]. 2011 yılına kadar pek çok uygulama alanında kaldırılması düşünülen kurşun içerikli malzemeler için alternatif sistemler gerekmektedir. Bu sistemlerin arasında en ilgi çeken malzeme potasyum sodyum niyobattır (KNN). KNN, antiferroelektrik NaNbO_3 ile ferroelektrik KNbO_3 'ün katı çözeltilisidir. $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ ilk olarak 1959 yılında rapor edilmiştir [6,7]. Molce % 52.5, 67.5 ve 82.5 NaNbO_3 içeriğinde, en az iki farklı polimorfun bulunduğu ve piezoelektrik özelliklerin yüksek olduğu morfofotrofik faz sınırına sahip olduğu belirlenmiştir [6,8]. Bu kompozisyonlar arasında en iyi piezoelektrik özellikler yaklaşık % 50 NaNbO_3 içeren sistemde elde edilmiştir (Şekil 2.1).

KNN yüksek buharlaşma eğilimine sahip bileşenleri ve kübik morfolojisi nedeniyle doğru kompozisyon ve yüksek yoğunlukta üretilmesi zor bir sistemdir. Dolayısı ile yoğunluğu, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme rejimi etkiler. Doğru kompozisyonda üretim, fazla miktarda ham madde eklenmesi ile sağlanırken yüksek yoğunlukta sinterlenebilmesi daha problemlidir. Bu yüzden KNN'in yüksek yoğunlukta üretilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır. Bunların arasında en önemlileri sıcak pres, spark plazma sinterleme (SPS) ve ilaveli sinterleme gibi yöntemlerdir.



Şekil 2.1 KNbO₃ - NaNbO₃ faz diyagramı

2.3. KNN Sisteminin Yoğunluğunu Arttırmaya Yönelik Çalışmalar

Önceden de belirtildiği gibi KNN, katı hal sinterlemesi ile sinterlenmesi zor bir sistemdir. Yoğunluk, i) itici gücü arttırmaya yönelik tane boyutunun düşürülmesi, ii) basınçlı ve akım destekli sinterleme, iii) sıvı faz ilavesi ve iv) bazı sinterleme ilaveleri ile hata oluşturarak arttırılabilir [9].

2.3.1. Basınçlı ve akım destekli sinterleme

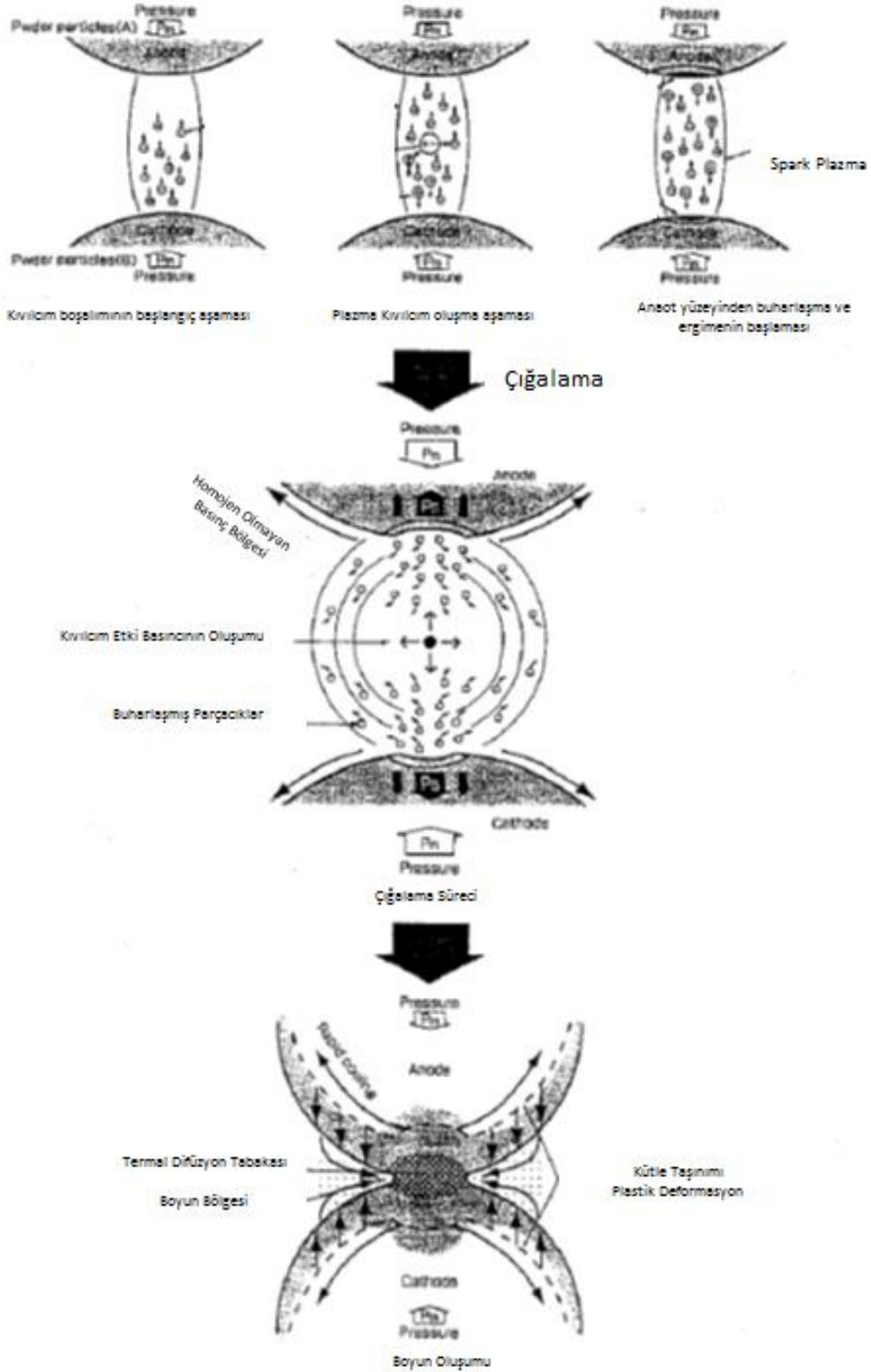
Basınç sinterlemede yoğunluğu arttıran önemli bir itici güçtür [10]. Sıcak pres ve SPS yüksek basınçlarda sinterleme imkanı sağlamaları ile sık kullanılan yöntemlerdir. Bu çalışmada SPS kullanıldığından, sıcak pres üzerinde fazla durulmayacaktır.

Tozların pyroplastik (ısı ile plastikleşen) özellik gösterebilmesi için sıcaklığa ihtiyaçları vardır. Bu sebepten sıcak pres ile KNbO_3 ve NaNbO_3 'ın karışımından oluşan tozlar yaklaşık % 99 yoğunlaştırılabilmektedir [11].

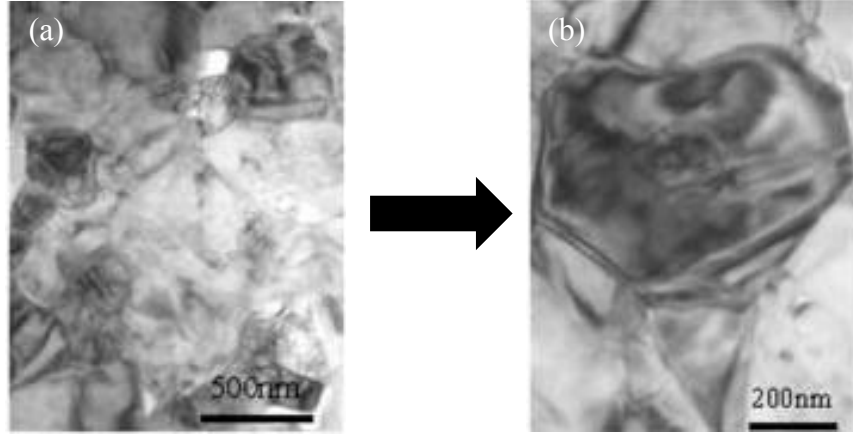
Yüksek yoğunluklara çıkılabilen ve ayrıca oldukça hızlı bir proses sağlayan diğer bir basınçlı yöntem ise spark plazma sinterlemesidir. Spark plazma sinterlemesi aynı zamanda, akım destekli sinterleme tekniği (FEST), pals elektrik akım sinterlemesi (PECS) olarak da bilinir. Basınç, yüksek sıcaklık ve plazmanın olduğu yeni bir tekniktir. 1930'lu yılların sonlarına doğru sinterleme sırasında elektrik alan kullanılması ile ilgili çalışmalar başlamış, 60'larda pals akımlı sinterleme çalışmaları Japonya'da devam etmiştir. 70'lerde literatüre SPS ile ilgili ilk çalışmalar sunulmaya başlamıştır. Grafit kalıp içerisinde bulunan malzeme üzerinden çok yüksek akım geçirilip aynı zamanda yüksek basınçların uygulandığı yöntemdir. Öncelikle iletken malzemeler düşünülerek hazırlanmış, teknik iletken malzemeler sinterlenirken, sinterlenen malzemenin plazma fazına geçmesi ya da benzer şekilde ışıması nedeniyle spark plazma adını almıştır. Hızlı ve düşük sıcaklıklarda sinterlemenin gerçekleşmesini sağlar. Bunun dışında uygulanan akımı özellikle iyonik sistemlerde difüzyonu etkilemesi ile SPS'i normal sinterleme yöntemlerinden ayırır. Ayrıca sinterleme sırasında plazma oluşumu yüksek sıcaklıkta ve basınçta tam karşılığı olmasa da çığalama olarak Türkçe'ye çevrilen "sputtering" gerçekleşir. Sonuç olarak normal sinterleme yöntemlerinden kinetik, termodinamik ve reaksiyonlar bakımından tamamen ayrılır. Tokita'nın yaptığı çalışmada, SPS süresince gerçekleşen aşamalar özetlenmiştir (Şekil 2.2) [12].

SPS'in KNN sinterlemesine etkisine bakacak olursak yoğunluğunun düşük olma sebeplerinden biri olan sistemden uçucu Potasyum (K)'un uzaklaşmasının azaltılması sağlanacağı gibi, SPS yönteminde uygulanan basınç ile yoğunluk artışı gerçekleşir. Bununla birlikte sinterleme sıcaklığının da 920°C lere kadar inmesi sağlanmıştır. Fakat sinterlemenin çok hızlı gerçekleşmesi, sistemin kararlı hale geçebilmesi için ısıl işlem gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Saf KNN için 4 saat 900°C 'de gerçekleşen ısıl işlem en iyi sonucu vermiş ve bunun sonunda 99 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır [13]. TEM analizinden de sinterlemenin çok hızlı gerçekleştiği ve kararlı mikroyapıya ulaşmak için sinterleme sırasında yeterli

zaman olmadığı ısıtma işlem sonrasında mikroyapı değişiminden ve tane büyümesinden anlaşılmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.2 SPS sinterleme aşamaları



Şekil 2.3 Spark plazma sinterlemesi ile üretilen KNN sisteminin tavlama sonucundaki mikroyapı değişimi a) ısıtım işlem öncesi b) ısıtım işlem sonrası

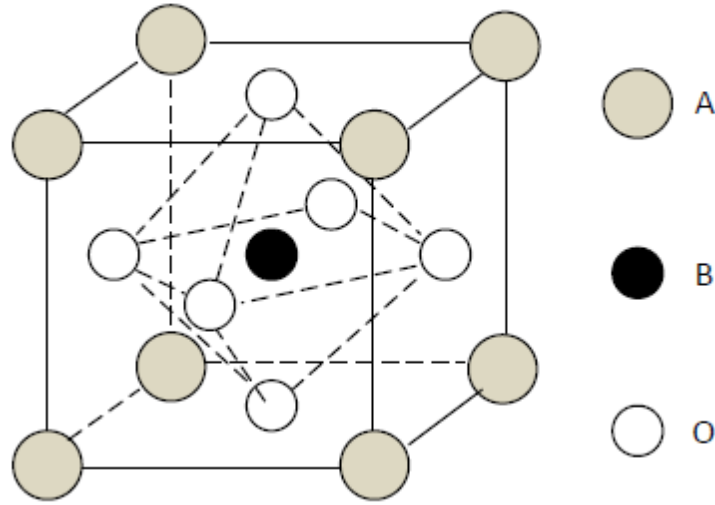
2.3.2. İlaveli sinterleme

Sinterlemede yoğunluğu arttıracak diğer yöntem ise sinterlemede difüzyonu arttıracak ilavelerin sisteme eklenmesidir. İlaveler sinterlemeyi, i) sıvı faz oluşturarak, ii) sistem içerisinde hata oluşturarak ya da iii) vizkoz akış sağlayarak etkiler. Vizkoz akış sinterlemesi sistemin hacimce % 30'undan fazlasının sıvı faz oluşturduğu ve bu sıvı fazın her şeyi süpürerek tane büyümesi ve yoğunlaşmayı sağladığı yöntemdir [10,14]. KNN sistemi için vizkoz akış sinterlemesi kullanılan bir yöntem değildir.

Sıvı faz sinterlemesinde ilaveler sinterlenecek sistem ile numunenin normal sinterleme sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta ötektik oluşturarak difüzyonun daha hızlı gerçekleştiği sıvı faz oluşmasını sağlar. İkinci bir yöntem ise sistem içerisinde hatalar oluşturarak hem konsantrasyon farkından hem de özellikle boşlukların oluşacağı hataların oluşması ile difüzyon hızının artması sağlanacaktır.

İlaveler hem KNN'nin sinterleme özelliklerini iyileştirirken, hem de piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olabilir. Bunun nasıl gerçekleşeceği, hangi mekanizmanın etkin olması ile ilişkilidir. Sıvı faz oluşumu yoğunluğu arttırarak özellikleri iyileştirirken, piezoelektrik özelliklere doğrudan katkı sağlamaz. Kristal kafes içerisine giren ilaveler sinterleme özelliklerini etkileyeceği gibi piezoelektrik özellikleri de birinci dereceden etkileyecektir.

Perovskit yapıda katkılama iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi kristalin ortasındaki küçük katyon (B) yerine ikincisi ise köşelerdeki büyük katyon yerine (A) olabilir (Şekil 2.4). B tipi katkılanmış sistemlerde küçük iyon yarıçapı nedeniyle katyonunun yüksek hareket kabiliyeti olması ve A tipi katkılanmış sistemlerde ise A katyonunun yer değiştirme reaksiyonu sonucunda difüzyon hızlanacak ve bu da sinterlemeyi arttıracaktır.



Şekil 2.4 Perovskit kristal yapısı

Kullandığımız ilavenin KNN kristal kafesi içerisine girip giremeyeceği;

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{Eşitlik 2.2}$$

Eşitlik 2.3' deki tolerans değeri olarak bilinen t değerinin 1'den küçük olmasına bağlıdır. Eşitlikteki R_A , R_B sinterleme ilavesi olarak koyduğunuz iyonların yarıçap değerleridir [6].

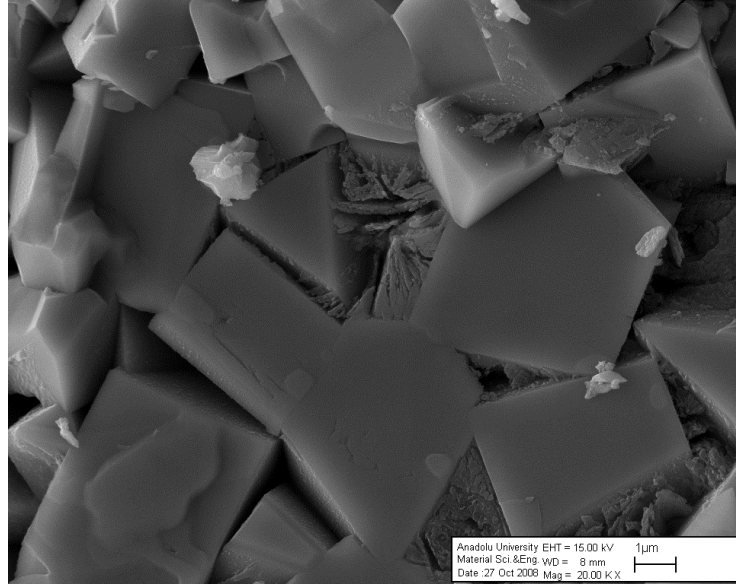
Katkı olarak sistem içerisine girip yoğunlaşmayı arttırmaya yönelik çalışmalar başarı ile sonuçlanmıştır. A tipi katyonlar ile yer değiştiren molce % 1 oranında Mg ile % 94,5 yoğunluğa ulaşılmış ve A tipi katkılama sonucu yoğunluk artışı sağlanabileceği ispatlanmıştır. Bunun üzerine farklı atomlar ile katkılar denetlenmiştir. % 4 Ba ilavesi de benzer yoğunlaşmayı attıracak yönde sonuç elde edilmiş fakat % 1,5' den fazla ilave edildiğinde ikinci fazın oluşmasına sebep olmuştur [15].

Çizelge 2.1 A tipi katkılar ve yoğunluk değerleri

| Katkı | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ulaşılan yoğunluk | 91.2 | 93.8 | 96.0 | 94.1 |

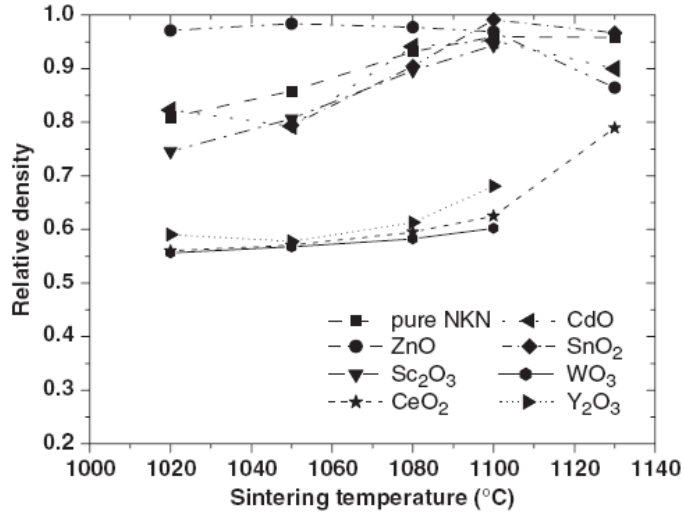
Bunun yanı sıra KNN sistemi ile KNN'nin sinterlenme sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta ötektik noktası olan bir ilave, sıvı faz oluşturarak, katı taneleri çözerek sıvı faz içerisinde difüzyonunu sağlayarak sinterlemeyi kolaylaştıracaktır.

En çok çalışılan ilavelerden bir tanesi de bakır oksittir. Sıvı faz oluşturan bu ilave ayrıca sistem içerisine Cu⁺ B tipi ilave olarak girerek sinterleme davranışını değiştirir (Şekil 2.5) [16].



Şekil 2.5 CuO ilavesi ile sıvı faz sinterlemesi ile üretilen KNN [18]

Daha öncede de belirtildiği gibi KNN'in yoğunluğunu arttırmak için pek çok ilave kullanılmıştır. Ancak ilavelerin arasında en verimli olanlarından bir tanesi ZnO olarak belirlenmiştir [9,17]. ZnO sağladığı yüksek yoğunluk ve piezoelektrik özellikleri iyi yönde etkilemesi nedeniyle önemli bir ilavedir (Şekil 2.6). Fakan etki mekanizması bilinmemektedir.



Şekil 2.6 % 1 mollük ilavelerin yoğunlaşmaya etkisi

2.4. Mikroyapı Gelişiminin İncelenmesi

İlavelerin KNN sinterlemesi üzerine etkisini anlamak için, mikroyapının gelişiminin takip etmek iyi bir yoldur. Bu anlamda taramalı elektron mikroskobu (SEM) pek çok noktaya ışık tutacak olmasına rağmen, belirli bir aşamadan sonra yetersiz olacaktır. ZnO'in KNN sinterlemesine etkisi mikro ve atomik boyutta nasıl gerçekleştiği, ilavelerin kristal yapı içerisine girerek mi yoksa sıvı faz oluşturarak mı ya da ikisine de mi sebep olduğu soruların cevabına en iyi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile ulaşılabilecektir. TEM yüksek çözünürlük imkanı ve farklı kimyasal analiz yöntemleri ile analiz imkanı sunar. Fakat pek çok farklı yöntemin birleşimi olması ve iyi sonuç alınabilmesi için analizler öncesi sıkı bir numune hazırlama aşaması gerektirmesi nedeni ile zor bir yöntemdir. Numune hazırlama aşamasından, analiz aşamasına, yapılan analizlerin yorumlanmasına kadar geniş bir bilgi birikimi ve deneyim gerektiren bir tekniktir.

2.4.1. KNN üzerine yapılan elektron mikroskobu çalışmaları

KNN ve geçirimli elektron mikroskobu hakkında bilgi edindikten sonra elektron mikroskopları ile KNN özelliklerini ve ayrıca yine elektron mikroskopları kullanılarak malzeme sinterleme davranışları anlamaya anlamaya yönelik yapılmış çalışmaları görelim.

İki farklı sistemin birbirleri içerisinde difüzyon özelliklerinin belirlenmesi amacı ile oldukça yaygın olarak yapılan çalışmalardan bir tanesi difüzyon çifti çalışmasıdır. Genellikle metal - metal sistemlerde iki farklı metalin birbiri karşısında difüzyon özelliklerinin anlaşılması için kullanılan bir yöntemdir. İki farklı sistemden oluşan peletler genellikle aralarına oldukça inert olan Pt konularak ısıtılabilir tutulur [19]. KNN'in sentezlenmesinin anlaşılması için KNN'in karbonatlı bileşenleri ile hazırlanan difüzyon çifti çalışması yapılmıştır [20]. Sinterleme ilavelerinin özelliklerini anlamaya yönelik KNN için bir çalışma yok iken fazla olmasa da çoklu sistemler için birkaç çalışma yapılmıştır [21-23]. KNN sisteminde yapılan çok fazla TEM çalışması yoktur yapılan çalışmaların hiçbiri analitik TEM çalışması değildir. 2005 yılında Darja Jenko ve arkadaşları elektron mikroskobu çalışması yapmış, yaptığı çalışmada KNN sisteminde (Na+K)/Nb oranında doğru belirlemeye yönelik SEM çalışması yapmış, ayrıca bu çalışmada TEM çalışması yaparak KNN sisteminin kubik yapısının etkisini gözlemlemişler ve bekleneneği gibi ferroelektrik domainlerin varlığını göstermişlerdir [24]. Yapılan diğer çalışmalar saf KNN sisteminde değil kullanılan ilavelerinin sisteme etkisini anlamaya yönelik olmuştur. CuO ilavesinin incelendiği 2008 yılında Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CuO'nun sıvı faz oluşturduğu görülmüş ayrıca Cu^{+2} iyonunun Nb^{+5} iyonu ile yer değiştirdiğini ifade etmişlerdir [25]. 2006 yılında Hisaaki Takao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CuO ilaveli yönlendirilmiş tane büyümesi ile üretilmiş KNN sisteminde döküm yönünün domin yönüne dik olduğunu gösteren bir çalışma yapmışlardır [26]. 2007 yılında Barbara Malic ve arkadaşları Zr ilavesinin KNN sistemi üzerindeki etkisini anlamaya yönelik yaptıkları elektron mikroskobu çalışmasının TEM ayağında Zr'un ikinçil bir faz oluşturduğunu göstermişlerdir [27]. KNN tanesi ve Zr tane sınırından EDX analizi yapmışlar ve Zr^{+4} ile Nb^{+5} iyonunun yer değiştirdiği sonucuna varmışlardır. EDX analizleri başka hiçbir yöntem ile desteklenmiştir.

2.5. Amaç ve Önem

Bu çalışmada temelde, kurşunsuz piezoelektrik malzemeler içerisinde önemi gün geçtikçe daha çok belirgin hale gelen KNN'in önemli ilave sistemlerinden olan ZnO'nin sinterleme ve mikroyapı gelişimine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

ZnO ilavesinin KNN sistemi üzerindeki etkisi ile ilgili literatürde;

- KNN ve ZnO'nin birbiri içerisine difüzyon davranışı,
- ZnO ilavesinin sıvı faz oluşturak mı ya da KNN yapısı içerisine girerek

mi etkilediği soruları cevapsızdır.

Bu soruların cevaplarını bulmaya yönelik yapılan literatürde taramasında analitik mikroskop çalışmalarında özellikle enerji filtreli elektron mikroskobu (EFTEM) ve elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) konusunda büyük eksiklikler olduğu görülmüştür.

Literatürdeki boşlukları cevaplamaya yönelik;

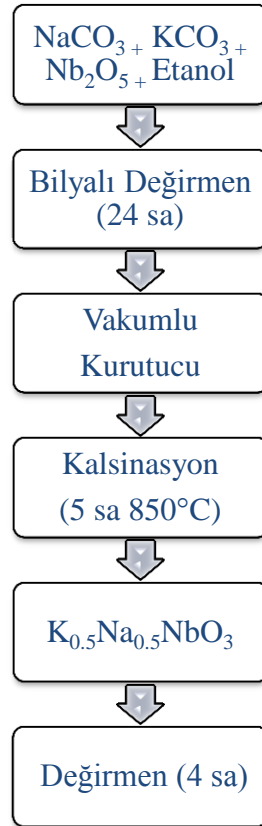
- ZnO ve KNN'den oluşan; önceden sinterlenmiş ZnO ve KNN peletlerinden oluşan,
 - Sinterlenmemiş ZnO ve KNN bünyeden işaretleyici olarak Pt kaplanmış
 - Sinterlenmemiş ZnO ve KNN bünyeden işaretleyici kullanılmadan difüzyon çifti hazırlanması ve SEM ile incelenmesi
- % 2 ZnO katkılı KNN sisteminde mikro yapı gelişiminin TEM ile incelenmesine yönelik çalışmaların yapılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın özgün değeri ZnO ilavesinin KNN sinterlemesine etkisinin anlaşılmasına yönelik yapılan en detaylı çalışma olmasıdır. Genellikle metal sistemlerde çalışılan difüzyon çifti çalışmasının KNN ve ZnO çiftine uygulanması ile çok bileşeni olan bu sistem için difüzyon özelliklerinin genel eğilimini anlamada oldukça yardımcı ve benzeri çalışmalara yol gösterici nitelikte olacaktır. Ayrıca literatürde KNN sistemi için hiç yapılmamış olan, EELS ve EFTEM analizleri ilk defa yapılacaktır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KNN Tozunun Sentezlenmesi

Bu çalışma için gerekli olan $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ KNN tozunun uygun kompozisyonda sentezlenmesi gerekir. Bunun için sodyum karbonat ($NaCO_3$), potasyum karbonat (KCO_3) ve niyobiyum oksit (Nb_2O_5) tozları $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ kompozisyonunu sağlayacak şekilde 10,616 g $NaCO_3$, 13,8398 g KCO_3 ve 53,162 g Nb_2O_5 , 200 ml bilya ytriya katkılı zirkonya ve etanol, ile homojen dağılım sağlanacak şekilde 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Bilyaler süzildükten sonra vakumlu kurutucuda $75^{\circ}C$ 'de 1.5 rpm hızla kurutulmuştur. önce $200^{\circ}C$ 'ye $2^{\circ}C/dk$ ile çıkılmış, bu sıcaklıkta 20 dk bekletildikten sonra $850^{\circ}C$ 'ye $5^{\circ}C/dk$ ile çıkılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında tozlar tane boyutunun düşürülebilmesi amacı ile 4 saat atritör değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 KNN toz sentezi prosedürü

3.2. Sentezlenen KNN Tozunun Kompozisyonunun XRF ve SEM EDX ile Belirlenmesi

KNN toz sentezi başlangıç tozlarının karbonatlar içermesi nedeni ile doğru kompozisyonda elde edilmesi problemlili bir sistemdir. Bu neden ile sistemin $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ stokiometrisine uygun şekilde üretilip üretilmediğini belirlemek önemlidir. Sentezlenen tozların $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ kompozisyonunda olup olmadığının anlaşılması için SEM-EDX ve X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) ile kimyasal analizleri yapılmıştır.

3.3. Sinterleme

3.3.1. Molce % 2 ZnO ve katkısız KNN numunesi hazırlanması

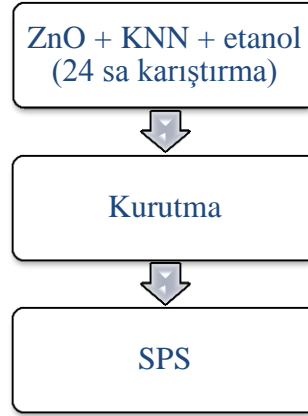
Tozların uygun kompozisyonda olduğu anlaşıldıktan sonra molce % 2 ZnO katılarak tartılan tozlar hacimce % 5 katı konsantrasyona sahip olacak şekilde etanol, bağlayıcı olarak polyvinyl bütanat (PVB), dağıtıcı olarak oleik asit içerisinde 24 saat karıştırılmış ve vakumlu kurutucuda kurutulmuştur. Kurutulan tozlar el presi yardımı ile şekillendirilmiştir. Ham yoğunluğu arttırmak amacı ile soğuk izostatik pres (CIP)'de 200 MPa'da preslenmiştir. 5°C/dk'lik ısıtma rejimi ile önce 650°C'de polimerlerin uzaklaştırılması için 5 sa bekletildikten sonra 1050°C'de 2 sa sinterlenmiş ve bu numune 2zn-0pl olarak isimlendirilmiştir. ZnO ilavesinin net bir şekilde anlaşılabilmesi için ayrıca katkısız KNN numunesi, ilaveli sistemden farklı olarak 1100°C'de sinterlenmiş ve bu numune de 0zn-0pl olarak isimlendirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Molce % 2 ZnO katkılı KNN üretim prosedürü

3.3.2 Molce % 2 ZnO katkılı KNN'den SPS ile numune hazırlanması

Numunelerin gözenekli yapılarına bağlı olarak parçalanması nedeniyle daha yoğun numune hazırlama imkanı sağlayan SPS yöntemi ile numunelerin sinterlenmesine karar verilmiştir. Bunun için bağlayıcı ve dağıtıcı kullanılmaksızın yine hacimce % 5 katı konsantrasyonu verecek şekilde, molce % 2 ZnO katkılı KNN tozu 24 saat etanol içerisinde karıştırılmış ve kurutulmuştur. Havandan geçirilen tozlar SPS kalıbına konulduktan sonra 1050°C'ye 10°C/dk ile çıkartılarak, 50 MPa basınç altında 5 dk bekletilerek sinterlenmiş ve hazırlanan bu numuneler 2zn-0pl-sps olarak kodlanmıştır (Şekil 3.).



Şekil 3.3 SPS için molce % 2 ZnO katkılı KNN üretim prosedürü

3.3.3. ZnO ve KNN difüzyon çiftlerinin hazırlanması ve analizi

ZnO ve KNN'den oluşan difüzyon çifti üç farklı şekilde hazırlandı. İlk sistemde % 100 ZnO ve KNN'den oluşan tozlar Şekil 3.2'deki prosedürde belirtildiği gibi hazırlandı ve aynı rejimde kendi sinterlenme sıcaklıklarında sinterlendiler (ZnO için 1200°C, KNN için 1100°C). Sonrasında üst üste konularak molce % 2 ZnO katkılı KNN sisteminin sinterleme sıcaklığı olan 1050°C'de 2 saat bekletildi.

İkinci yöntem olarak ayrı ayrı hazırlanan ZnO ve KNN tozları iki aşamada önce KNN, ikinci olarak KNN tozları üstüne konulan ZnO tozları preslenip, bağlayıcı uzaklaştırılacak şekilde 1050°C'de 2 saat sinterlendi.

Üçüncü olarak ayrı ayrı preslenen ZnO ve KNN peletleri işaretleyici olarak 300 s Pt ile kaplandıktan sonra aynı şekilde 1050°C'de 2 sa sinterlendi.

Difüzyan çiftleri tel kesme cihazı ile kesildikten sonra kesit alanı, Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX)-Oxford INCA dedektörüne sahip ZEISS SUPRA 50VP ve Brucker EDX detektörlerine sahip EVO 50 EP taramalı elektron mikroskobuna (SEM) ile incelenmiştir. Bu analizde, 20 kV hızlandırma voltajında sırası ile 8 mm ve 10 mm çalışma mesafelerinde çalışılmıştır.

3.4. Molce % 2 ZnO Katkılı KNN SPS Sisteminin Isıl İşlemi

Yapılan analizler sonucunda SPS yapılan molce % 2 ZnO ilaveli KNN sisteminde ısıl işlem uygulanması ZnO'ü KNN içerisindeki davranışını anlamaya yardımcı olacağı düşünülmüştür ve literatürde en iyi özelliklerin gözlemlendiği en düşük sıcaklık olan 950°C ve ZnO ilaveli KNN'in sinterleme sıcaklığı olan 1050°C ısıl işlem sıcaklığı olarak seçilmiştir. 5 ve 20 saat ısıl işleme tutulan numunelerden ion kesitleyici ile TEM numunesi hazırlandı ve TEM de incelendi. Numuneler Çizelge 3.1'de verildiği gibi kodlandırılmıştır.

Çizelge 3.1 Isıl işlem görmüş numunelerin kodlandırılması

| | ZnO miktarı (% atom) | Isıl İşlem Sıcaklığı (°C) | Isıl İşlem Süresi (sa) |
|---------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 2zn-0pl sps/950-5 | % 2 ZnO | 950 | 5 |
| 2zn-0pl sps/950-20 | % 2 ZnO | 950 | 20 |
| 2zn-0pl sps/1050-5 | % 2 ZnO | 1050 | 5 |
| 2zn-0pl sps/1050-20 | % 2 ZnO | 1050 | 20 |

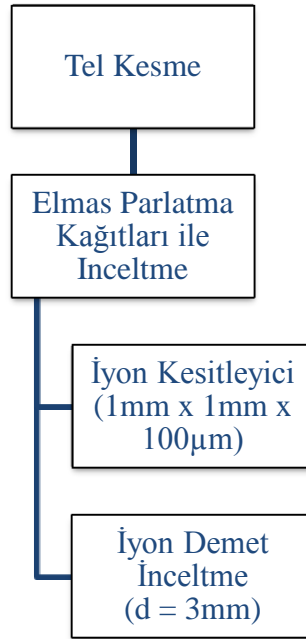
3.5. TEM Numune Hazırlama

Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) sonuçların kalitesi incelenen numunenin özellikleriyle yakından ilişkilidir. Dolayısı ile numunenin analiz için hazırlanma aşaması çok önemlidir. Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) sonuçların kalitesi incelenen numunenin özellikleriyle yakından ilişkilidir. Dolayısı ile numunenin analiz için hazırlanma aşaması çok önemlidir. Özellikle HRTEM ve EELS-EFTEM çalışmalarında numunenin ince olması çok önemlidir. EDX ve kırınım modu için ise numunenin yeteri kadar kalın olması gerekir [28]. TEM için numunelerin 3 mm yarı çapındaki numunelere girebilecek boyutta ve yeterli incelikte olmalıdır. Numuneler genellikle mekanik yöntemler ile son aşamaya kadar inceltilebileceği gibi, belirli kalınlığa da indirilebilir, sonrasında son inceltme aşama için iyon inceltme, kimyasal inceltme, iyon dilimleme gibi özel yöntemler kullanılır [29-32]. Bunun yanı sıra mekanik inceltmeye gerek

kalmadan istenilen bölgeden numune alma imkanı sağlayan fokus iyon demeti (FIB) yöntemide kullanılabilir [33].

Bu çalışmada mikroyapı gelişiminin elektron mikroskobu çalışması ile anlaşılması amacı ile öncelikli olarak önceden hazırlanan ve ZnO ilavesinin KNN'in yönlenme etkisine ve bu sayede özelliklere etkisinin anlaşılması için yapılan çalışmalarda üretilen KNN numunelerinden alınmıştır [34]. Hacimce % 2 NaNbO₃ plaka ve molce % 2 ZnO ilaveli "2zn-2pl" olarak kodlandırılmış, KNN sisteminden FIB ile hazırlanan numuneler ile ön çalışma yapılmıştır.

Geleneksel sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenen 2zn-0pl numunesinden TEM'e numune hazırlaması için öncelikli olarak iyon demeti inceltme cihazına konulması amacı ile 50 µm altına inecek şekilde numune inceltmeye çalışılmış, fakat numune yeterli inceliğe ulaşmadan parçalanmıştır. 100 µm kalınlıklı numunede çalışma imkanı veren ve daha kısa sürelerde numuneleri yeterli inceliğe getirebilen iyon dilimleme cihazına konulacak şekilde numune boyutları hazırlanmaya çalışılmış fakat benzer şekilde numune 100µm'nin altına indirilemeden parçalanmıştır. Bu inceltme aşamasında 6-3-1-0.5 µm boyutlu elmas parçalar içeren parlatma filmlerinden, SiC zımpara kağıtlarına pek çok yöntem, düşük basınç ile hızda inceltme yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 TEM numune hazırlama prosedürü

SPS ile sinterlenen numuneden iyon dilimlemeye uygun şekilde numune, normal sinterlenen numunelerle aynı şekilde hassas ve düşük tane boyutuna sahip parlatma filmleri ve SiC zımparalar ile hazırlandı ve numune iyon dilimleme cihazı ile 7 saat delindikten ve 10 dk ince inceltmesinden sonra TEM’de incelenmeye hazır hale getirildi.

3.6. Molce % 2 ZnO Katkılı KNN’in TEM Analizi

Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy) kabaca, yüksek hızlandırma voltajlarındaki elektronların ince bir numune içerisinden geçirilerek izdüşümlerinin elde edildiği elektron mikroskobudur. İlk olarak Max Knoll ve Ernst Ruska yüklü parçacıklar olan elektronların manyetik lensler yardımı ile yönlendirilebileceklerini rapor edilmiştir [35]. 1931’den sonra temelde aynı kalsa da geçirimli elektron mikroskopları büyük bir evrim geçirmiştir. Günümüzde Angstrom altı görüntü alabilen hatta bu büyütmelerde atomların hangi elementler oluştuğunu gösterebilecek kadar hassas elementel analiz yapabilen, iyonların birbirleri ile ne şekilde bağ yaptıklarının anlaşılabilirdiği kimyasal analiz imkanı veren, üç boyutlu yapıyı işleyebilen pek çok yöntemin birleşiminden oluşmuş mikroskoplar bulunmaktadır. Dolayısı ile TEM’de bir numuneyi incelerken numunenin özelliklerinin yanı sıra, kullan tekniğin ve onunla neler yapabileceğinin de bilinmesi gerekir.

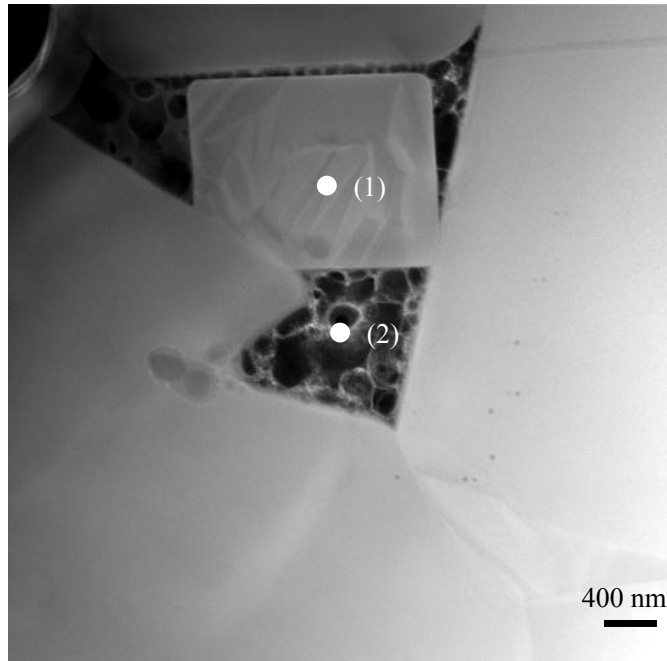
ZnO ilavesinin KNN sinterlemesine etkisinin anlaşılmasına çalışıldığı bu çalışmada STEM, HRTEM analizleri [36-26], EDX [32,38], EELS ve EFTEM [39-40] gibi analitik yöntemler ile desteklenmeye çalışılmıştır.

TEM çalışmasına uygun inceliğe getirilen numunelerin analitik TEM ve HRTEM çalışmaları, 200 kV hızlandırma voltajında enerji saçılımlı x-ışını spektrometresine (EDX-JED2300T), taramalı geçirimli elektron mikroskobu yüksek açılı halkasal karanlık alan (STEM/HAADF) detektörüne (Fishe), taramalı geçirimli elektron mikroskobu halkasal karanlık alan-aydınlık alan detektörlerine (STEM/ADF-BF, Gatan STEM Pack) ve elektron enerji kaybı spektrometresi (EELS) ve enerji filtresi (Gatan GIF Tridiem)’ne sahip geçirimli elektron mikroskobu (TEM-JEOL 2100F) ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

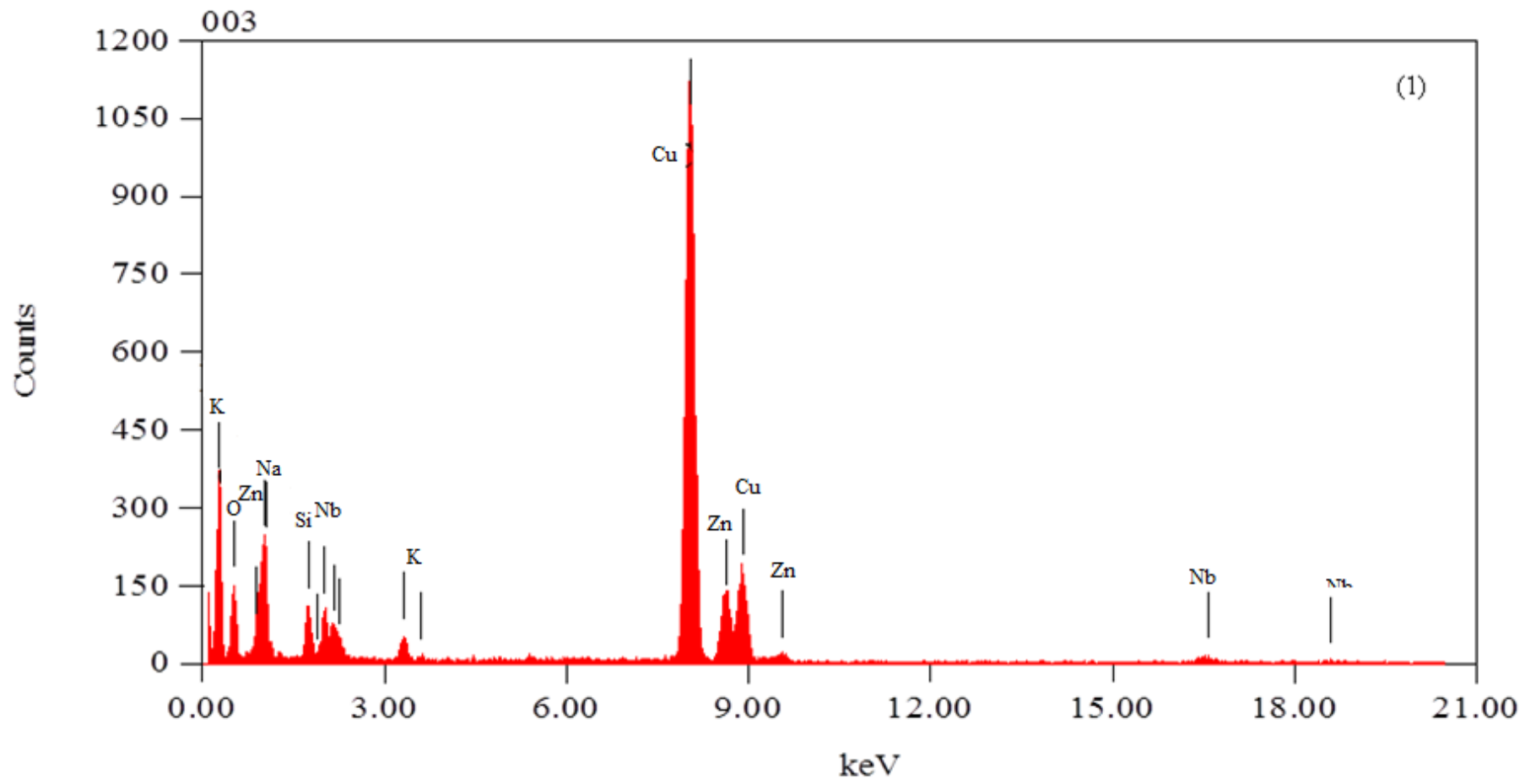
4.1. Molce % 2 ZnO, Hacimce % 2 Plaka Katkılı KNN'in TEM Analizleri

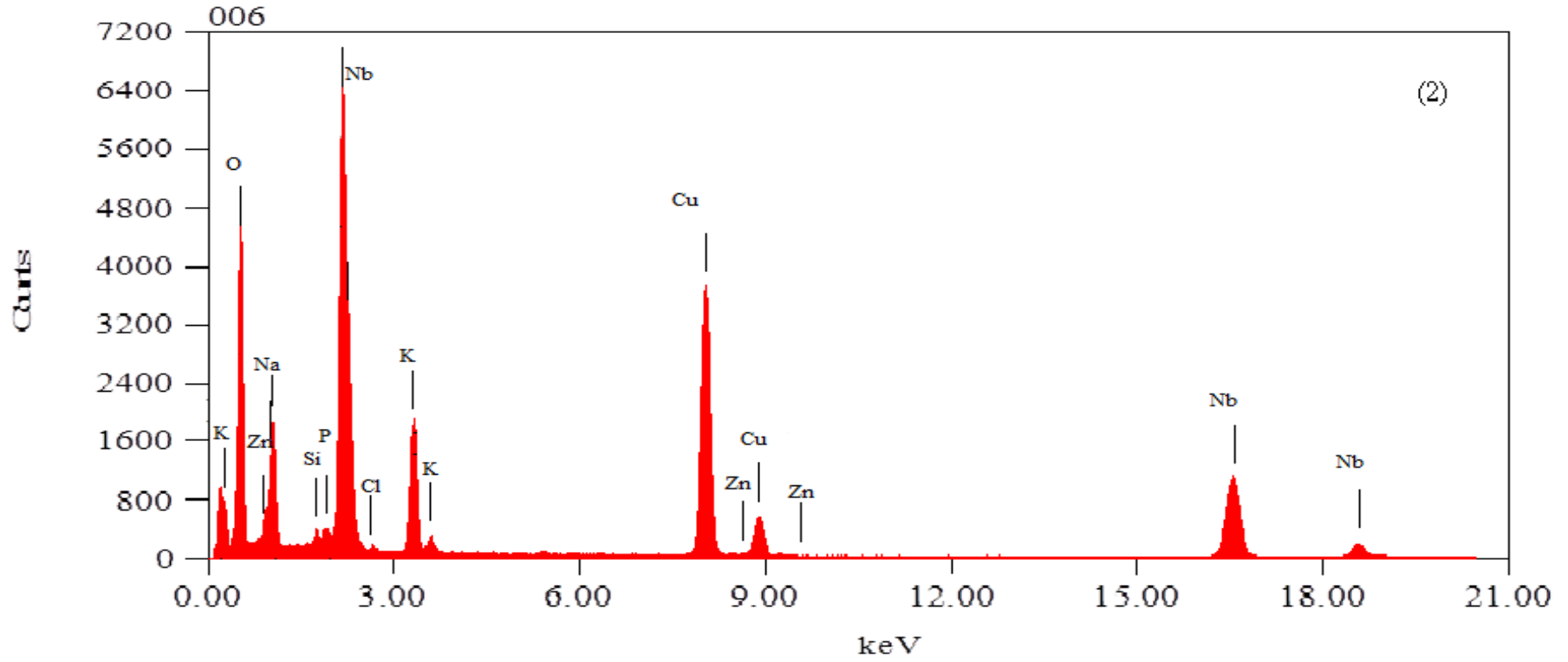
2 zn – 2 pl sisteminden FIB yöntemi ile hazırlanan numuneden yapılan TEM analizi sırasında KNN taneleri arasında ikincil bir fazın varlığı tespit edilmiştir. Şekil4.1'de 2zn-2pl sisteminin STEM karanlık alan görüntüsünde açıkça görülen ikinci fazın kompozisyonu KNN tanelerinden farklıdır.



Şekil 4.1 2zn-2pl sistemi STEM karanlık alan görüntüsü

KNN taneleri ve ikinci fazın kompozisyonunun farklı olduğu yapılan STEM EDX analizleri sonucunda açığa çıkmıştır. Şekil 4.1 (a) ve (b)'de Şekil 4.2'de (a) ve (b) olarak gösterilen bölgelerden alınmış EDX spektrumları ve Çizelge 4.1'de elementlerin miktarları gösterilmektedir.





Şekil 4.2 (a) bölgesinden (KNN tanesinden) alınan EDX spectrum (b) bölgesinden (ikinci fazdan) alınan EDX spectrum

Çizelge 4.1 (a) ve (b) bölgelerindeki elementel dağılımı

| | Na | K | Nb | O | Zn | P | Si |
|----|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| S1 | 8.92 | 7.99 | 32.08 | 50.25 | 0 | 0 | 0.76 |
| S2 | 4.52 | 8.22 | 1.41 | 54.14 | 14.51 | 16.75 | 0.46 |

2zn-2pl sisteminden yapılan analizlerde, Zn miktarının KNN tanelerine görece ikinci fazda yüksek olduğu görülmüştür. 2zn-2pl sisteminde NaNbO_3 'den oluşan plakaların varlığı göz önünde bulundurularak, ZnO'in KNN sinterlemesine etkisinin kesin olarak anlaşılabilmesi için analizlerin özellikle plaka buldurmeyen sadece ZnO katkılı KNN sisteminde çalışılarak belirlenebileceğine karar verilmiştir.

4.2. KNN Tozu Sentezi Sonrası EDX ve XRF Analizleri

Sentezlenen KNN tozunun $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ stokiometrisine uygun şekilde üretilip üretilmediğini belirlemek amacı ile yapılan SEM-EDX ve XRF sonuçları aşağıda Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'deki gibidir.

Çizelge 4.2 KNN tozundan alınan SEM EDX sonuçları

| Element | Na | K | Nb | O |
|---------|------|------|-------|-------|
| Mole % | 9,86 | 9,70 | 20,19 | 60,25 |

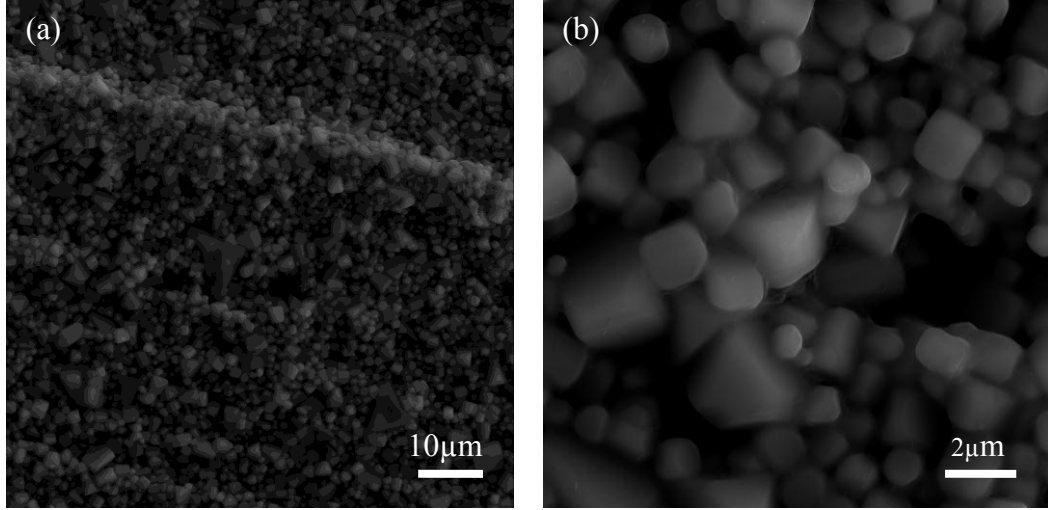
Çizelge 4.3 KNN tozundan alınan XRF sonuçları

| Element | Na | K | Nb | Zn | Ta | Si |
|--------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Mole/ O normal (%) | 24,53 | 23,78 | 50,69 | 0,06 | 0,18 | 0,75 |

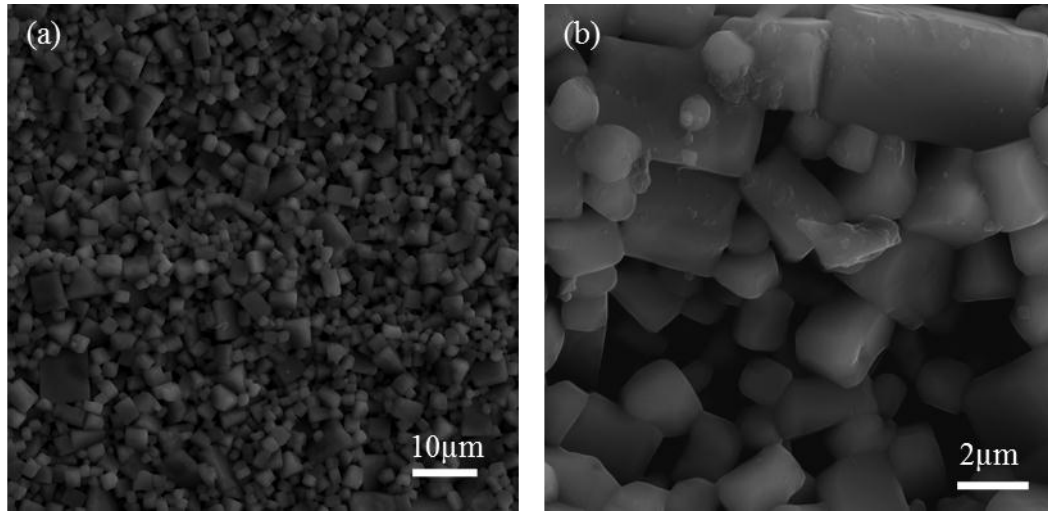
Sentezlenmiş tozun stokiometrisi SEM-EDX sonuçlarına göre $(\text{Na}_{0,493}\text{K}_{0,485})\text{Nb}_{1,009}\text{O}_{3,012}$ ve XRF sonuçlarına göre $(\text{Na}_{0,495}\text{K}_{0,480})\text{Nb}_{1,024}\text{O}_{3,001}$ şeklindedir. Yapılan analizler tozun KNN stokiometrisine uygun biçimde sentezlendiği göstermektedir.

4.3. Molce % 2 ZnO Katkılı ve Katkısız KNN SEM Analizleri

Geleneksel yöntem ile hazırlanan, molce % 2 ZnO katkılı KNN 1050°C'de ve saf KNN 1100 °C, sinterlenmiş ve numuneler SEM'de incelenmiştir. İkincil elektron görüntüleri mikroyapı gelişimini anlamak amacı ile kıyaslanmıştır (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3 0zn-0pl kodlu numunenin SEM ikincil elektron görüntüleri (a) 1Kx (b) 10Kx büyütme



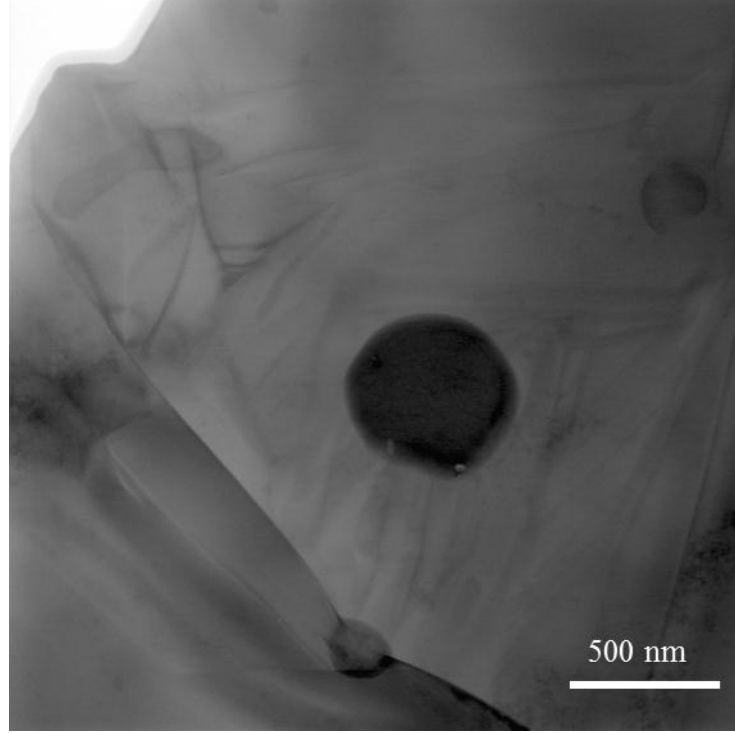
Şekil 4.4 2zn-0pl kodlu numunenin SEM ikincil elektron görüntüleri (a) 1Kx (b) 10Kx büyütme

Tozların morfolojik yapısı nedeni ile tane boyutu analizi yapılmazken, her iki numuneden alınan bu ikincil elektron görüntülerinden ZnO ilavesinin tane büyümesine sebep olduğu açıkça görülebilmektedir. Saf KNN sisteminde tane boyutu 700 nm ve 2 μm arasında değişirken, ZnO katkılı KNN sisteminde tanelerin 1 ile 6 μm arasında değiştiği gözlenmiştir.

Tane büyümesinin yanı sıra KNN tozlarının kübik şeklini koruduğu ve tanelerin birbirleri ile özellikle köşelerden kontak oluşturduğu ve porlu bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu porlu yapı sebebi ile 2zn-0pl sisteminden TEM numunesi hazırlanamamıştır. Bunun üzerine numune SPS'de 1050°C'de sinterlenmiştir.

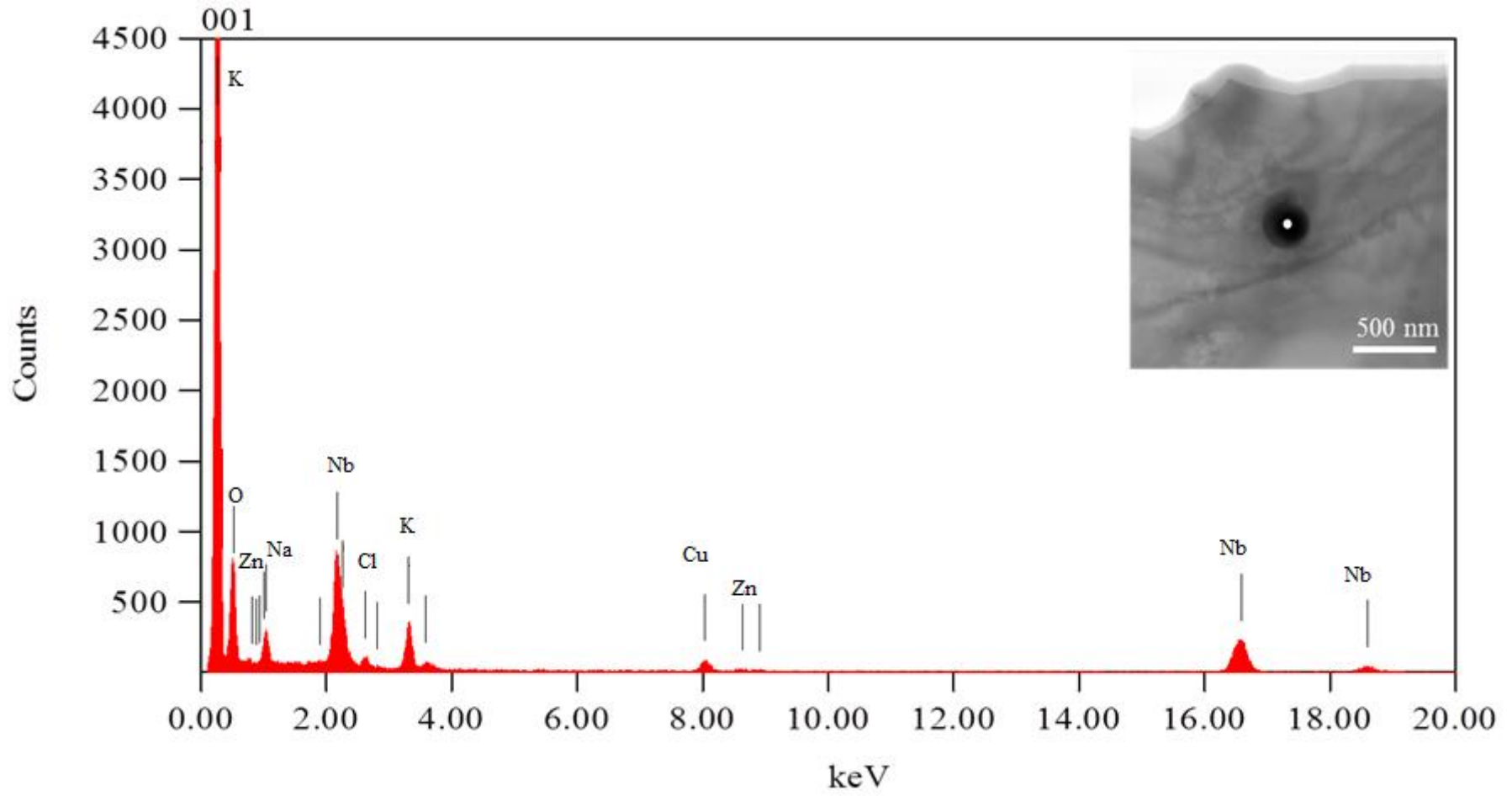
4.4. SPS ile Sinterlenmiş Molce % 2 ZnO Katkılı KNN Sisteminin TEM Analizleri

2zn-0pl SPS numunesinden alınan STEM aydınlık alan görüntüsünde taneler içerisinde ve arasında çökeltiler gözlenmiştir (Şekil 4.5).

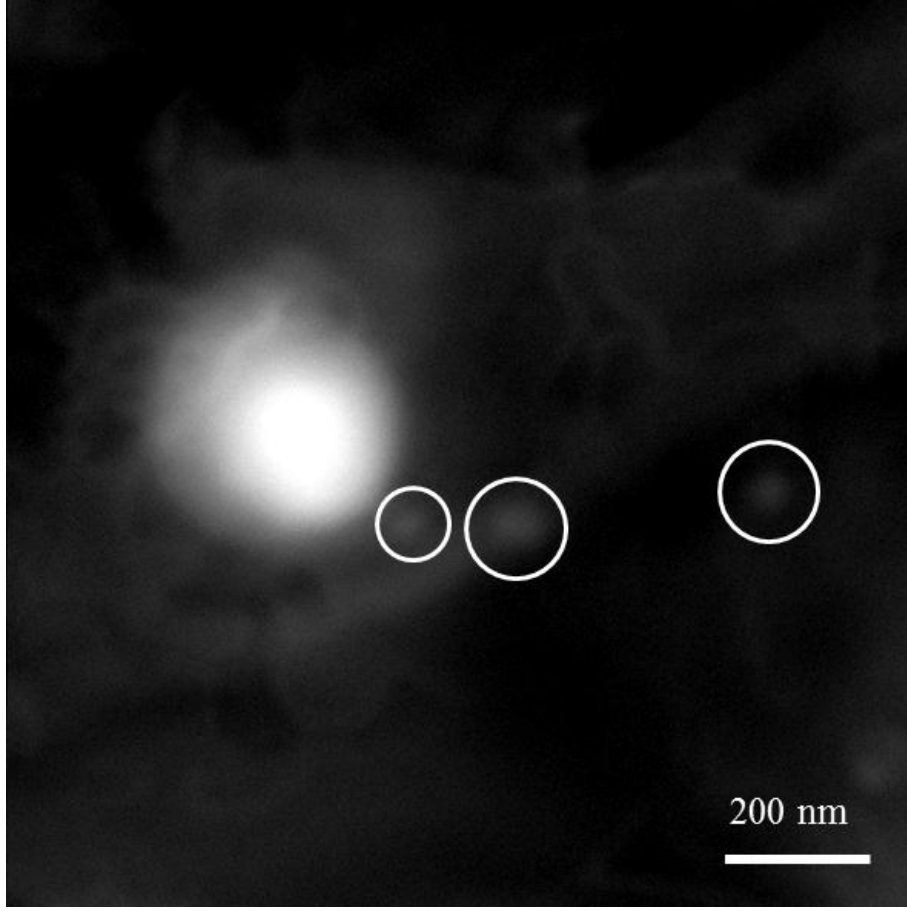


Şekil 4.5 2zn-0pl kodlu numunedan alınan STEM aydınlık alan görüntüsü

Bu çökeltilerin ne olduğunu belirlemek için STEM EDX nokta analizleri yapılmıştır (Şekil 4.6). Nokta analizinin süresi kısa tutulmasına rağmen, numune, şarjlanma yüzünden hareket ettiği için yapılan analiz sağlıklı olmamıştır. Numunenin hareket ettiğini EDX analizi esnasında, elektron demetinin numunede oluşturduğu izlerden anlayabiliriz. Normalde tek bir noktadan istenilen analizler numunenin hareket etmesinden, istenilen bölge dışındaki noktalardan da sinyal gelmesine sebep olmuştur(Şekil 4.7).



Şekil 4.6 2zn-0pl sps numunesinden alınan STEM EDX spektrumu



Şekil 4.7 Şekil 4.6’da gösterilen spektrumu alırken numunenin hareketini gösteren STEM karanlık alan görüntüsü

STEM aydınlık alan ve karanlık alan görüntülerinde belirlenen çökeltilerin sistemin genel yapısından farklı olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda bu çökeltilerin görece Zn’un fazla olduğu bölgeler olabileceği ihtimali düşünülerek ZnO ve KNN’in birbirleri içerisine difüzyon özelliklerini anlamaya yardımcı olacağı düşünülerek difüzyon çifti çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir.

4.5. Difüzyon Çifti Analizleri

4.5.1. Önceden sinterlenmiş ZnO ve KNN peletler ile oluşturulan difüzyon çifti analizleri

Difüzyon çifti olarak hazırlanan 3 farklı örnekten, kendi sinterleme (ZnO için 1120°C - KNN için 1100°C) sıcaklıklarında ayrı ayrı sinterlenip sonrasında

1050°C'de 2 saat ısıtılardan geçirilen örnekte, çiftlerin birbirini içerisine yeterli itici güç olmadığı difüze olamadığı görülmüş ve çiftler, ısıtıl işlem sonunda birbirleriyle, kontak oluşturamamışlardır.

Önceden sinterlenen sistemlerle kontak oluşturulamadığı için sinterlenmemiş tozlar ile araya işaretleyici olarak Pt koyulan ve koyulmayan iki farklı difüzyon çifti oluşturulmuştur. Bu iki difüzyon çiftinde kontak oluşmuş ve birbirleri içerisine difüzyon gerçekleşmiştir.

4.5.2. Pt işaretleyici kullanılan difüzyon çifti analizleri

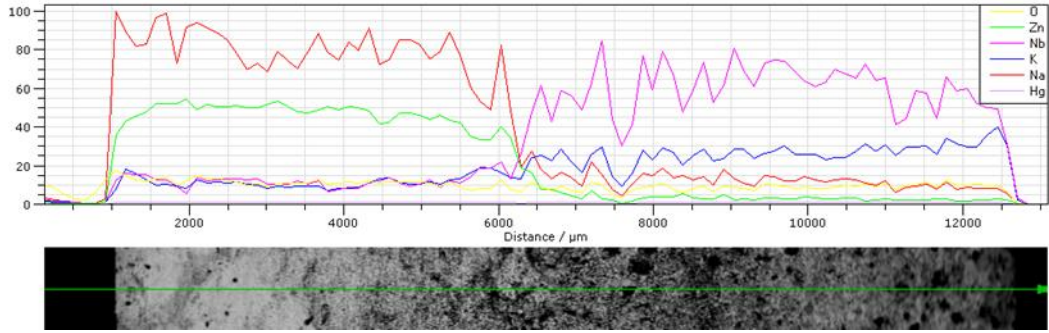
İşaretleyici olarak platinin kullanılan difüzyon çiftinde kesit yüzeyden SEM ve EDX analizleri yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Şekil 4.8'de gösterilen çatlak KNN ve ZnO'un sinterleme öncesinde yüzey bölgesidir. Çatlağın sağ tarafında yaklaşık 200 µm'lik ara tabaka dikkat çekmektedir. Yapılan çizgi analizi arada geçiş tabakası varlığını göstermektedir (Şekil 4.9)



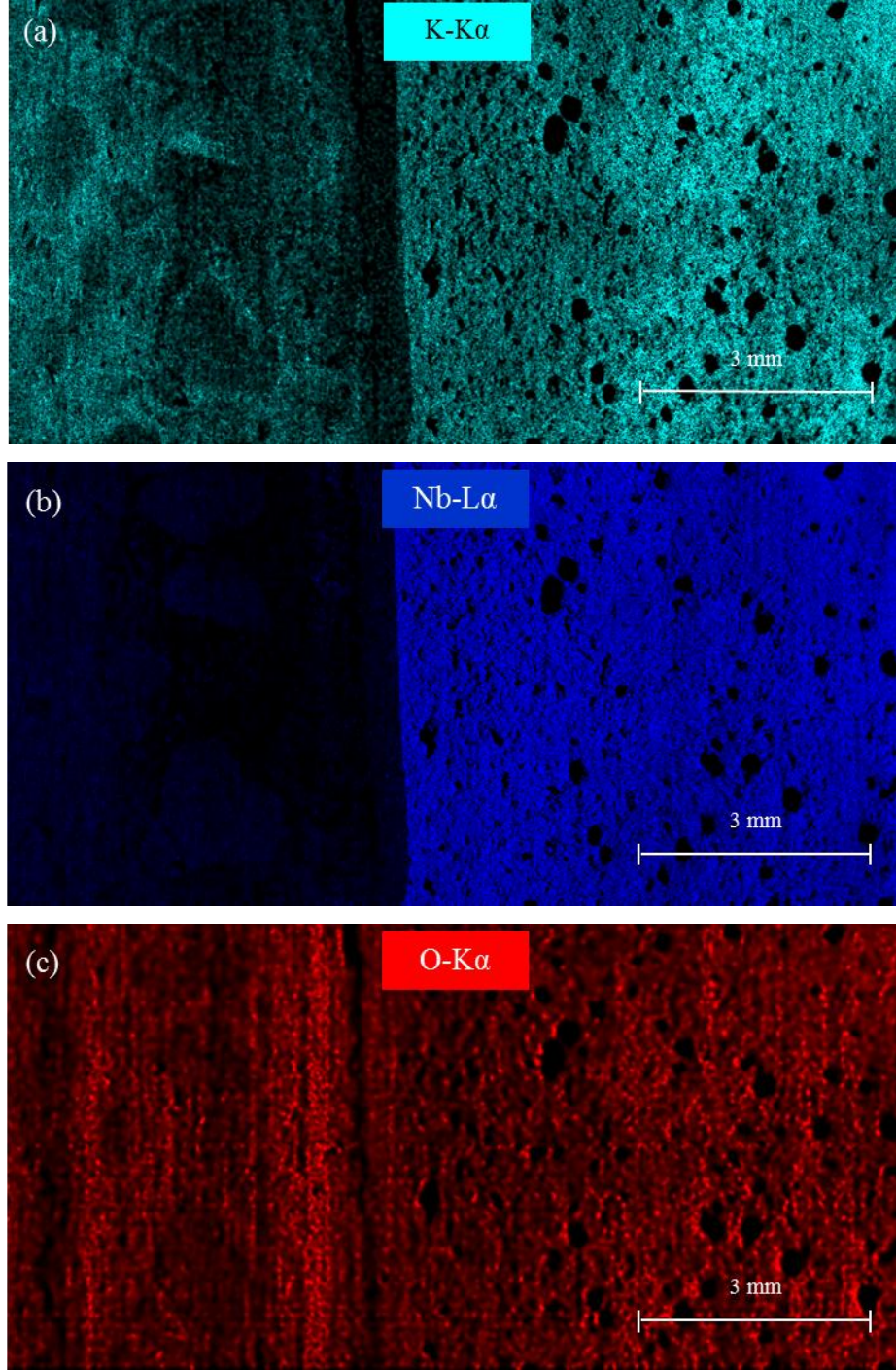
Şekil 4.8 Pt işaretleyicili difüzyon çiftinin SEM geri yansıyan elektron görüntüsü

Şekil 4.10'da K, Nb ve O dağılımları görülmektedir. Bu üç haritada beklenenden çok farklı bir sonuç gözlenmemiştir. K ve Nb, KNN sisteminin bulunduğu sağ tarafta, O'nin ise dağılımı sistemin tamamında ve beklendiği gibidir. Bunun yanı sıra Na, Zn ve Pt haritaları sonuçlarına göre Na'un, ZnO tarafına tamamen difüze olduğu şeklinde yorumlanabilir (Şekil 4.10). Aynı yorum Pt-La kenar haritası içinde yapılabilir. Fakat bu yorumu yaparken Na-Kα kenarının (edge) 1072 eV ve Zn-Kα kenarının 1020 eV'da olduğu ve EDX'in enerji çözünürlüğünün 113eV olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

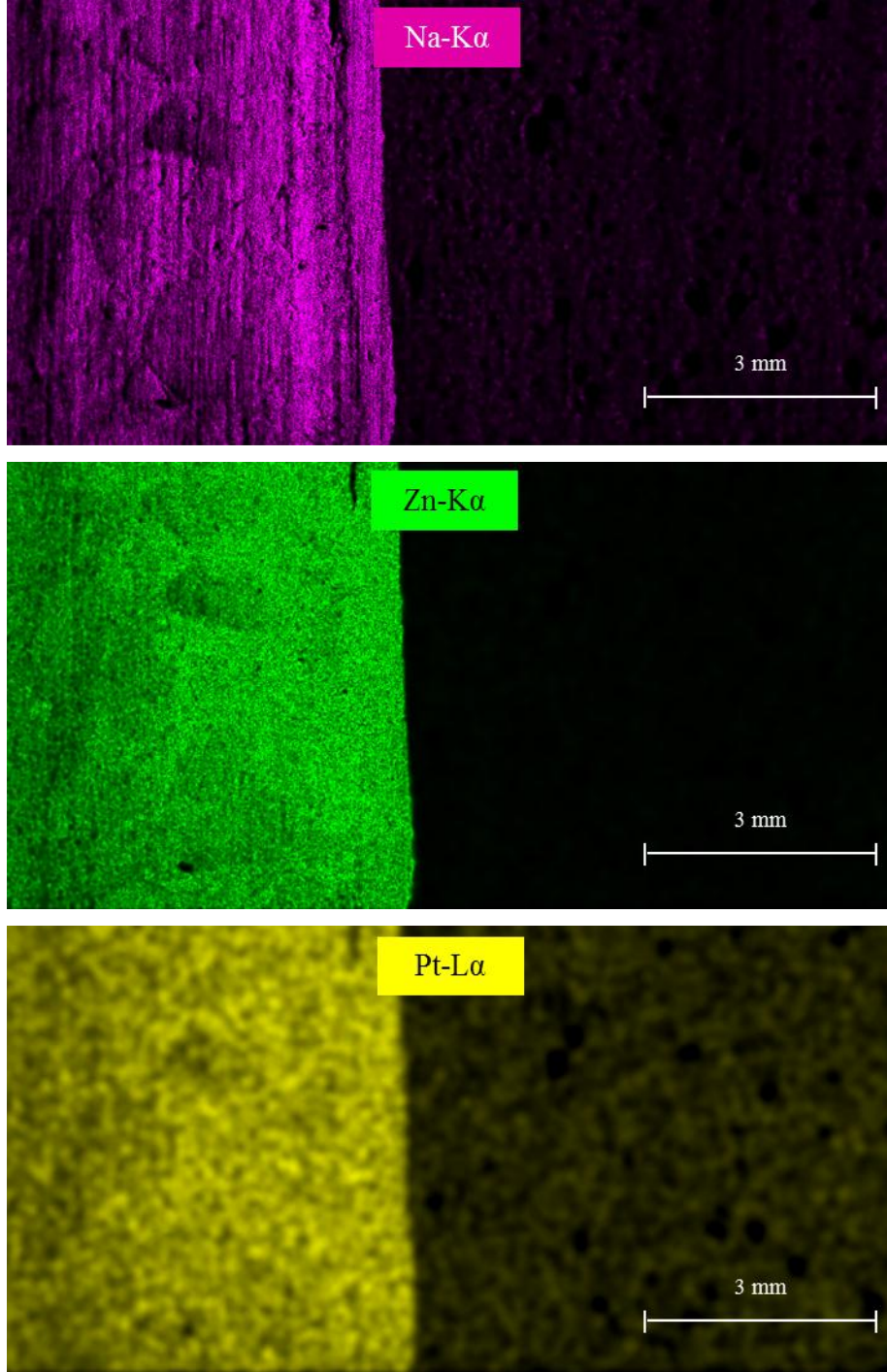


Şekil 4.9 ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM EDX çizgi analizi

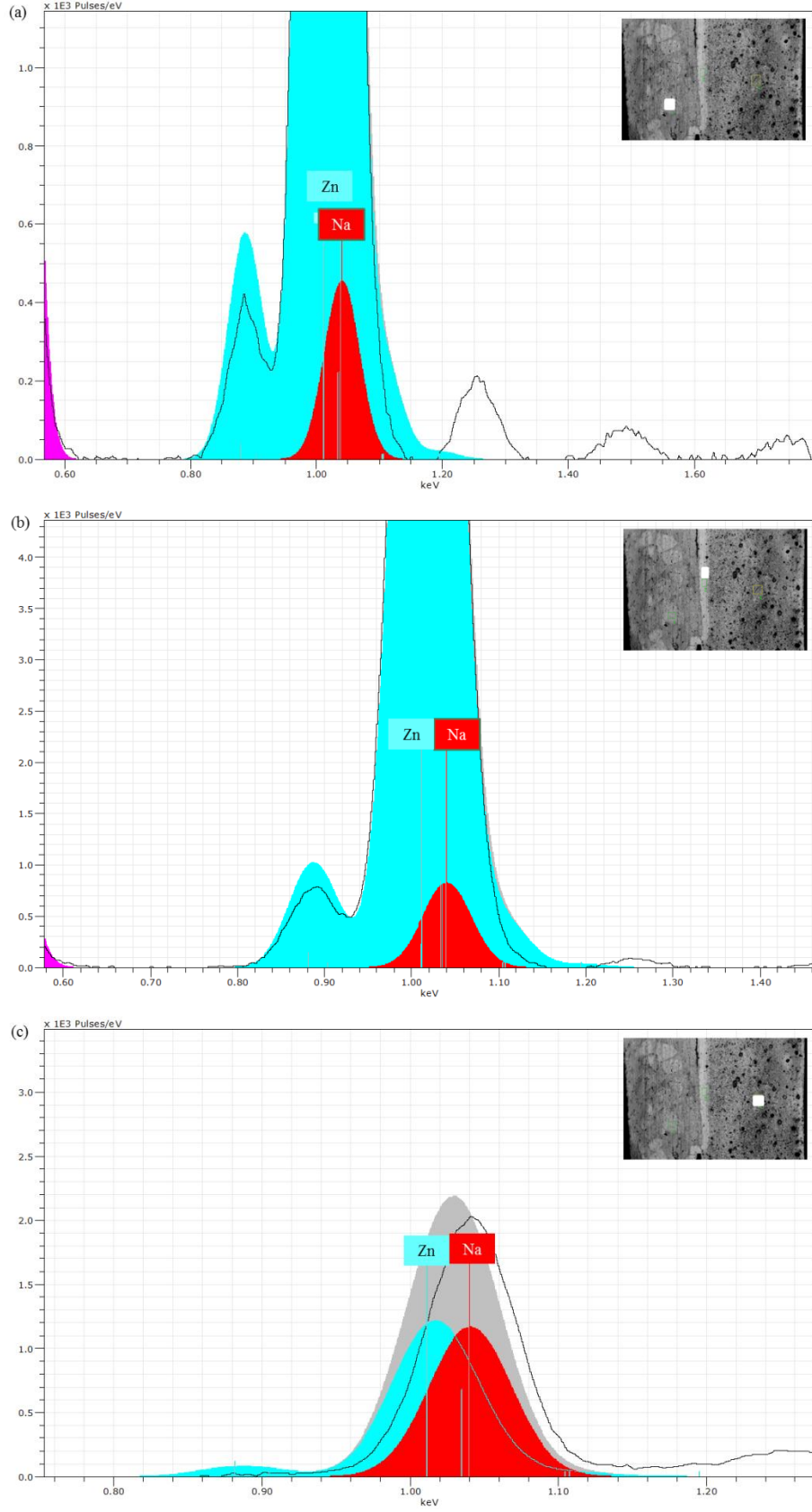
Çizgi ve alan analizinden farklı olarak nokta analizinde elementlerin kenarlarının şiddetleri kendi ve diğer elementlerin kenarlarının şiddetleri ile kıyaslanarak, elementlerin miktarları göreceli olarak hesaplanır. Bruker EDX yazılımı ile çakışan pikler uygun arka plan modellerinin ve düzeltmeler ile ayrılabilir. Çakışan pikleri yazılım şiddetleri kıyaslayarak ayırabilir (Şekil 4.11). Bu spektrumlara göre ZnO bölgesinde Na gözlenmektedir. Bruker EDX yazılımı ile Na ve Zn pikleri her ne kadar ayrılabilir da olsa miktarsal sonuçlar yüksek hatalı ve güvenilir değildir.



Şekil 4.10 ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM-EDX elemental haritaları: (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn ve (f) Pt

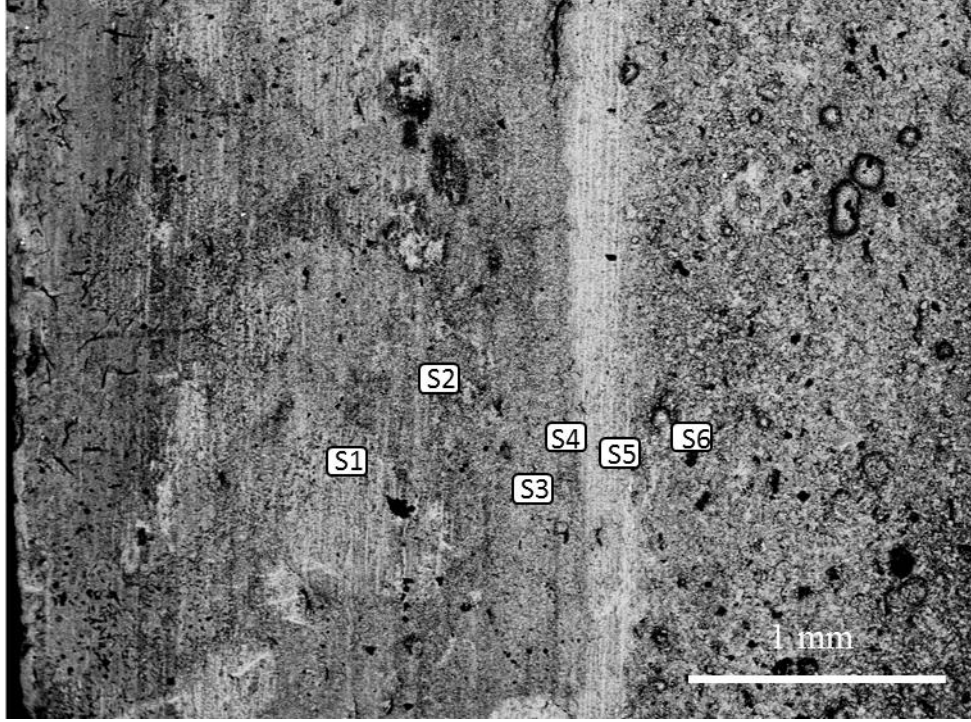


Şekil 4.10 (devam) ZnO-KNN Pt'li difüzyon çiftinden alınan SEM-EDX elemental haritaları:
(a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na, (e) Zn ve (f) Pt

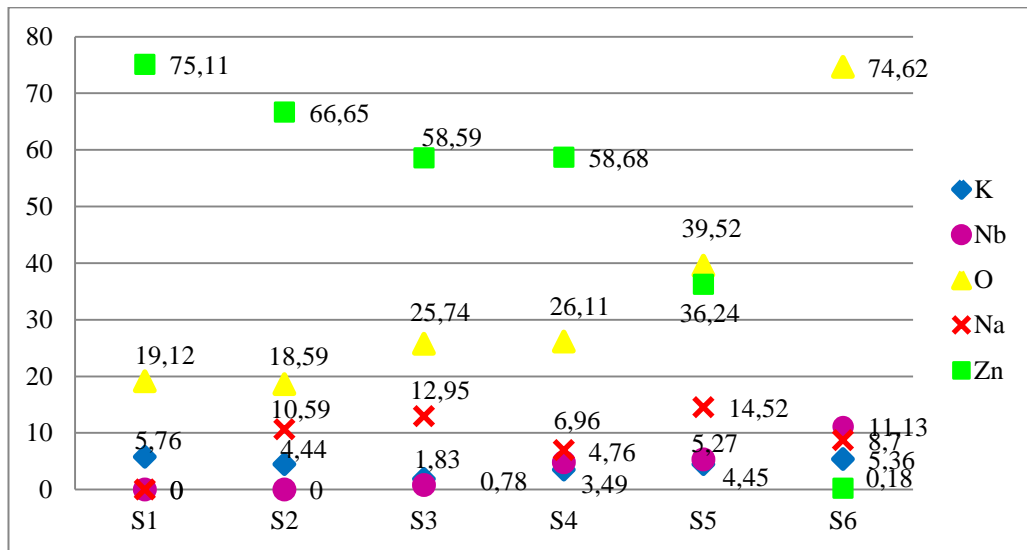


Şekil 4.11 Pt'li difüzyon çiftinden alınan EVO 50 EP Bruker EDX çözümlenmiş spektrum sonuçları

Bruker EDX yazılımı ile yapılan analizlerden elde edilen sonuçların güvenilirliğini test etmek amacı ile Oxford EDX cihazı ile nokta analizleri tekrarlanmış ve sonuçlar dalga boyu dağılım X ışını spektroskopisi (WDX) analizi ile desteklenmiştir. Şekil 4.12’de gösterilen bölgelerden EDX-WDX nokta analizleri yapılmış ve elementlerin miktarları Şekil 4.13’de verilmiştir.



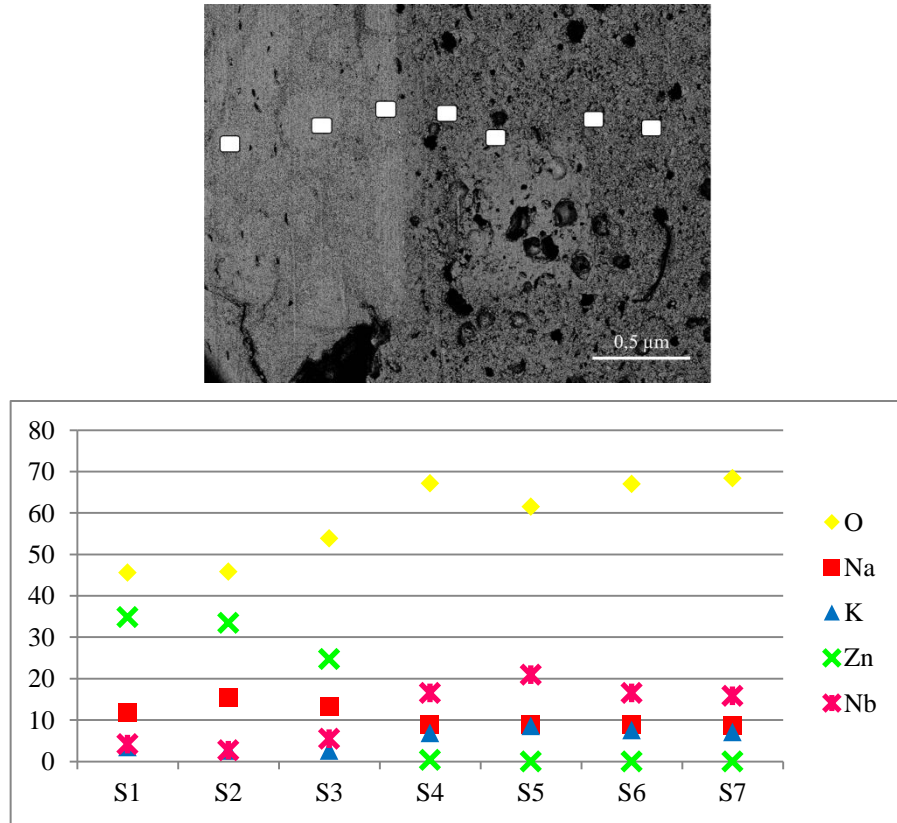
Şekil 4.12 ZnO-KNN difüzyon çiftinde 100 büyütmede EDX-WDX nokta analizlerinin alındığı noktalar



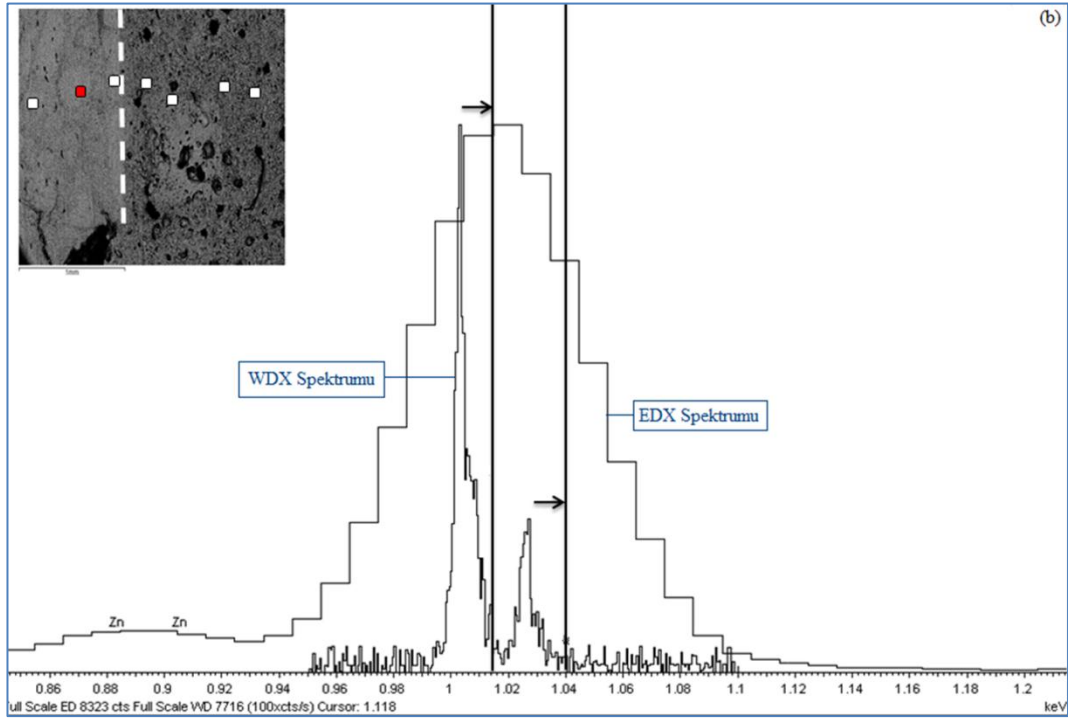
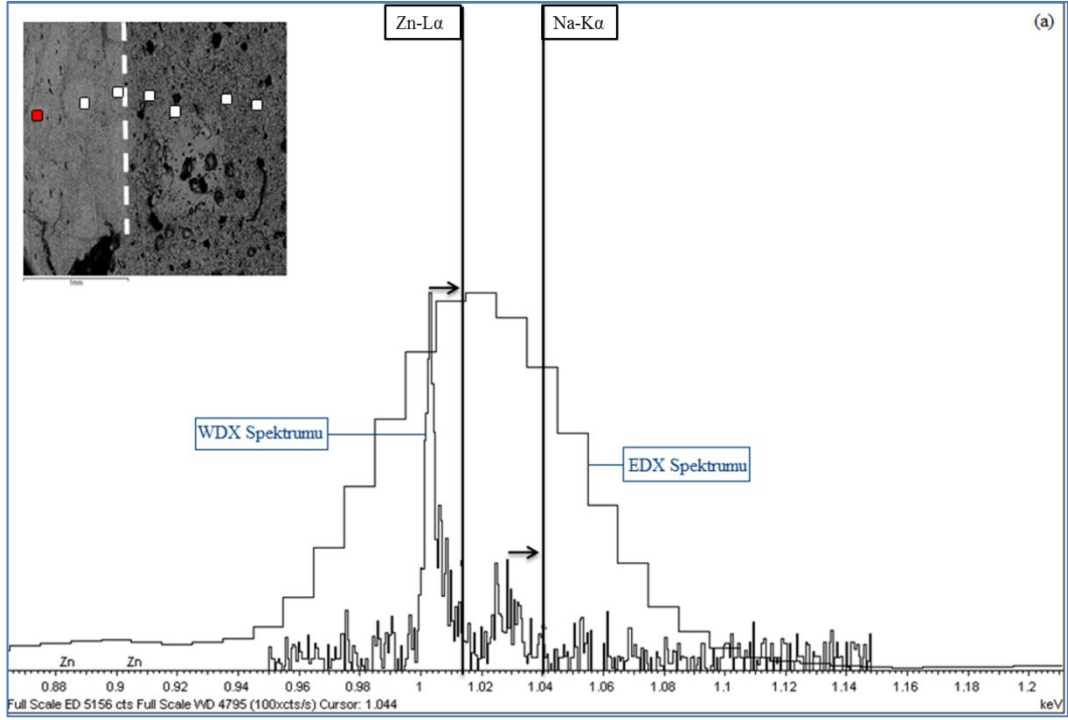
Şekil 4.13 ZnO-KNN difüzyon çiftinde 100 büyütme EDX-WDX nokta analizi ile elde edilen sonuçlara göre elementlerin miktarsal dağılımı

Bu sonuçlar doğrultusunda Zn'nun KNN tarafına gidildikçe miktarının azaldığı açıkça gözlenmektedir. Geri yansıyan elektron görüntüsünden işaretleyici olarak kullanılan Pt'in yeri kontrast farkından dolayı net bir şekilde belirlenebilmektedir. KNN ve ZnO'in başlangıçtaki kontak noktasının daha net görüldüğü diğer bir parçadan alınan sonuçlar bir önceki sonuçları destekler yönde elde edilmiştir (Şekil 4.4). Bunun yanı sıra özellikle Zn-L piki ile çok yakın enerji değerine sahip Na elementi için birleşik EDX-WDX analizi yapılmış, EDX spektrumu üzerinden Na-K ve Zn-L piklerinin birlikte olduğu enerji değerindeki EDX piki EDX-WDX birleşik analizi ile çözümlenmiştir (Şekil 4.14). WDX pikleri görüleceği gibi olması gereken enerji değerlerinden aynı yönde ve aynı miktarlarda kaymış olup, bu sistemin kalibrasyonu ile alakalıdır. Buna rağmen kayma miktarı göz önünde bulundurularak ZnO bölgesine Na'un difüz ettiği belirlenebilir.

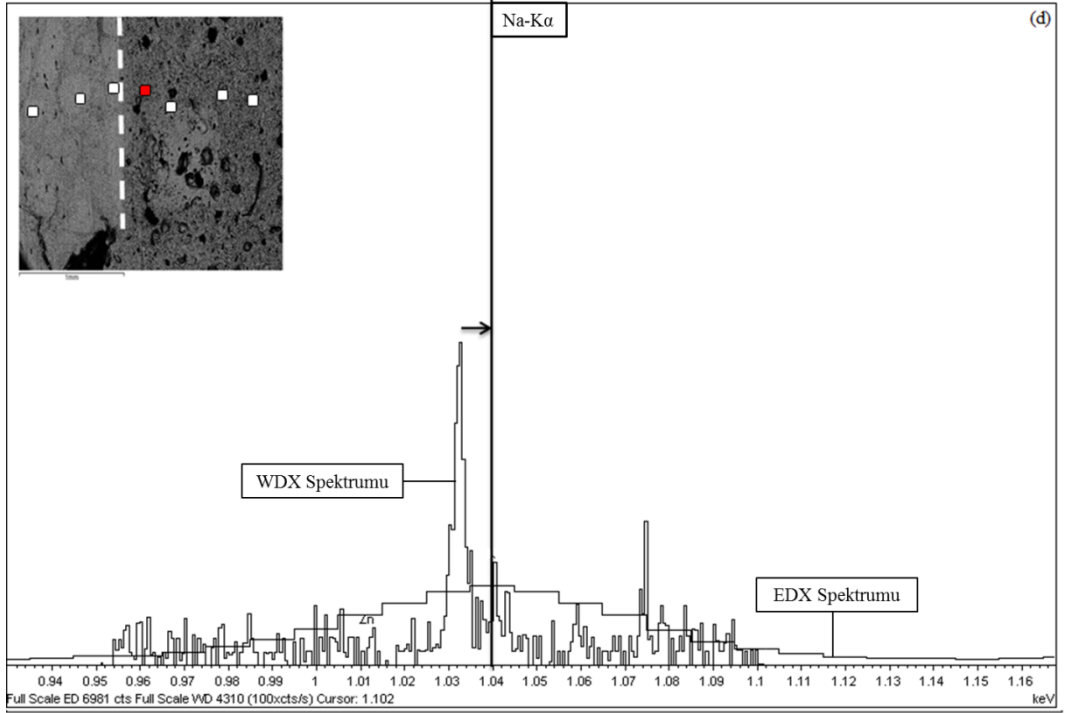
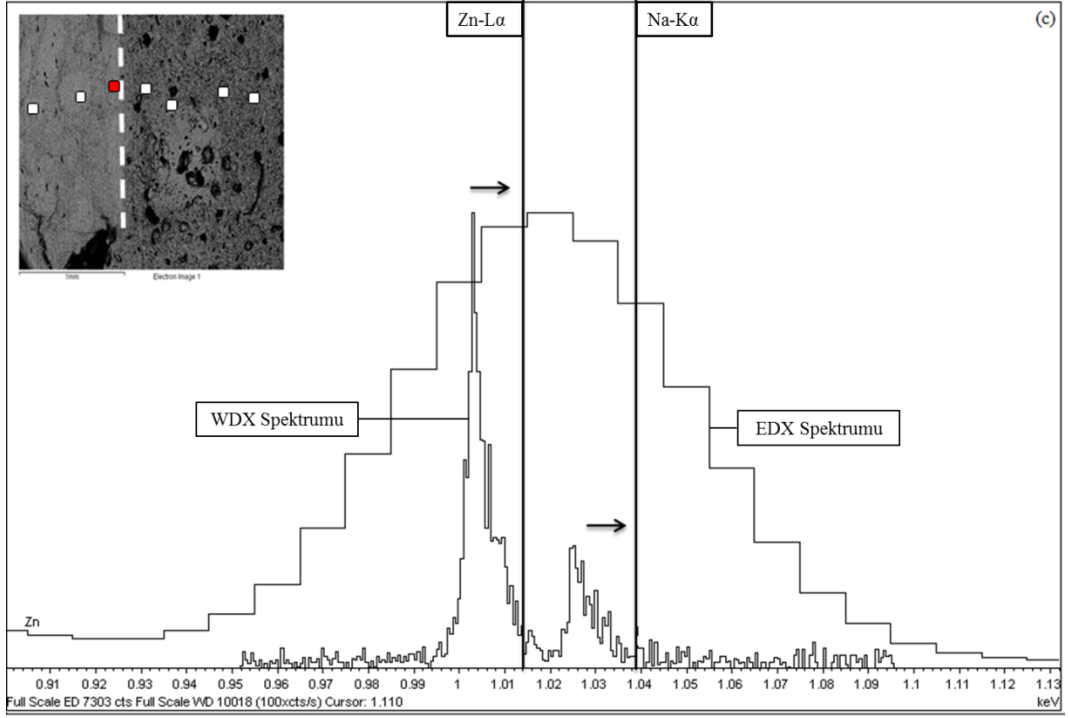
Zn'in difüzyonunu belirlemek için ise L kenarı uygun bir kenar değildir, bunun yerine Ka kenarına bakmak gerekir ki bu kenar WDX'e gerek kalmadan Zn varlığını gösterebilir (Şekil 4.15).



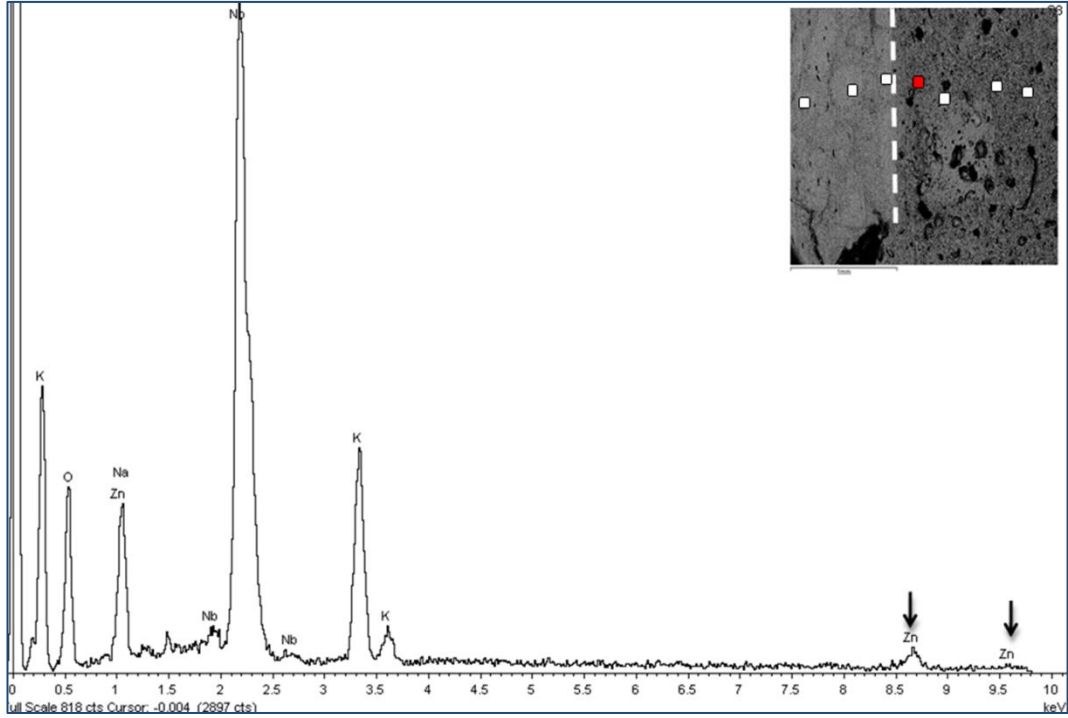
Şekil 4.14 ZnO-KNN difüzyon çiftin analiz alınan bölgeler ve elementel dağılım



Şekil 4.15 Pt işaretleyicili difüzyon çiftinden elde edilen birleşik EDX - WDX spektrumları



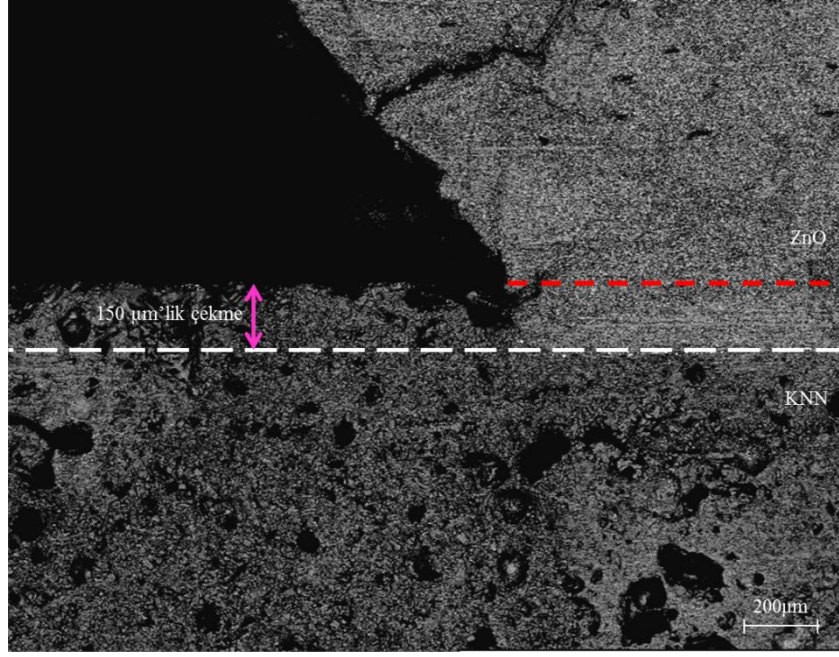
Şekil 4.15 (devam) Pt işaretleyicili difüzyon çiftinden elde edilen birleşik EDX - WDX spektrumları



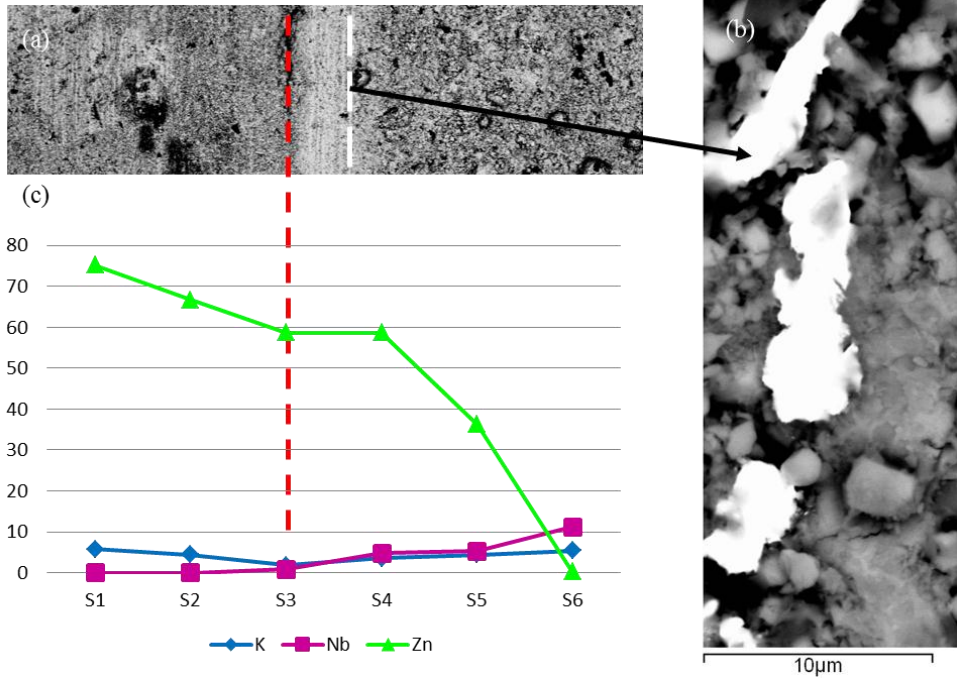
Şekil 4.16 KNN bölgesinden alınan EDX spektrumu

Bu sonuçların yanı sıra ZnO'in KNN yoğunluğunu arttırdığının bir başka kanıtı ise, bu difüzyon çifti çalışmasında açıkça gözlenmiştir (Şekil 4.17) şöyle ki sinterleme öncesinde KNN'in yarısını kapatacak şekilde ZnO pelet kapatılmış ve ZnO ile kapanmamış bölgede daha az çekme görülmüş, yoğunluğu daha düşük çıkmıştır. Şekil 4.17'de beyaz kesikli çizgi ile gösterilen bölge KNN ve ZnO arasındaki sinterleme sonrası kontak çizgisi olup, KNN'in ZnO ile kontak yapmadığı alt bölgede daha az çekme olduğu açıkça görülmektedir.

ZnO ve KNN arasında ısıl işlem öncesi Pt ile işaretlenen ara yüzey yaklaşık 200 μm kadar KNN tarafına kaymıştır (Şekil 4.18). Şekil 4.18 (a)'da kırmızı çizgi ile gösterilen KNN ve ZnO arasındaki ilk kontak bölgesi iken beyaz kesikli çizgi sinterleme sonrasındaki kontak bölgesidir. Pt işaretleyici Kirkendall etkisi olarak bilinen şekildeki gibi difüzyon hızı fazla olan bileşenin olduğu tarafa doğru kaymıştır. Bu sonuç KNN'in ZnO içerisine daha hızlı difüze ettiğini gösterir ve bu 200 μm 'lik bölge KNN ve ZnO'in oluşturduğu difüzyon bölgesidir (Şekil 4.18 (b)). Pt'in KNN tarafında ZnO neredeyse gözlenmezken, ZnO tarafında K ve Nb gözlenmiştir. Na ise daha önce de belirttiği gibi WDX çalışmaları sonucunda miktarsal sonuç verilemesede, ZnO içerisinde görülmüştür.



Şekil 4.17 ZnO'li ve ZnO'siz sinterlenen KNN numunesinin farkını gösteren geri yansıyan elektron görüntüsü

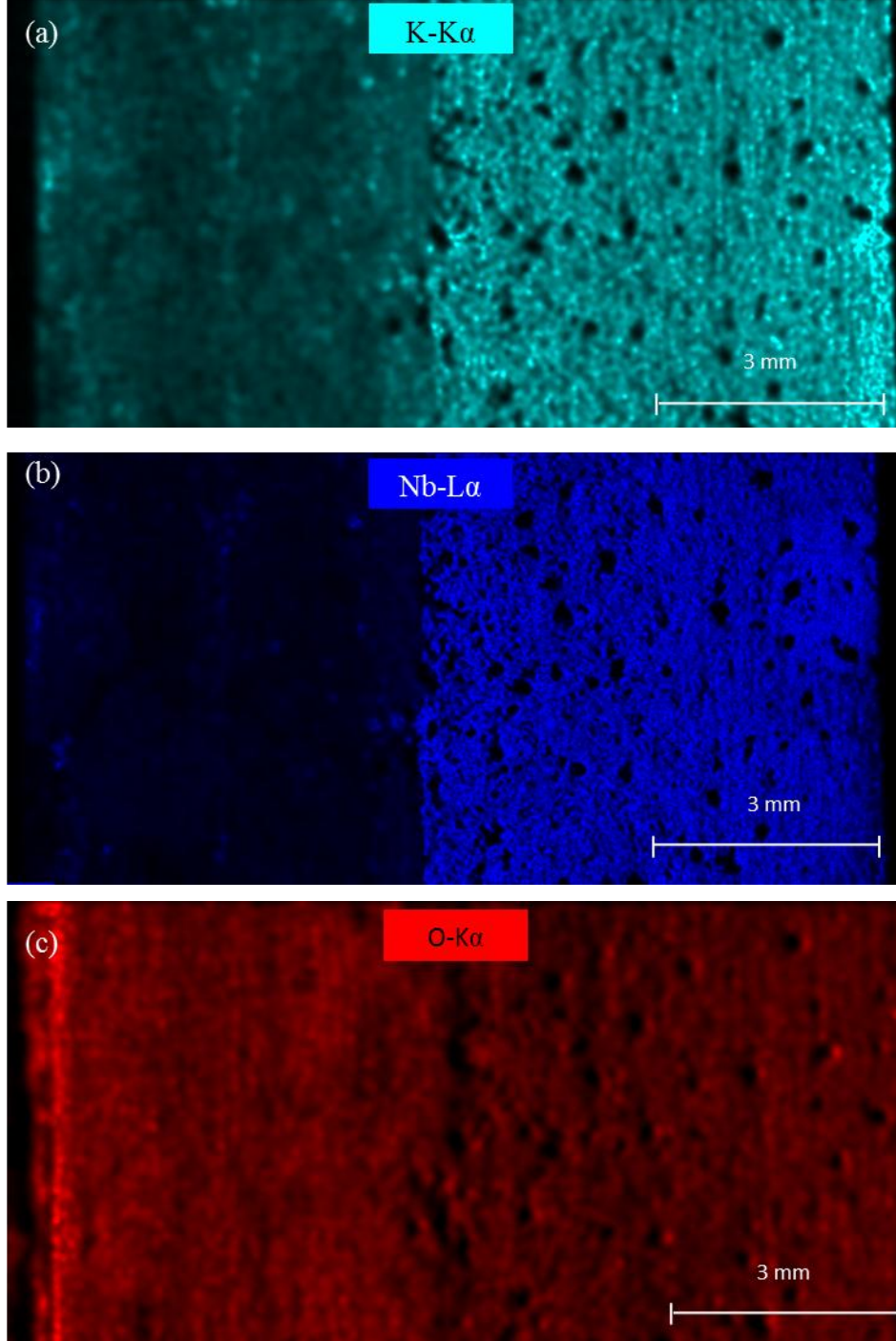


Şekil 4.18 ZnO-KNN Pt işaretleyicili difüzyon çiftinin şematik özeti

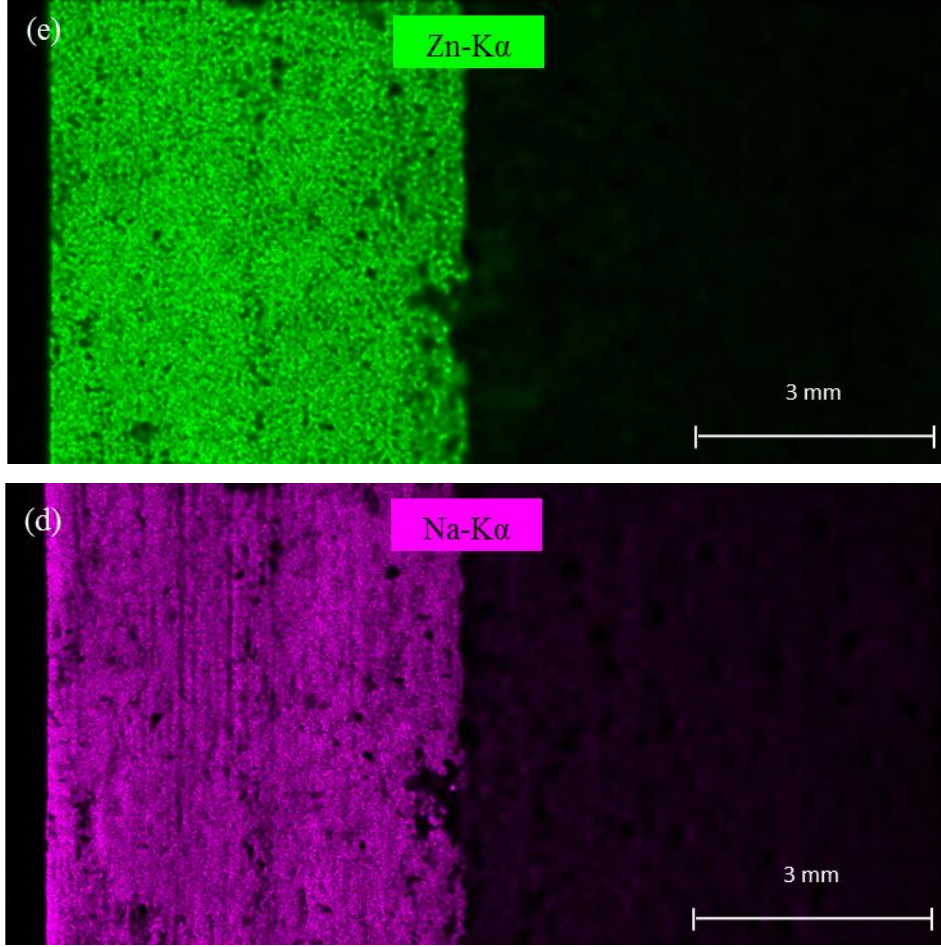
4.2.1. İşaretleyicisiz difüzyon çifti analizleri

Pt'in işaretleyici olarak kullanıldığı sistemde, KNN ve ZnO ara yüzeyinde difüzyonu herhangi bir şekilde etkileyecek bir sistemin varlığı olmadan difüzyon

davranışının nasıl olacağı belirlenmek istenmiştir. Bu amaçla Pt işaretleyicili difüzyon çifti ile aynı koşullarda çalışılan işaretleyici kullanılmayan difüzyon çifti hazırlanmış ve haritalama önceki sistem ile aynı sebeplerden benzer şekilde çıkmış (Şekil 4.19).

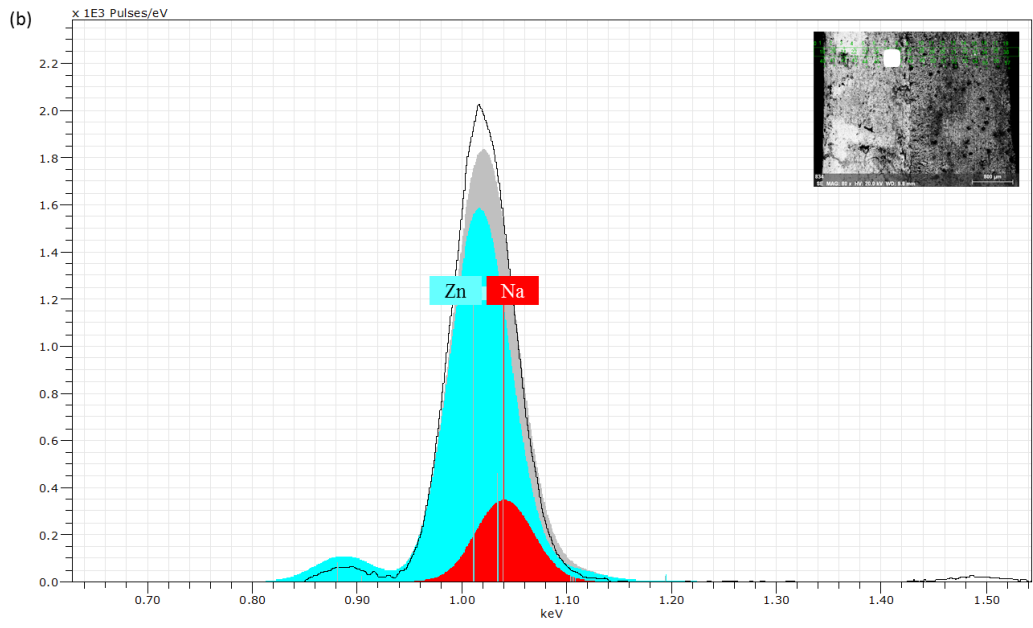
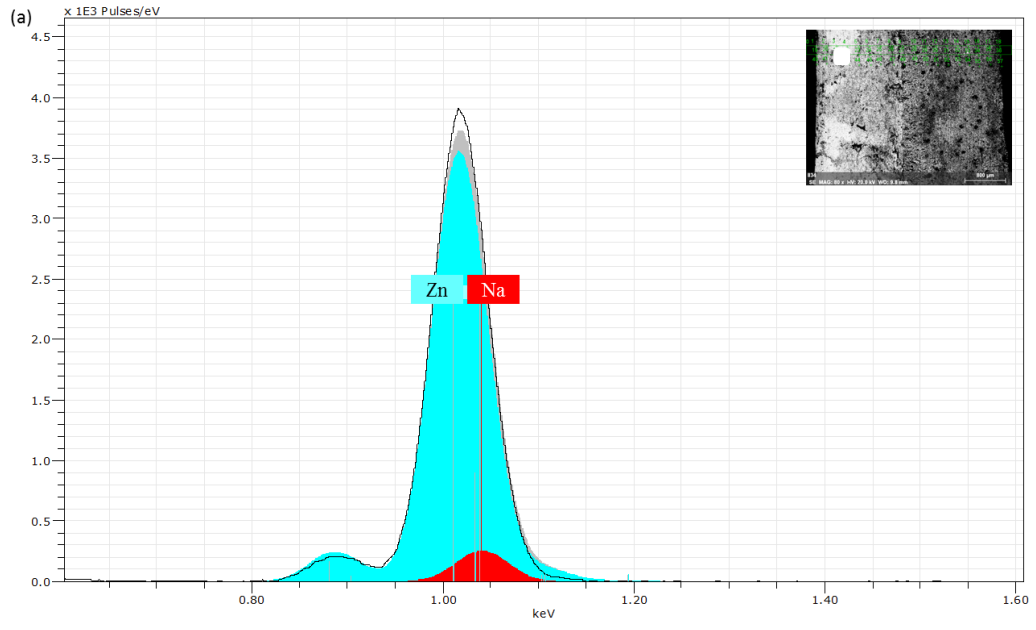


Şekil 4.19 İşaretleyicisiz difüzyon çiftinin elementel haritaları (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na ve (e) Zn

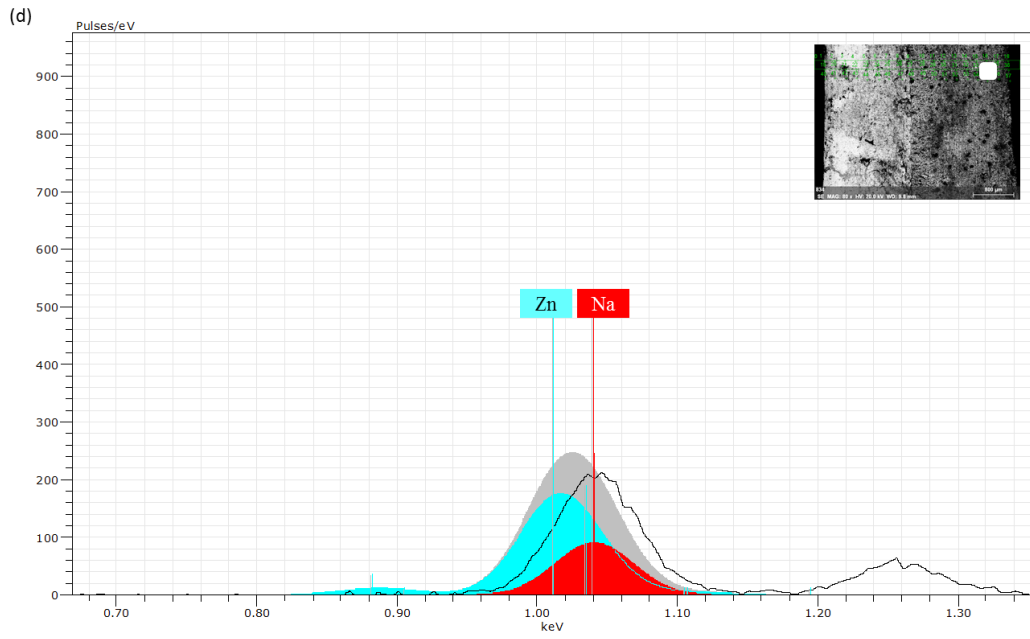
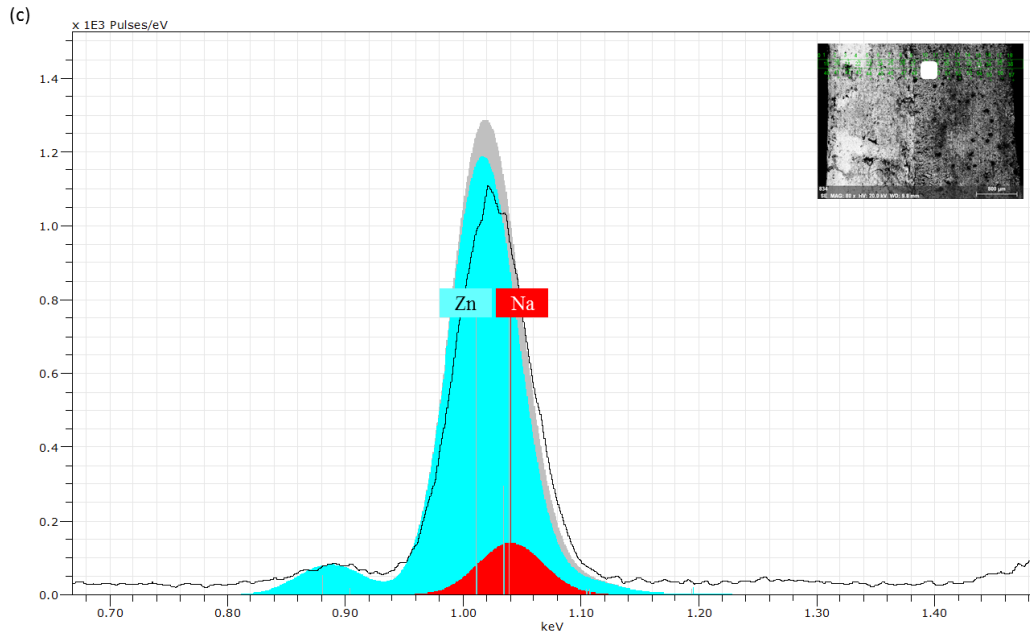


Şekil 4.19 (Devam) İşaretleyicisiz difüzyon çiftinin elementel haritaları (a) K, (b) Nb, (c) O, (d) Na ve (e) Zn

İşaretleyici kullanılmamış olan difüzyon çiftinde de EDX elementel haritalama Pt'li sistem ile benzer şekilde sonuç vermiş, K, Nb ve O'in genel dağılımı gözlemlenebilirken Zn ve Na'da doğru sonuçlar elde edilememiştir. Önceki sisteme benzer şekilde nokta analizi ve etkileşimli ZAF düzeltme arka plan modeli kullanılarak alınmış ve çözümlenmiş spektrum sonuçları Şekil 4.Şekil 4.20'de verilmistir.

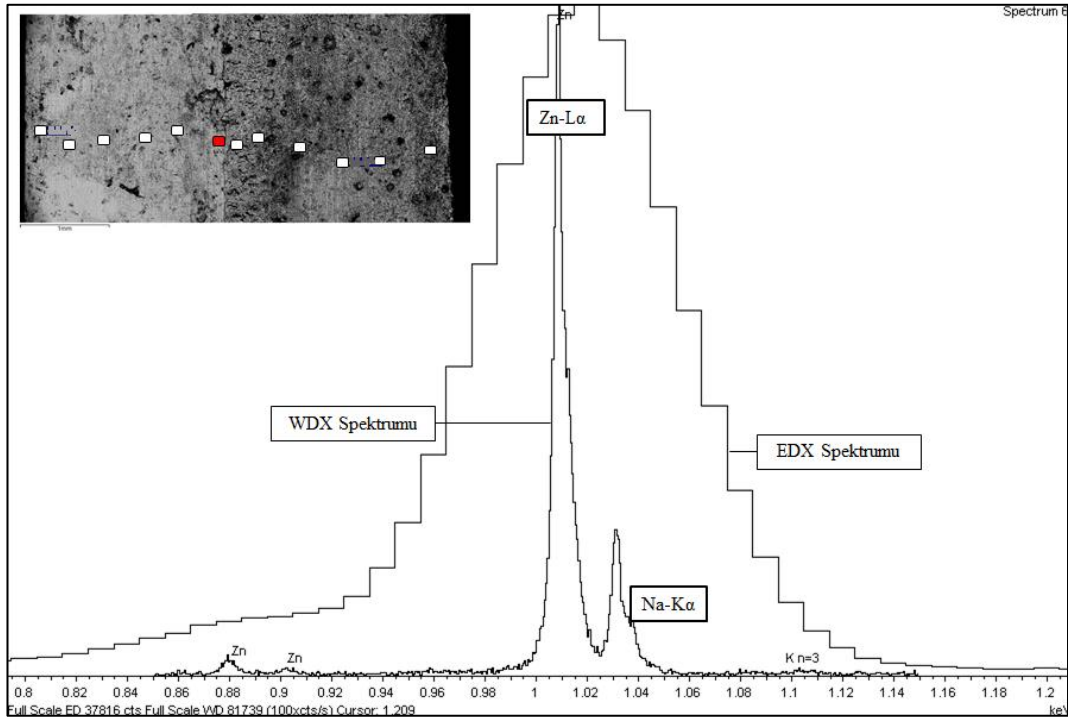
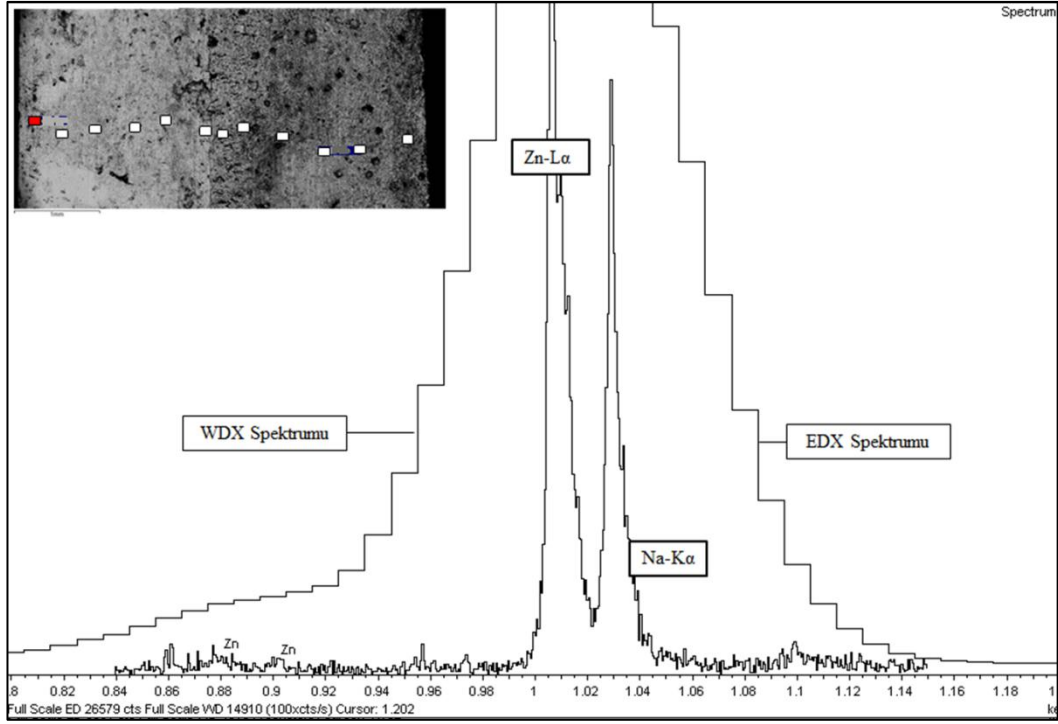


Şekil 4.20 Pt'siz difüzyon çiftinden alınan çözümlenmiş EDX spektrumları

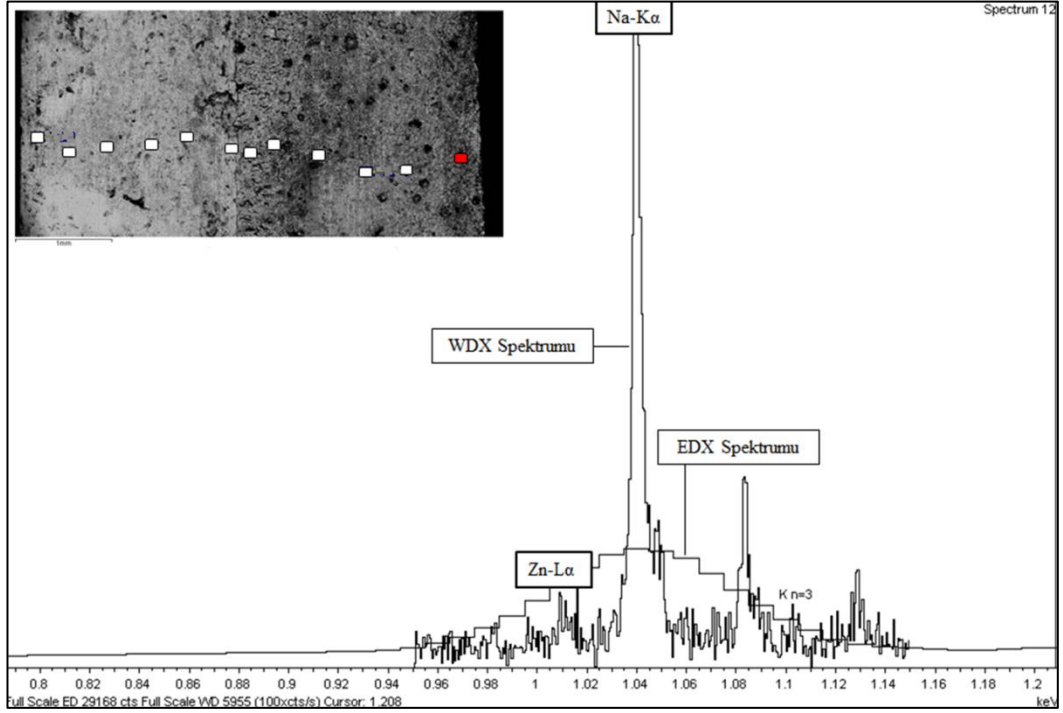
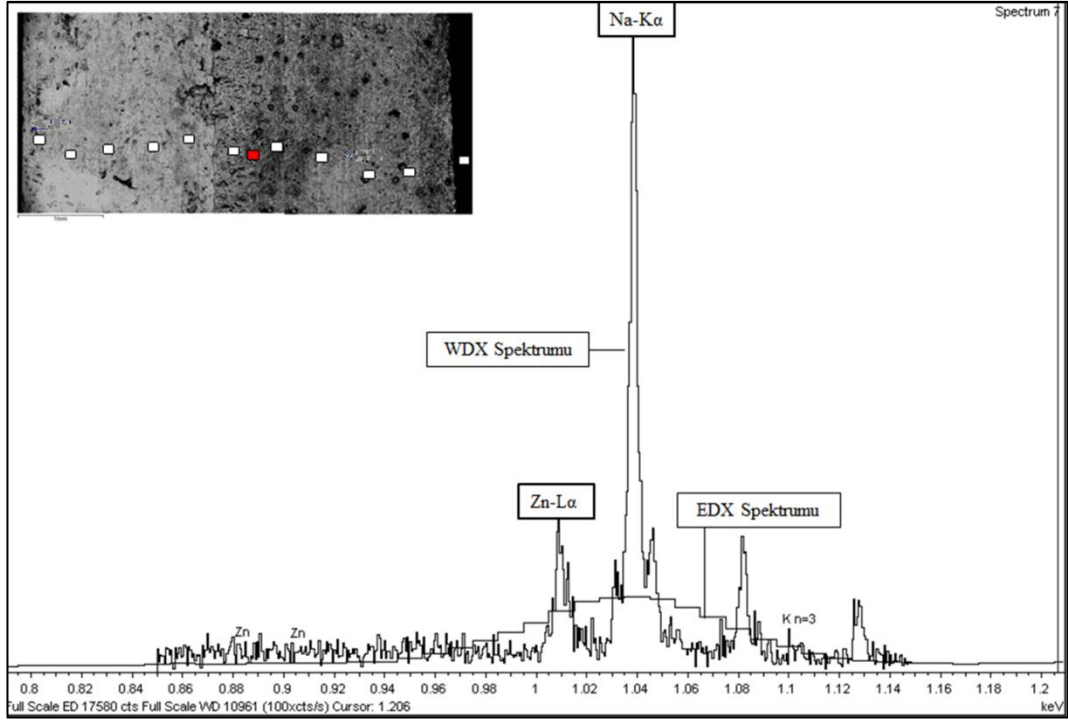


Şekil 4.20 (Devamı) Pt'siz difüzyon çiftinden alınan çözümlenmiş EDX spektrumları

Pt işaretleyici kullanılarak hazırlanan difüzyon çifti çalışmasında olduğu gibi EDX analizi Na ve Zn'nun birlikte olduğu sistemlerde çözümü yeterli olmadığı için WDX analizi ile desteklenmesi gerekir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 İşaretleysiz difüzyon çiftinden elde edilen birleşik EDX - WDX spektrumları



Şekil 4.21 (Devamı) İşaretleycisiz difüzyon çiftinden elde edilen birleşik EDX - WDX spektrumları

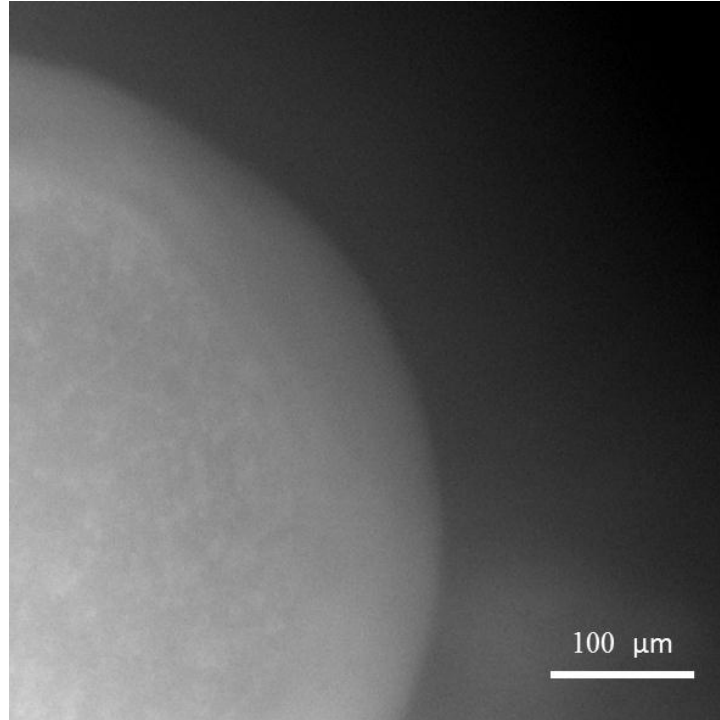
Difüzyon çifti çalışmasından difüzyon tabakasının gözlenmesi, Şekil 4.5’de görülen ve ZnO olduğu düşünülen çökeltilerin uygun koşullarda zamanla difüze olacağı düşünülerek ısıtılma tabii tutulmuş numunelerden hazırlanan TEM çalışmalarını aşağıdaki gibidir.

4.6. Molce % 2 ZnO Katkılı SPS Sonrası 950°C’de 5 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri

4.6.1.STEM-EDX analizleri

SPS’ten siyahlaşmış olarak alınan numune, 950°C’de 5 saat ısıl işlem sonrasında beyaz renge geri dönmüştür. SPS yapıldıktan sonra TEM için gören numuneler iyon dilimleme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu numuneler daha önce 2zn-0pl sps olarak isimlendirilmiş, % 2 ZnO katkıli olarak SPS yapılmış ısıl işlem görmemiş KNN numunesinden farklı olarak elektron demeti altında daha az sarılanmıştır.

STEM analizleri sonucunda, ısıl işlem görmemiş numunede gözlemlenen ve tanelere kıyasla Zn miktarının daha fazla olduğu düşünölen çökeltilerden, 1050°C’de 5 saat ısıl işlem gören numunede de gözlenmiştir (Şekil 4.22). Isıl işlem görmemiş numunenin aşırı derecede şarılanması nedeni ile kimyasal analizi yapılamamış fakat ısıl işlemden sonra bu numunelerden STEM-EDX analizi yapılabilmıştır (Şekil 4.23- Şekil 4.24).

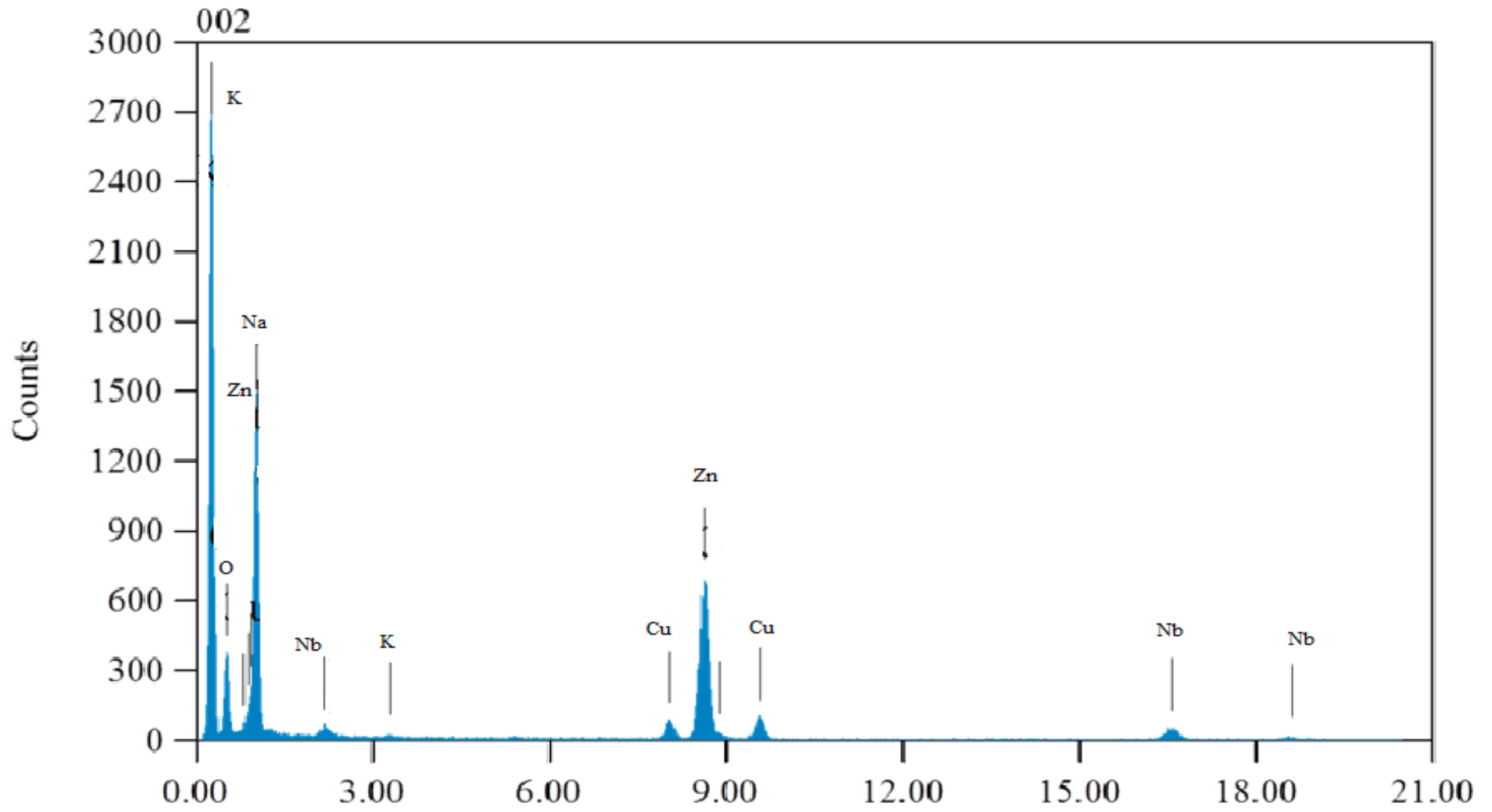


Şekil 4.22 950°C’de 5 sa ısıl işlem görmüş % 2 ZnO katkıli KNN numunesindeki çökeltinin STEM-DF görüntüsü

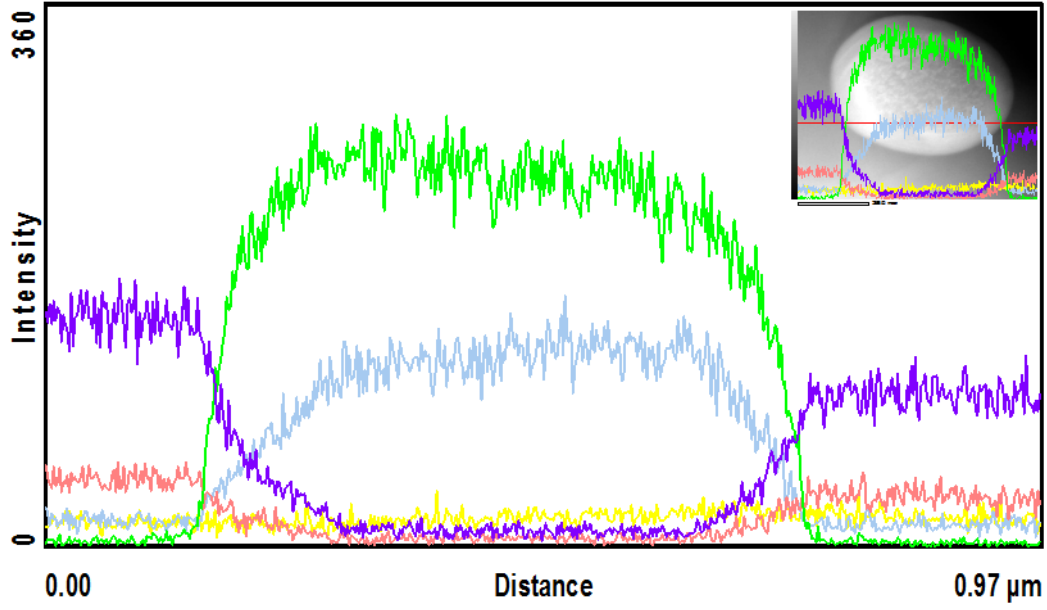
950°C’de 5 saat ısıtıl işlem görmüş KNN numunesindeki çökeltilerden alınan STEM-EDX analizleri sonucunda, önceki analizlerden tahmin edildiği gibi, sistemin kalanına kıyasla çökeltilerin Zn’ca daha zengin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23).

STEM görüntülemesi sırasında bu çökeltilerin etrafında farklı zıtlığa sahip bir bölgenin olduğu dikkat çekerken, çökeltinin tamamını çevreleyen bu tabakanın zıtlığının KNN’e doğru değiştiği görülmektedir (Şekil 4.23). Bu bölgenin difüzyon çifti çalışmasında gözlemlenen ara difüzyon tabakası olabileceği düşünülerek gerçekleştirilen ve Şekil 4.24’de gösterilen çizgi analizi sonucunda Zn’un KNN yönüne doğru, K ve Nb’un çökeltiye doğru difüz olduğu hatta K ve Nb’un, Zn’a kıyasla daha fazla ilerlediği belirlenmiştir.

Bu sonuçlar, ZnO-KNN difüzyon çifti çalışmasındaki sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir. Difüzyon çiftlerinde ZnO tarafında her noktada görülen K ve Nb, KNN tarafında görülen Zn miktarından fazla olması ile benzerlik göstermektedir. Na miktarı ise Zn ile aynıdır. Na, ZnO ile aynı haritayı verme sebebi yine Na’un ana piki olan 1072 eV’daki Na-K kenarı ile 1020 eV’daki Zn-L kenarıdır. 50 eV’luk bu fark JED2300T detektörünün 133 eV olan enerji çözünürlüğü için yeterli değildir. Ayrıca numune 5 saat ısıtıl işlem görmesine rağmen, ısıtıl işlem görmeyen numune kadar olmasa da, elektron demeti altında şarjlanmakta ve hareket etmektedir. Bu nedenle, KNN tanesi içerisinde Zn olup olmadığı ve ikincil fazın içerisindeki Na olup olmadığını anlamak amacı ile enerji çözünürlüğü yaklaşık 1 eV olan ve daha hızlı analiz imkanı sunan EELS analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.23 Çökeltiden alınmış STEM- EDX spektrumu



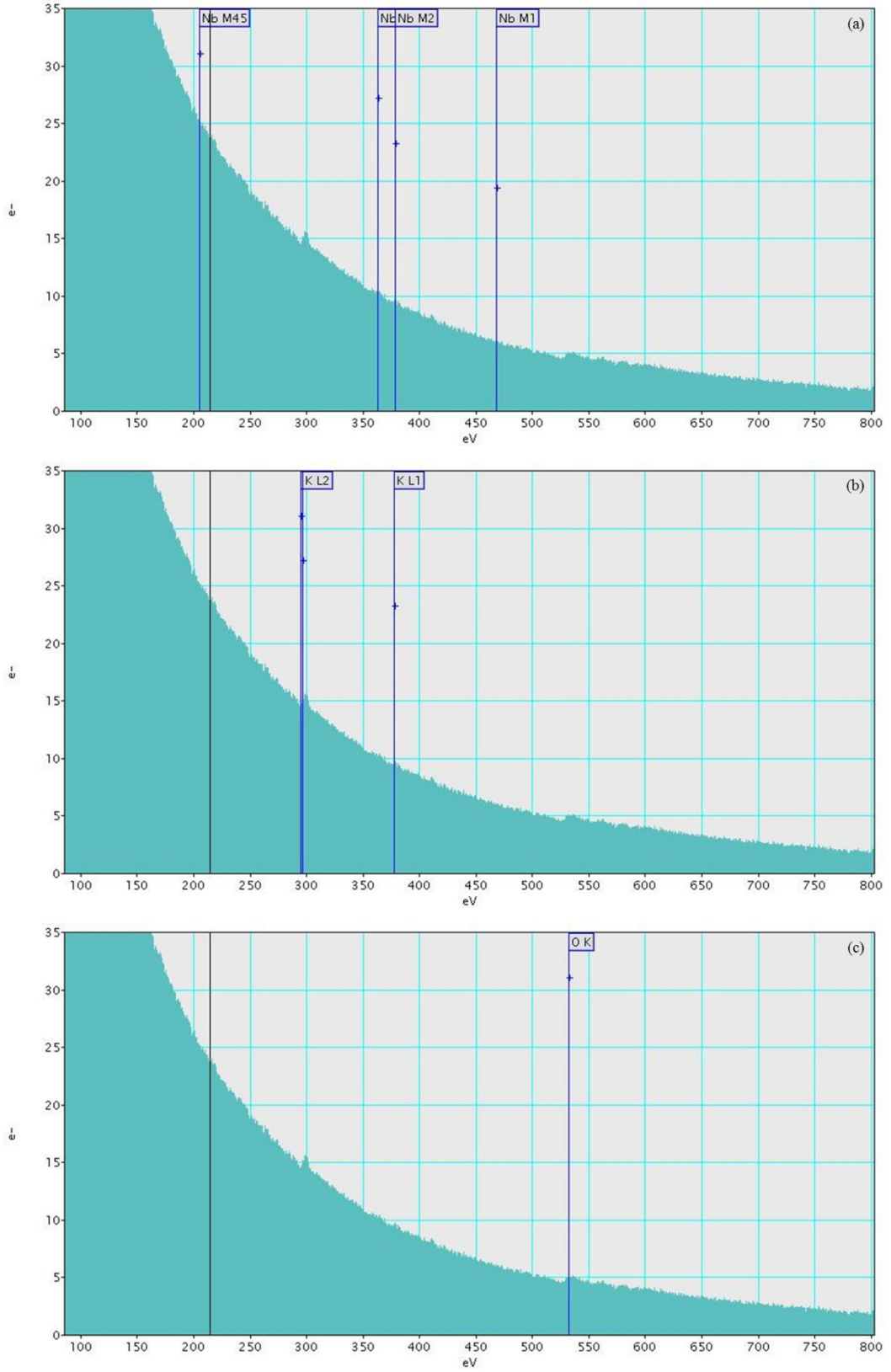
Şekil 4.24 Çökeltiden alınan STEM EDX çizgi analizi

4.6.2. EELS analizleri

EELS analizi prosedüründe önce analizlerin sağlıklı olabilmesi için düşük enerji kaybı bölgesinde, sıfır kayıp piki (ZLP) ayarı yapılması gerekir. Genellikle kimyasal analizler, kenarların birbirinden daha uzak ve belirgin olması nedeni ile yüksek enerji kaybı bölgesindeki kenarlardan yapılır. Bununla birlikte düşük enerji kaybı bölgesi numune kalınlığı, plazmon kırınımına bağlı olarak numunenin elektronik yapısı gibi pek çok bilgi taşır. Ayrıca elementlerin düşük enerji kayıplarındaki kenarlarının kesit alanları uygun ise elementel analize olarak sağlar.

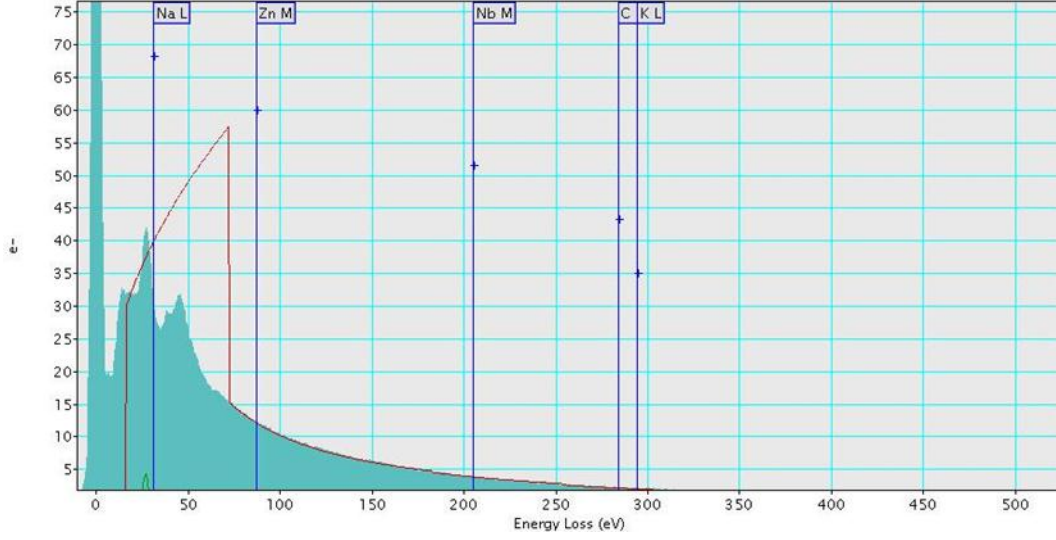
Numune kalınlığının EELS analizi, analiz için uygun olduğu yani, t/MPF (kalınlık/elektron ortalama serbest yolu) oranının 1'in altında olduğu bölgeden alınan ZLP, ayarlanmasından sonra kayıt edilir.

ZLP bölgesinden KNN ve ZnO'nun kenarlarının olduğu bölgeler ve kesit alan belirleme çalışmaları Şekil 4.25'de verilmiştir. KNN'ni oluşturan elementlerden Nb, K ve O kenarlarının bazıları ZLP ile birlikte görüntülenebilmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 KNN tanesinden alınan düşük enerjideki EEL Spektrumu (a) Nb-M kerarı, (b) K-L kenarı, (c) O-K kenarı

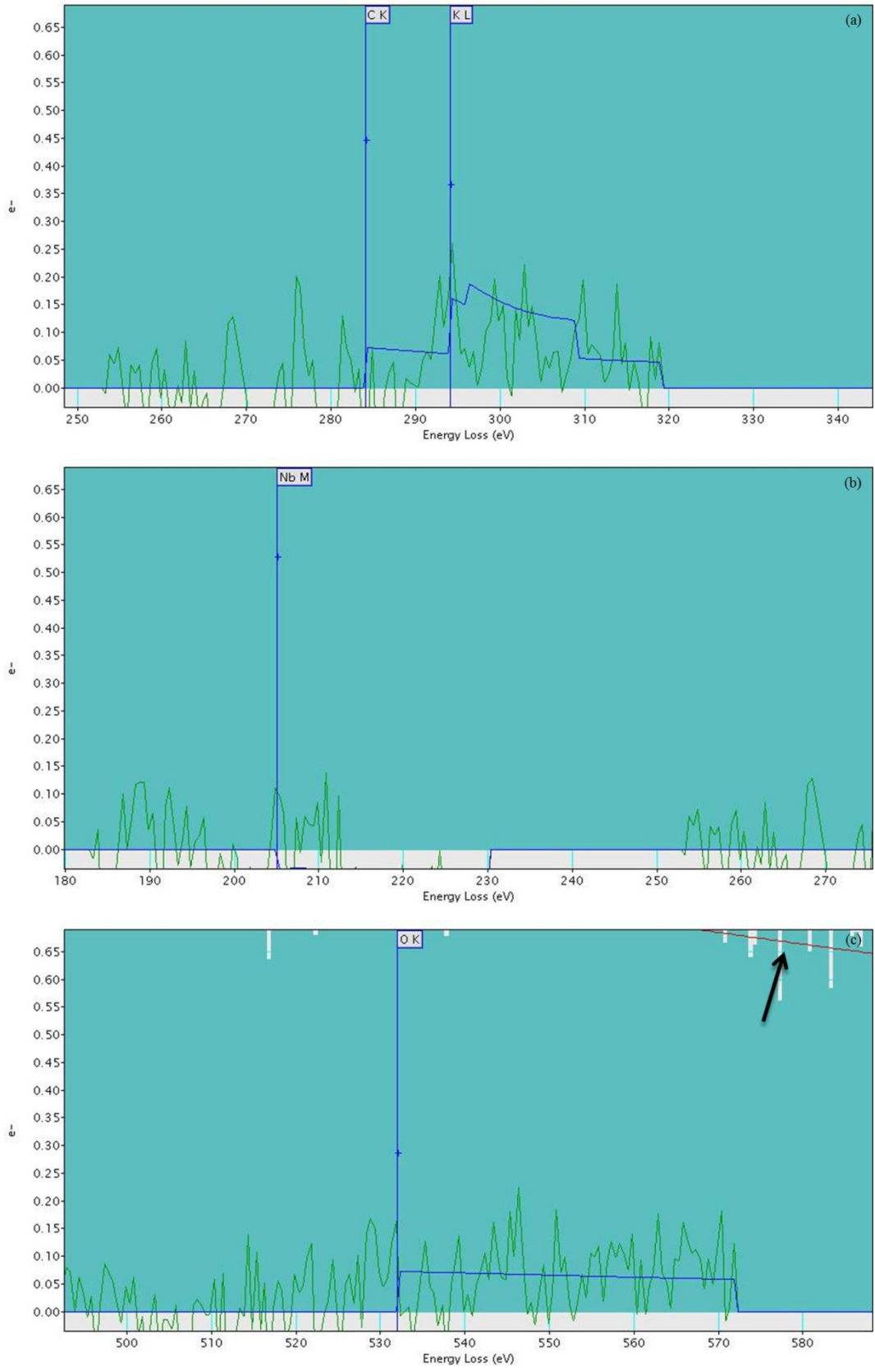
Na kenarı ise daha problemlili olup, daha düşük enerji kaybı bölgesinde hatta plazmon kırınım bölgesindedir. Bu yüzden Na dahil edilerek arka plan giderilmesi ve miktarsal analiz yapıldığında, arka plan kenar ile az miktarda sistem hariç tüm sistemleri destekleyen Power law modeli ile tam örtüşmemiştir (Şekil 4.26).



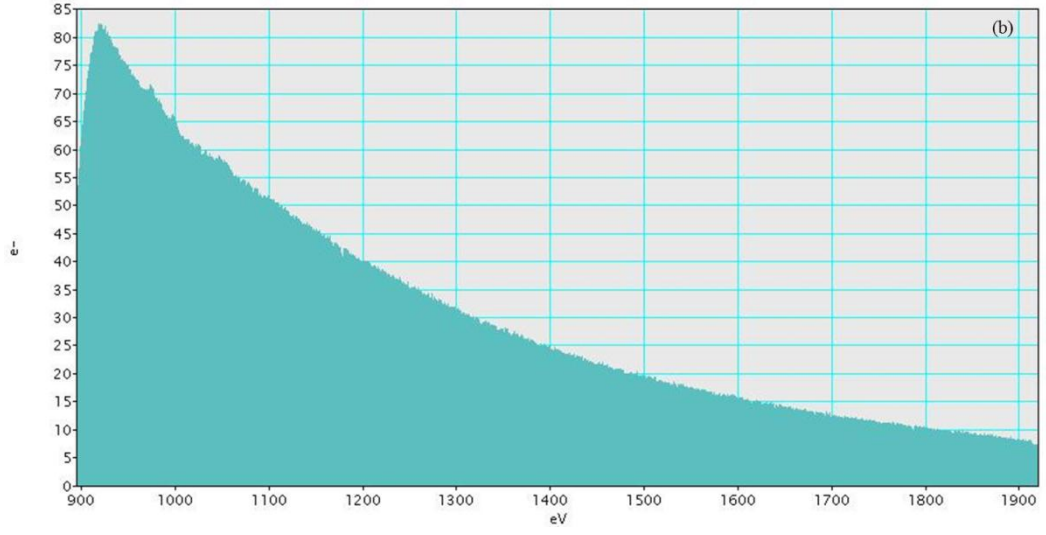
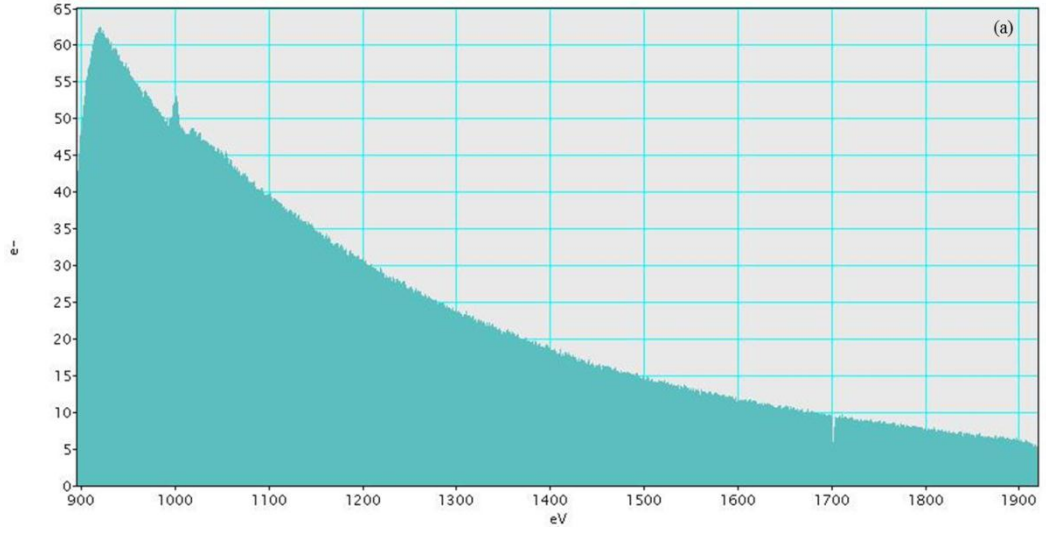
Şekil 4.26 ZLP miktarsal analiz kesit alanı

Modelin bu sistemde uygun çakışma sağlayamadığının bir başka göstergesi ise alınan X kesitlerin sonuçlarıyla daha açık bir şekilde açığa çıkmıştır. Şekil 4.27 (a), (b) ve (c)' de yeşil çizgi ile gösterilen X kesitlerde, arka plan çıkarıldıktan sonra olması gereken şekilde gözlenememiştir, sadece gürültüden ibarettir.

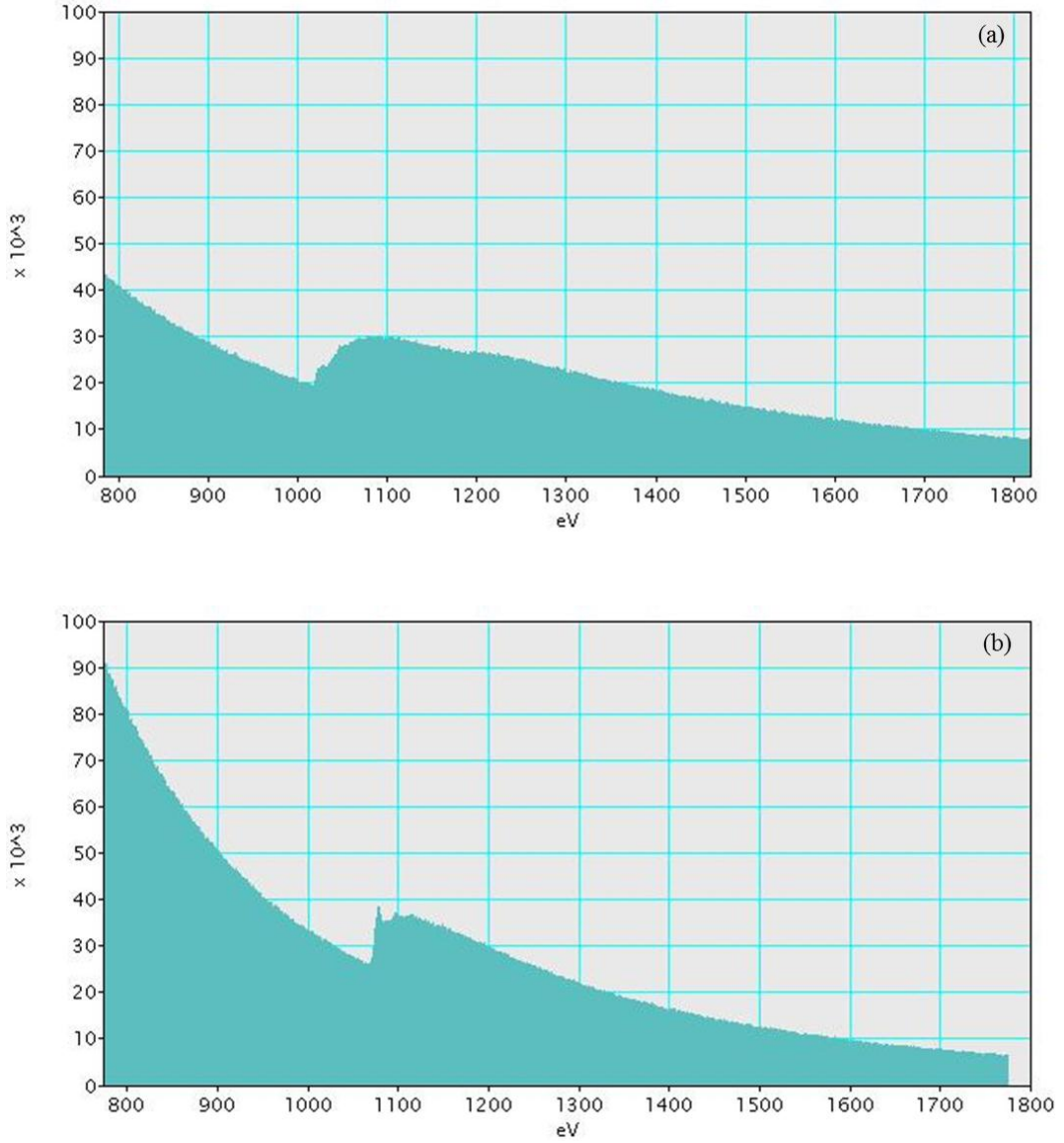
Kimyasal analiz amacı ile özellikle EDX ile belirlenemeyen Zn ve Na kenarlarını görüntülemek amacı ile 1020 eV ve 1072 eV'ü kapsayacak şekilde 0,5 eV/kanal dağılım ile 15 s ve 20 s bekleme süresi ile alınan spektrum ise Şekil 4.28'de verilmiştir. 15 s bekleme süresinin düşük gelme ihtimaline karşılık 20 s bekleme süresi ile spektrum tekrar alınmış ancak spektrum kesintisiz olmasına rağmen normal koşullarda 1020 eV ve 1072 eV'de referans spektrumlarına benzer spektrumlar alınamamıştır (Şekil 4.29).



Şekil 4.27 Arka plan giderildikten sonraki (a) C ve K, (b) Nb ve (c) Nb için X kesitler



Şekil 4.28 900eV'dan itibaren EELS Spektrumu 0,5 eV/kanal (a) 15s (b) 20s bekleme süresi



Şekil 4.29 Zn'dan ve NaCl'den alınan (a) Zn_L ve Na_K referans EEL spektrumları [41]

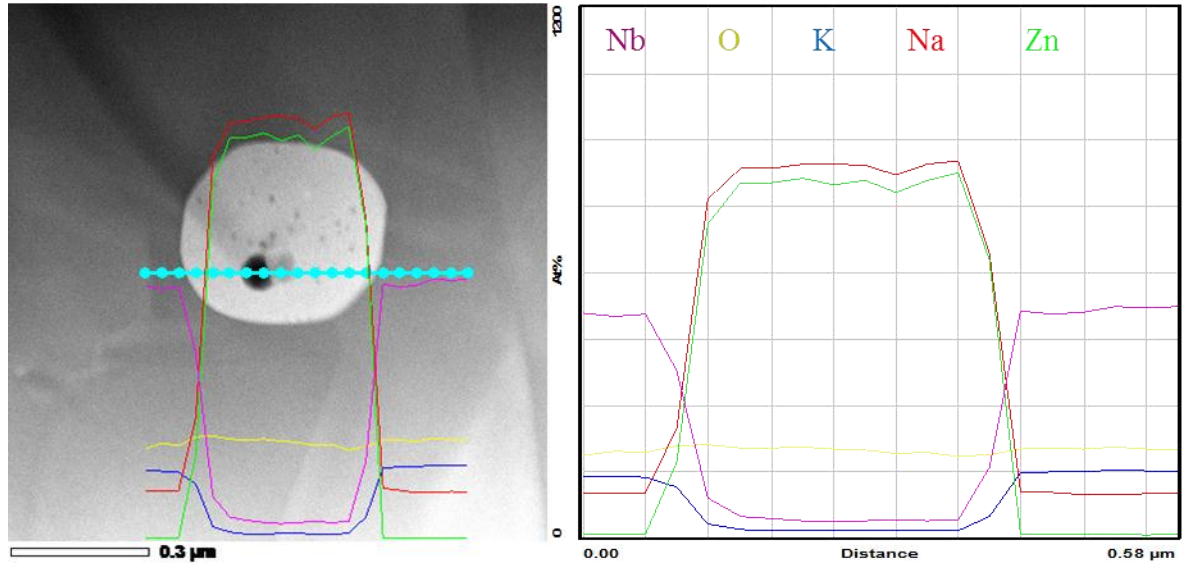
4.7. Molce % 2 ZnO katkılı SPS sonrası 950°C'de 20 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri

950°C'de 5 saat ısıl işlem görmüş numunenin EDX sonuçlarına bakılarak yeterli zaman verilmesi durumunda çökeltilerin dağılacağı düşünülerek ısıl işlem süresi arttırmış ve 950°C'de 20 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur.

4.7.1. STEM-EDX analizleri

20 saat ısıtılma işlemi görmüş numunede çökeltilerde çok büyük bir değişiklik görülmemiştir (Şekil 4.30).

SPS ile hazırlanan diğer iki numunede olduğu gibi 20 saat ısıtılma işlemi görmüş numunede şarjlanma problemi yaşanmış ve numunenin hareket etmesine engel olunamamıştır. Kısa analiz süresi ve yüksek enerji çözünürlük imkanı sağlaması nedeni ile özellikle tane ve çökeltide farklı miktarlarda bulunan K, Nb, Na ve Zn için EFTEM analizi yapılmıştır.



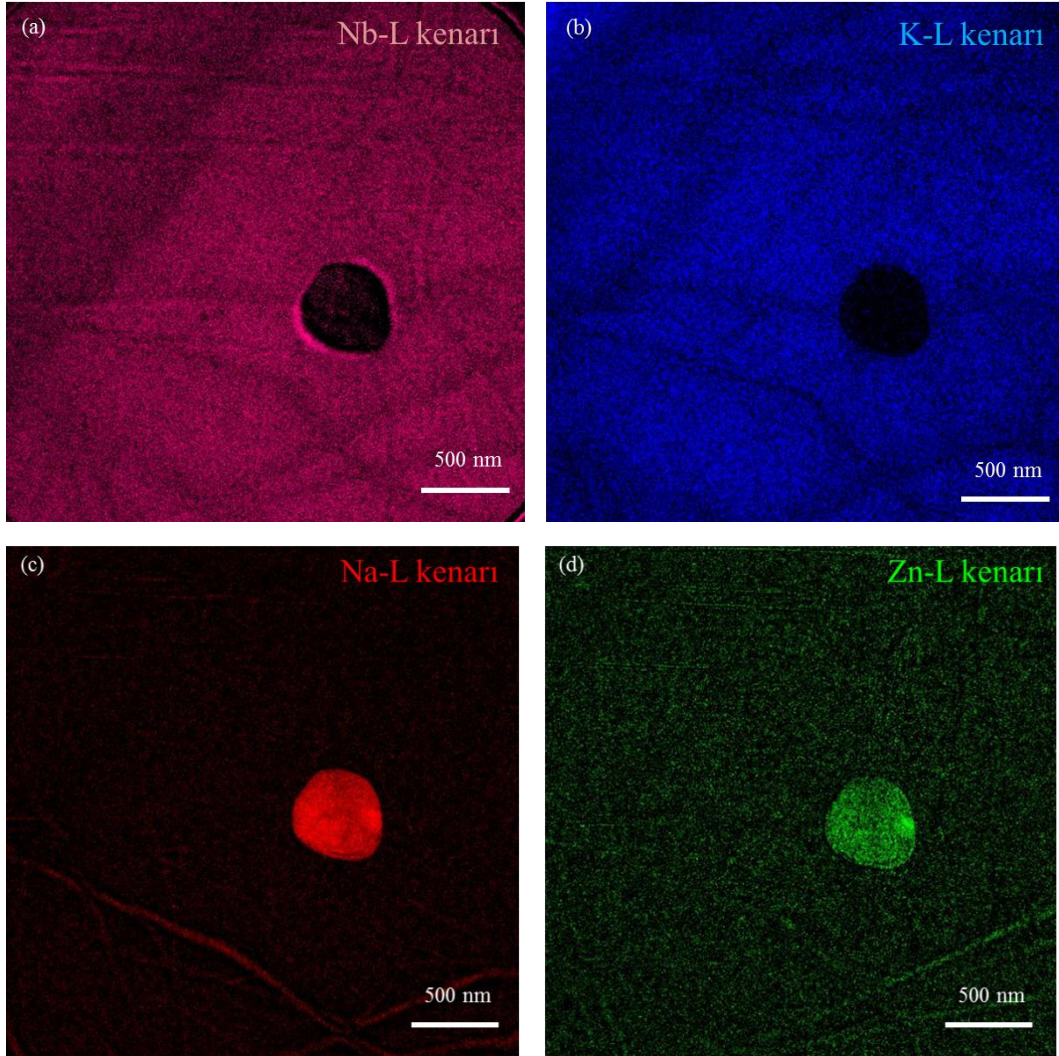
Şekil 4.30 STEM 20 noktadan alınan çizgi analizi

4.7.2. EFTEM analizleri

EFTEM analizleri K ve Nb'un tanelerde yoğun, çökeltilerde ise daha az Zn'un ise çökeltilerde fazla olduğunu göstermiştir (Şekil 4.31).

Şekil 4.31 (c)'de ise durum olması gerekenden farklıdır. Normalde Na elementinin KNN tanesi içerisinde fazla olması beklenir. Beklenenin aksine EFTEM analizine göre çökeltide daha fazla görülmektedir. Na'un çökeltide konsantrasyon farkına bağlı difüz olma ihtimali çökeltide fazla olduğundan ortadan kalkmaktadır. Na ancak reaksiyona girerek çökelti içerisine difüz olabilir ki, bu ihtimal çökelti etrafında Na miktarının azaldığı bir bölge oluşturması

gerekir ayrıca çökeltideki Na miktarına bakarak bu bölgenin de oldukça kalın bir bölge olması gerekir. Bu bulguların hiçbiri ile karşılaşılmadığından, Na ile Zn haritalarının hemen hemen aynı olmasının açıklaması, Şekil 4.29 (a)'da gösterilen Zn-L kenarının geniş bir kenar olması ve yaklaşık 1300 – 1400 eV'lara kadar etkisini devam ettirmesi ve ayrıca Şekil 4.29 (b)'de gösterilen Na-K kenarı ile benzerlik göstermesidir. Bu sebepten 3 pencere elementel haritalama olarak adlandırılan ve EEL Spectrumunda kenarı 3 pencereye bölerek haritalama yapan bu yöntemin sağlıklı bir sonuç vermesi için öncelikli olarak EEL Spectrumunun özelliğini anlamak gerekir. Bu nedenle Zn ve Na piklerinin EFTEM ile neden ayrılamadığı EELS analizleri sonucunda daha iyi anlaşılacaktır.



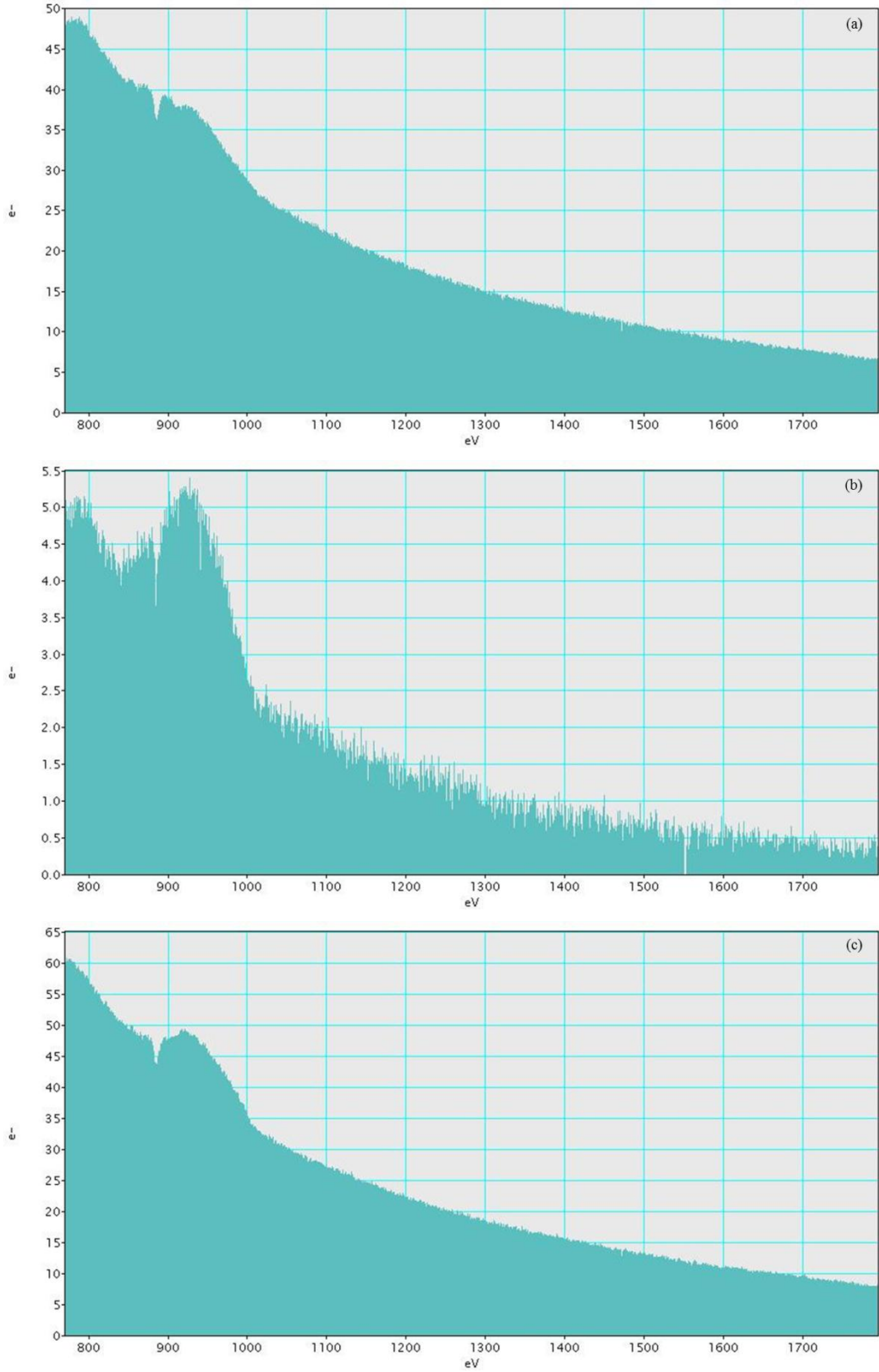
Şekil 4.31 EFTEM haritaları:(a) Nb-L kenarı, (b) K-L kenarı, (c) Na-K kenarı ve (d) Zn-L kenarı

4.7.3. EELS analizleri

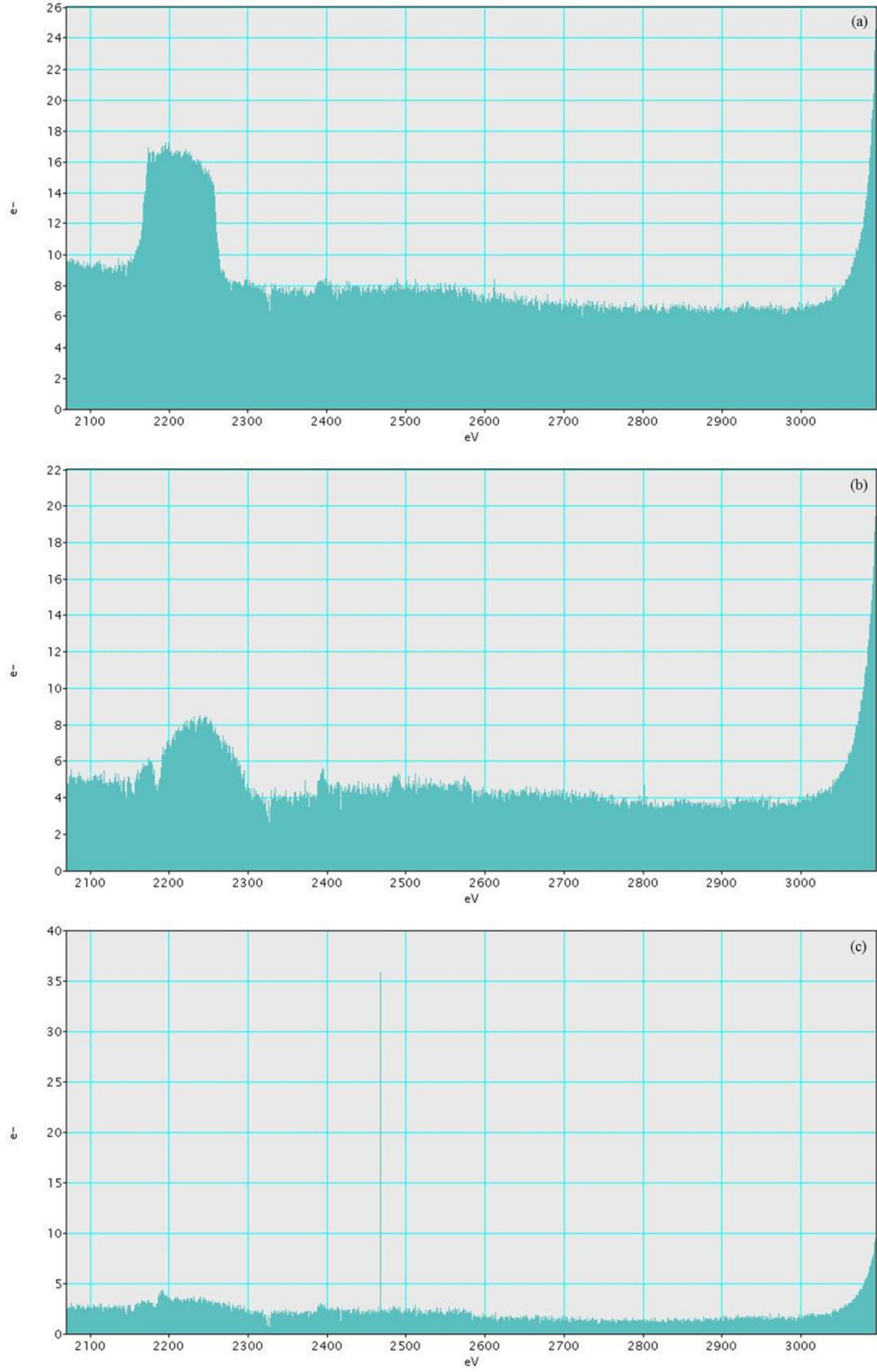
Daha önceden de belirtildiği gibi her elementin elektronlar ile etkileşimi karakteristiktir ve bu sayede EELS elementel ve kimyasal analiz imkanı sağlar. EEL Spektrumu, malzeme içerisindeki element miktarı ve elementin kesit alanı ile ilişkilidir. Kesit alanı ise toplama açısına bağlıdır [42]. Kırınım (diffartion) modunda alınan analizlerde toplama açısı kamera mesafesi ile değiştiğinden, elementlerin hangi kamera mesafesinde en iyi sinyal verdiğini anlamak amacı ile farklı GIF (Gatan Imaging Filter) kamera mesafelerinde aynı koşullarda spektrumlar alınmıştır. Bu sayede kamera mesafesi değiştirilerek düzgün EELSpektrumu alınamama sebebinin kesit alandan kaynaklanıp kaynaklanmadığı da anlaşılmaya çalışılmıştır. Bu çalışma yapılırken özellikle sınır değerlere yakın çalışılmış ve 1, 1.2 ve 15 cm'de 900 eV'dan ve 1 cm, 8 cm ve 12 cm'de 2200 eV'dan başlayarak spektrumlar alınmıştır (Şekil 4.32 ve Şekil 4.33).

2200 eV bölgesinde Nb'un kesit alanını belirlemek ve aynı olayın tekrarlanıp tekrarlanmayacağını anlamak amacı ile yine farklı kamera mesafelerinde alınmıştır.

Tüm enerji kaybı değerlerinde ve farklı kamera mesafelerinde ne yazık ki istenilen şekilde düzgün spektrumlar elde edilememiştir.

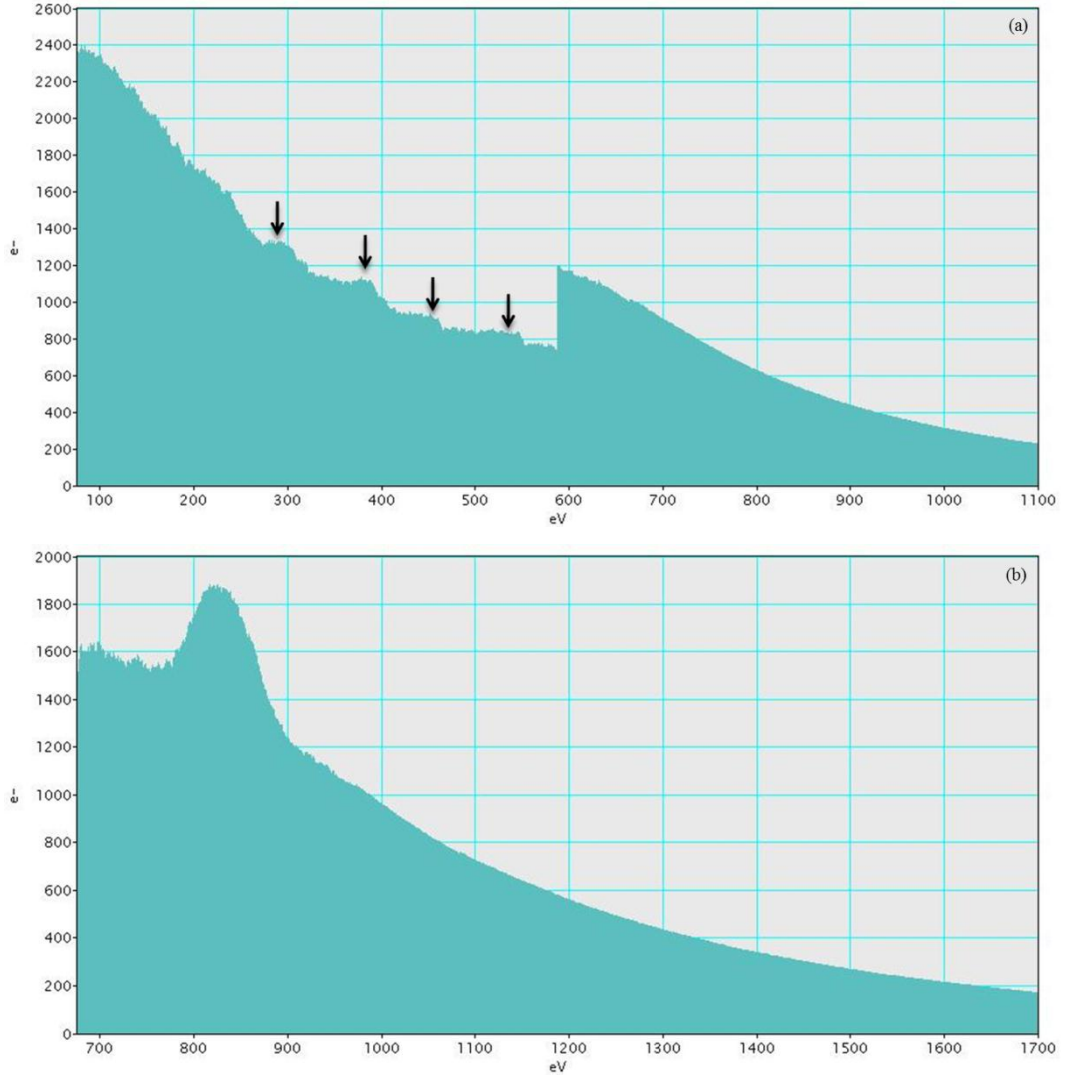


Şekil 4.32 Farklı GIF kamera mesafesinde 900 eV'dan başlayarak alınan EELSpektrumları: (a) 1.2 cm, (b) 1.5 cm ve (c) 15 cm



Şekil 4.33 Farklı GIF kamera mesafesinde 2200 eV'dan başlayarak alınan EELS spektrumları:
(a) 1 cm, (b) 8 cm ve (c) 12 cm

Farklı kamera mesafelerinde Digital Micrograph (DM)'a girilen spektrum değerinin olduğu yerde pik oluştuğu görülmüştür. Her kamera mesafesinde farklı bir şekilde oluşması plazmon kırınımından kaynaklanacağı yönünde fikir vermektedir. Bunun doğruluğunu belirlemek amacı ile plazmon kırınımının daha belirgin olacağı numunenin kalın yani t/MFP oranının 1,49 olduğu, bölgesinden analiz yapılarak, spektrumların değişimleri izlenmiştir (Şekil 4.34).

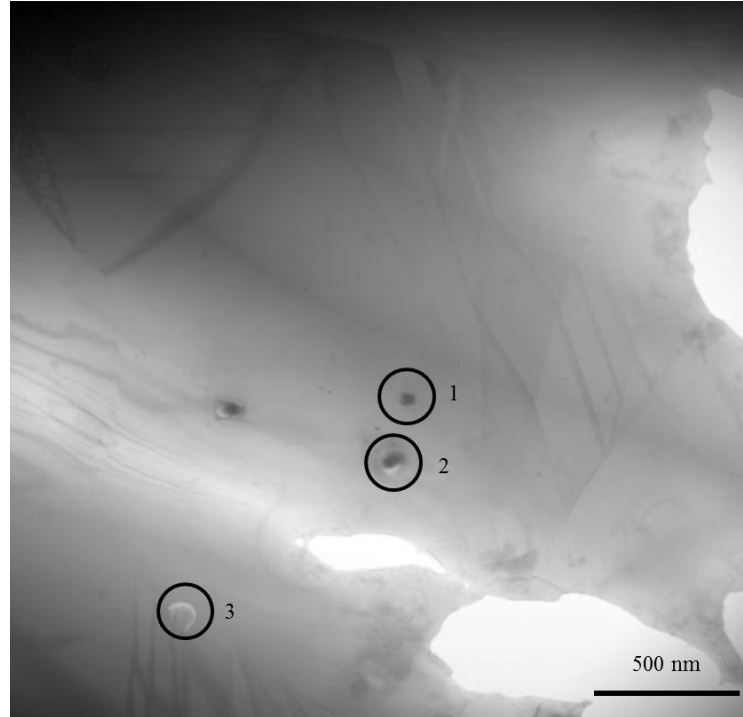


Şekil 4.34 t/MFP oranının 1.49 olduğu bölgeden (a) 200 eV başlangıç (b) 800 eV başlangıç değeri seçilerek alınan EEL Spektrumları

Şekil 4.34 (a)'da plazmon kırınımından kaynaklanan 4 pik açıkça gözlenmektedir. Ayrıca Şekil 4.34 (b)'de görülen pik daha önceden yapılan analizlerde farklı enerji değerlerinde gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda spektrumun plazmon kırınımından kaynaklı olarak düzgün sonuç vermediği anlaşılmıştır.

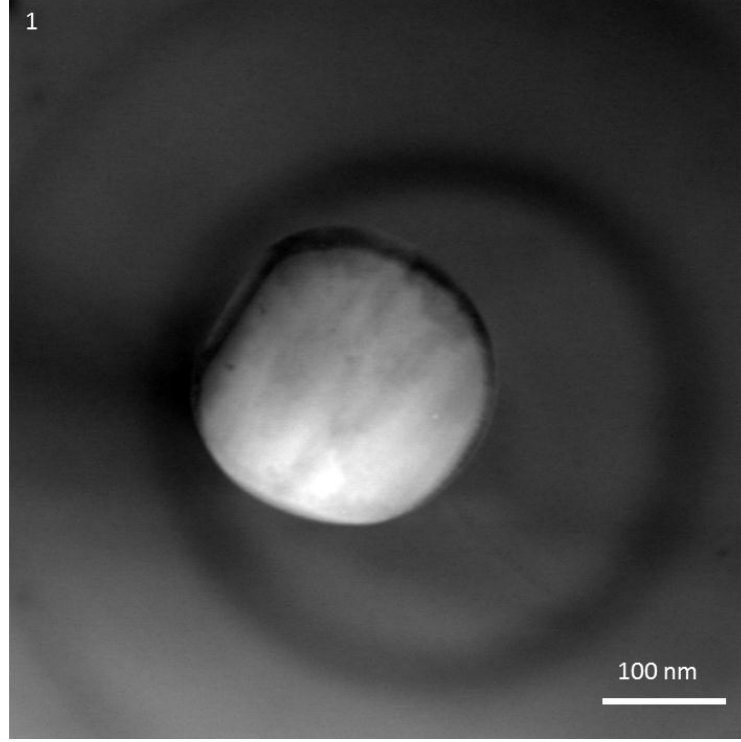
4.8. Molce % 2 ZnO Katkılı SPS Sonrası 1050°C'de 5 Saat Isıl İşlem Görmüş KNN Numunesinin TEM Analizleri

Numunelerde yüksek çözünürlükle görüntüleme ve analitik analizlerde sorun yaşanırken, ZnO'in sistemdeki işlevi de net olarak belirlenememiştir. Bu yüzden analizleri iyileştirme ve problemleri anlamaya yönelik çalışmalar devam ederken, ZnO'in etkisini anlamaya yönelik de çalışılmıştır. 950°C de reaksiyon çok yavaş ilerlediğinden ya da gerçekleşmediğinden, numune 1050°C'de 5 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. 1050°C'de 5 saat ısıtılma tabi tutulmuş numunede STEM EDX analizi sonuçlarına göre iki farklı çökelti çeşidine rastlanmıştır (Şekil 4.35).

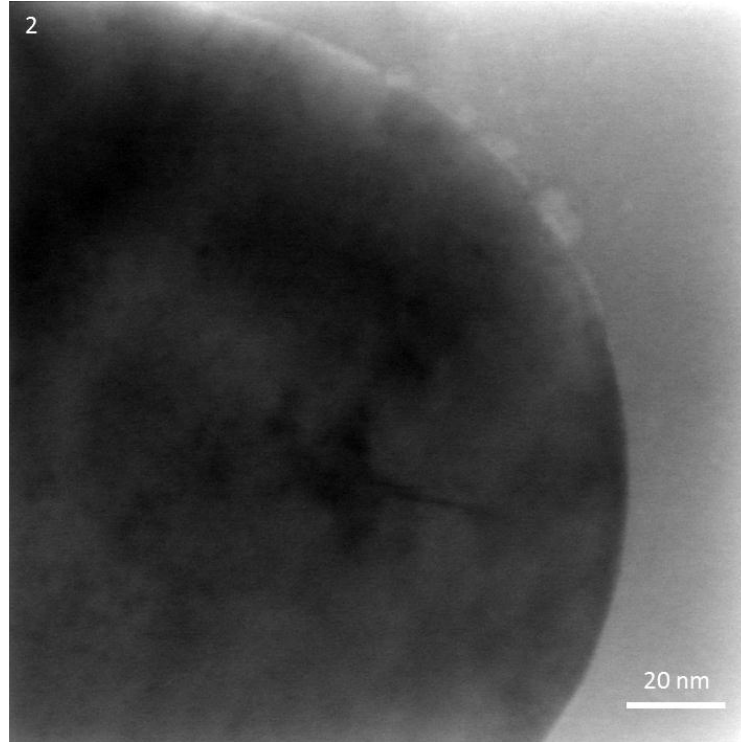


Şekil 4.35 % 2 ZnO katkı SPS sonrası 1050°C'de 5 saat ısıtılma görmüş numunesinden alınan STEM aydınlık alan görüntüsü

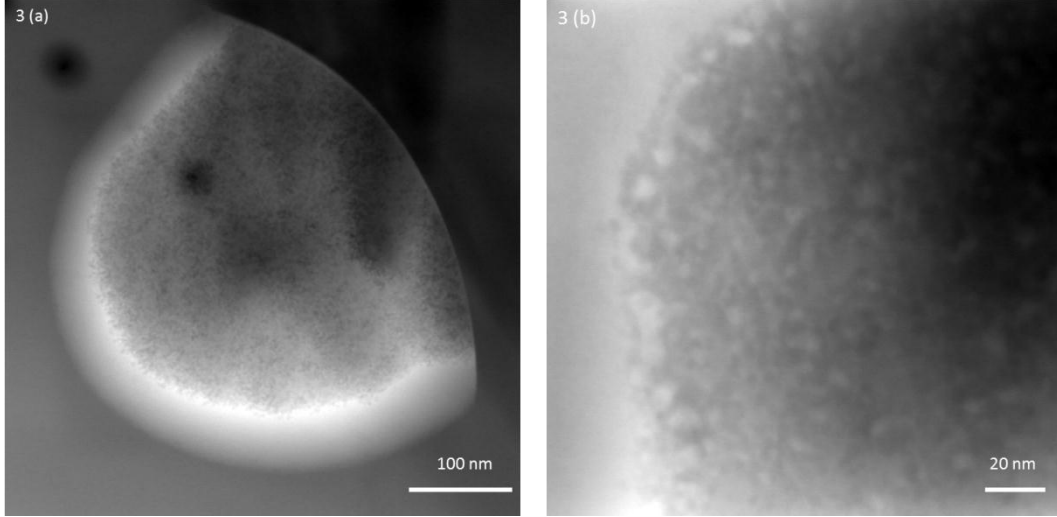
Şekil 4.35’de 1, 2 ve 3 numara ile gösterilen bölgelerin, yüksek büyütmede alınmış görüntüleri Şekil 4.36 – Şekil 4.38 verilmiştir.



Şekil 4.36 1 numara ile gösterilen çökeltinin 500 Kx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü



Şekil 4.37 2 numara ile gösterilen çökeltinin 2 Mx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü

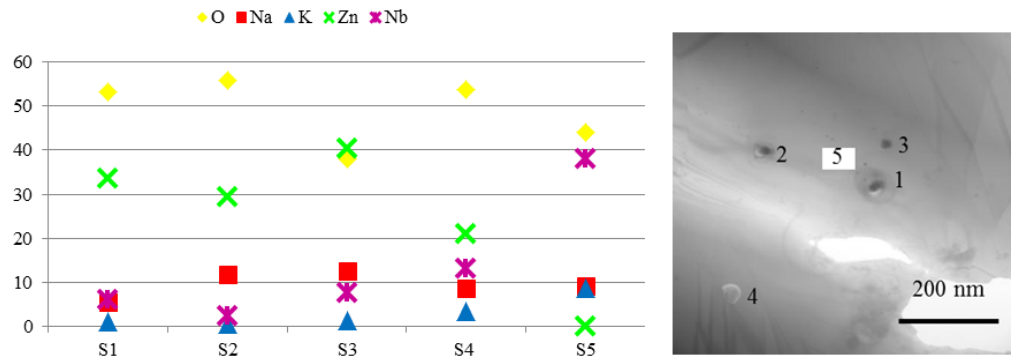


Şekil 4.38 3 numara ile gösterilen çökeltinin (a) 300 Kx (b) 2 Mx büyütmedeki STEM aydınlık alan görüntüsü

Şekil 4.36 ve 4.37'deki çökelti birbirlere benzemekle birlikte Şekil 4.37'deki çökeltinin üst kısmında Şekil 4.38'e benzer yapılar oluşmaya başladığı izlenimi veren farklı bir faz (sıvı faz gibi) oluşumu gözlenmiştir.

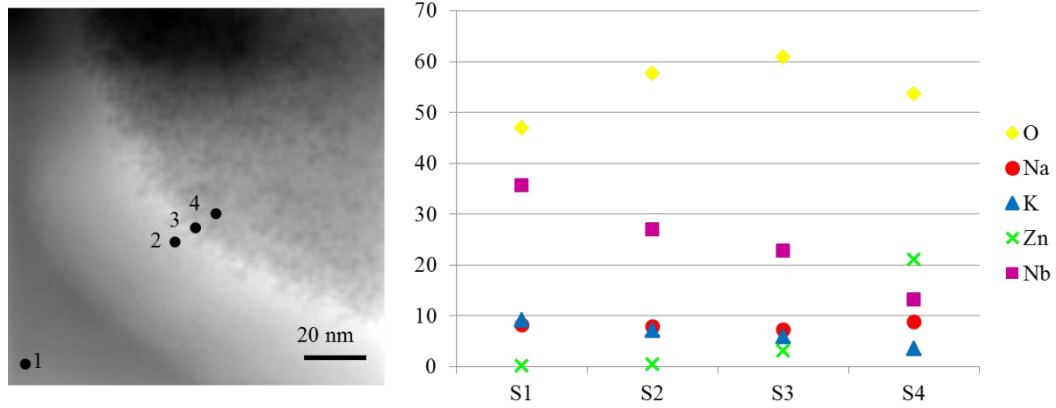
Özellikle Şekil 4.38 (a) ve (b)'de gösterilen çökelti hem etrafındaki difüzyon tabakası gibi görülen kontrast farkı oluşturan bölge ile hem de içinde daha küçük çökelti ile diğerlerinden farklıdır. Ayrıca çökeltinin "D" harfine benzer bir şekilde yayıldığı gözlenmiştir ve benzer şekle sahip bu çökelti numunenin başka bölgelerinde de rastlanmıştır.

Çökelti farklı yapıda oldukları sadece STEM görüntülerinden değil yapılan EDX analizleri sonucunda da belirlenmiştir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39 Çökelti alman EDX spektrumları ve yerleri

Şekil 4.39’da gösterilen çökeltinin etrafında gözlenen ve difüzyon tabakası olduğu düşünülen tabakanın kimyasal analizi ise Şekil 4.40’da verilmiştir. Çökeltinin etrafında KNN tanesine yaklaştıkça K ve Nb artışının gözleendiği, Zn’un ise azaldığı bir tabaka varlığı söz konusudur ancak Na için ne yazık ki kesin bir şey söylemek mümkün değildir.



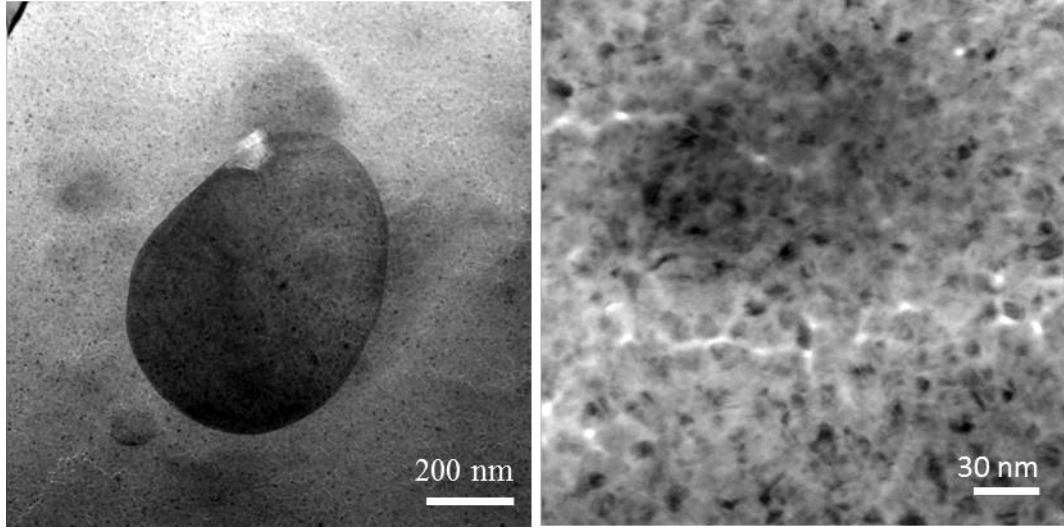
Şekil 4.40 3 numaralı bölgedeki çökeltinin STEM EDX analizlerinin yapıldığı bölgeler ve elementlerin miktarsal dağılımları

4.9. Analitik TEM Analizlerini İyileştirmeye Yönelik Yapılan Altın Kaplama Çalışmaları

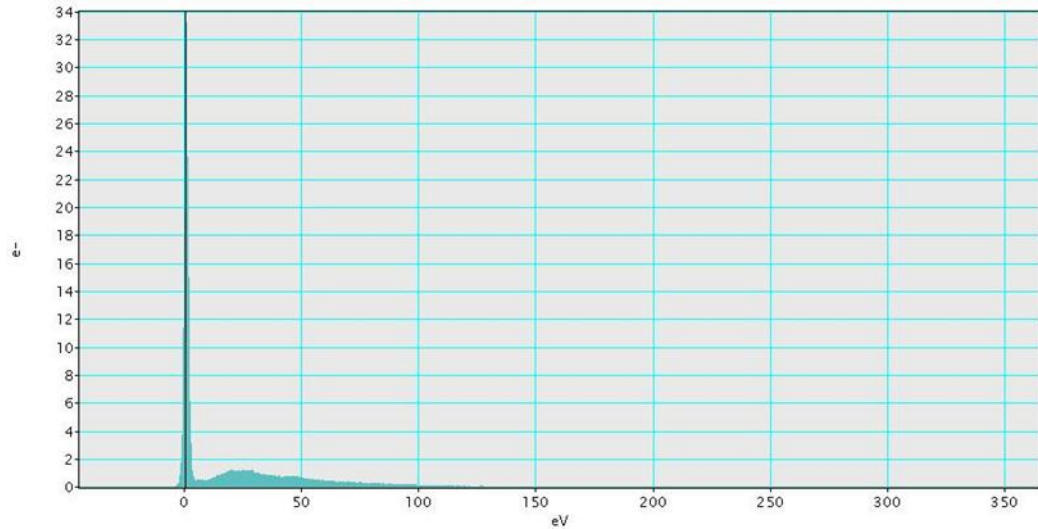
Tüm sistemlerde yapılan analizler, SPS ile hızlı ve yüksek basınçta gerçekleşen sinterleme sonucunda tane içi ve arasında bulunan çökeltelerde Zn bulunduğunu ve KNN ve ZnO arasında karşılıklı difüzyon olduğunu göstermektedir. Fakat analizlerde ne yazık ki Na’un davranışı ve Zn’nun tane içerisine girip girmediği net belirlenememiştir. Bunu belirlemenin tek yolu düzgün EELSpektrumu elde edilmesidir. Bu amaçla şarjlanmayı önlemeye yönelik numuneler buharlaştırma yöntemi ile C ve çığalama yöntemi ile de Au kaplanmıştır. C kaplamada numunenin şarjlanması, muhtemelen kaplama süresinin yetersizliğinden, tam olarak engellenememiştir. SPS süresince sistem içerisine C girebileceği ihtimali ve C ile K piklerinin birbirlerine yakın olması sebebi ile analitik çalışmalarda, yanlış yönlendirmeye sebep olacağı ihtimali nedeniyle, C kaplama yapılmamasına karar verilmiştir. Au kaplama ise numunenin şarjlanmasına engel olur iken Au kaplanmış numunedan alınan STEM

aydınlık alan görüntülerinden de anlaşılacağı gibi STEM’de zıtlığı bağlı görüntü çözünürlüğü yok etmiştir (Şekil 4.41). Görüntülerden malzeme üzerine kaplanmış olan Au adacıkları açıkça görülmektedir. Au kaplama STEM ve HRTEM görüntülerini iyileştirmemiştir. EELS analizinde ise durum biraz farklıdır.

Daha önce aynı koşullarda alınan EEL Spektrumlarından farklı olarak Şekil 4.42’de ZLP spektrumunda düşük enerji kaybı bölgesinde plazmon kırınımının azaldığı açıkça görülmektedir.

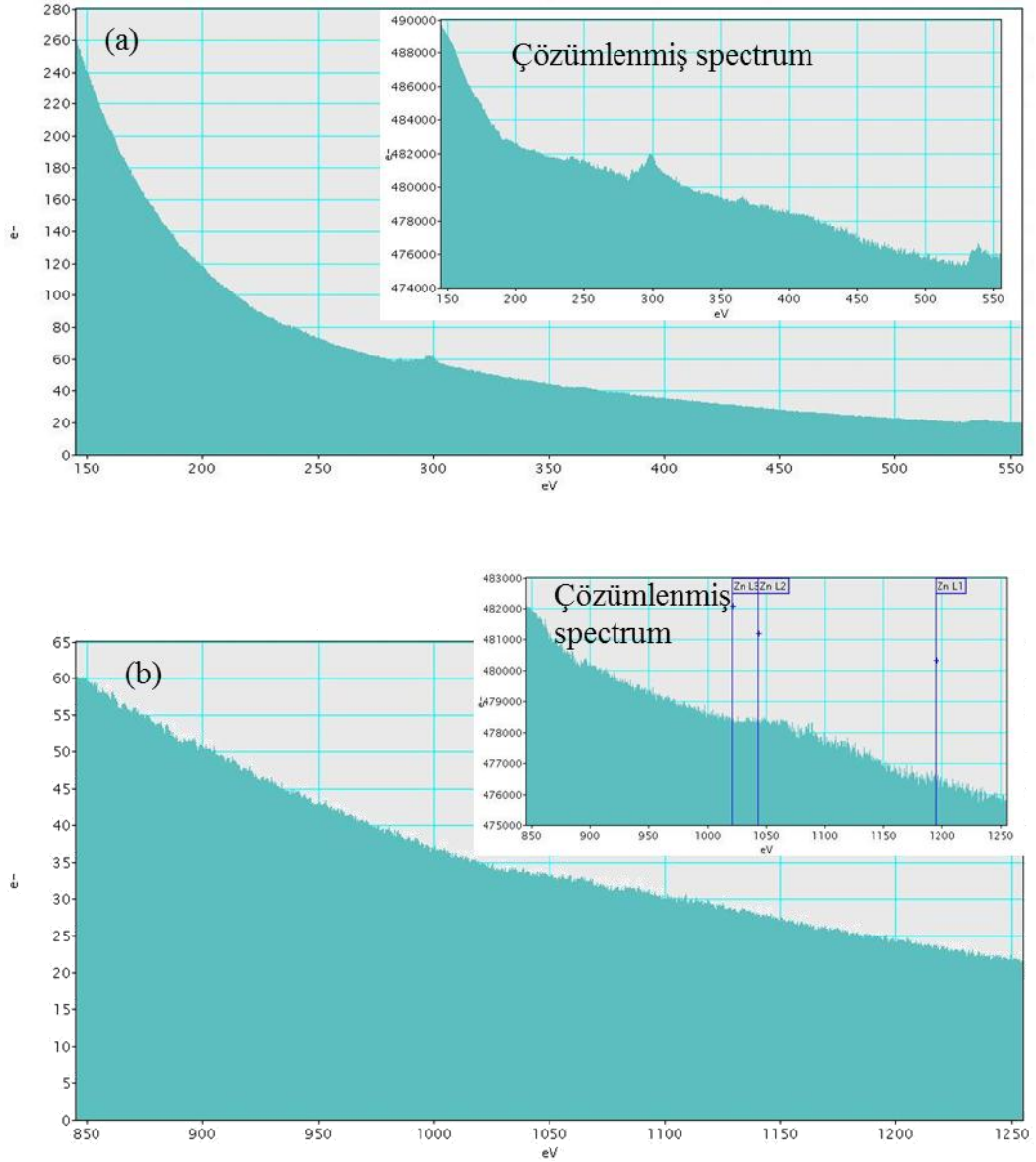


Şekil 4.41 Au kaplanmış numeneden alınan STEM aydınlık alan görüntüsü



Şekil 4.42 Au kaplanmış numeneden alınmış ZLP sıfır enerji kaybı spektrumu

Daha önce 200 – 900 eV bölgesinden alınan spektrumlara kıyasla şarjlanmadan kaynaklanan ikincil üçüncül saçılımlar daha az olduğundan spektrumlar proses edilebilir halde elde edilmiştir. 200 ve 900 eV bölgesinden alınan spektrumlar ve plazmon kırınımının spektrumdan kaldırıldığı, çözümlenmiş spektrumlar Şekil 4.43’de gösterilmiştir.



Şekil 4.43 Au kaplandıktan sonra alınan (a) 200 eV ve (b) 900 eV’de alınan EEL Spektrumları ve plazmon kırınımı giderilmiş spektrumları

Şekil 4.43 (a) ve (b)'de plazmon kırınımı giderildikten sonra pikler açığa çıkmıştır. Bu sonuçlarla kaplama yapılmadan alınan spektrumlardaki problemin numunenin sarjlanmasından kaynaklandığı ispatlanmıştır. Öyleki KNN tanesinden alınan ve Şekil 4.43 (b)' de gösterilen spektrumdan plazmon kırınım giderildikten sonra 1020 eV bölgesinde kenara rastlanmıştır. Bu KNN içerisinde Zn'un girdiği şeklinde yorumlanabileceği gibi, kesin sonuca varmak için arka plan ve çözülemeye yönelik modellemelerin gerektiği ve STEM SI yapılarak kesin olarak KNN tanesinden analiz alındığı netleştirilerek sonuçlar, güvenilir hale getirilebilir

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

KNN'in özelliklerini iyileştirdiği bilinen ZnO ilavesinin KNN'in sinterleme davranışını ne şekilde etkilediğini belirten ayrıntılı bir çalışma şu ana kadar literatürde (bilgimiz dahilinde) mevcut değildir. Her malzemenin difüzyon özelliği farklı sistemlerde değişiklik gösterebilir. Buradan yola çıkılarak ZnO ilaveli KNN sistemini anlamak amacı ile 3 farklı ZnO ve KNN difüzyon çifti hazırlanmıştır.

KNN ve ZnO'in sinterleme sıcaklıkları olan 1100°C ve 1200°C'de sinterlenen peletler, işaretleyici olarak kullanılan Pt ile kaplandıktan sonra, ZnO ilaveli KNN'in sinterleme sıcaklığı olan 1050°C'de 2 saat bekletilen difüzyon çiftinin SEM-EDX incelemeleri, KNN ve ZnO kendi içlerinde kararlı oldukları için birbirleri içerisine yeteri kadar difüze olmadıkları ve reaksiyona girmedikleri belirlenmiştir.

Peletler preslendikten sonra Pt işaretleyici kullanılsa da, kullanılmasa da reaksiyona girmişlerdir. Her iki çalışmada da KNN katyonlarının K^{1+} , Na^{1+} , Nb^{5+} 'in ZnO içerisinde difüzyonun daha fazla olduğu ve ZnO peletinin tamamına yayıldığı SEM-EDX ve SEM-WDX çalışmaları ile görülmüştür. Bu çalışmalardan yola çıkılarak KNN'in ZnO içerisine daha hızlı difüz ettiği anlaşılmıştır. Yine Pt'li ve Pt'siz her iki difüzyon çiftinde Kirkendall etkisi olarak bilinen etki ile başlangıçtaki ZnO-KNN sınırı difüzyon hızı yüksek KNN tarafına doğru kaymış ve eski ve yeni sınır arasında ZnO ve KNN'den oluşan difüzyon tabakası oluşmuştur. Pt'li sistemde KNN tarafında daha kısa mesafede Zn gözlenirken, Pt'siz sistemde KNN'in tamamında çok az da olsa Zn'ya rastlanmıştır. Daha sonrasında yapılan SPS yöntemi ile sinterlenmiş molce % 2 ZnO katkılı numunelerinde TEM incelemelerinde bu ara difüzyon tabakasına benzer tabakalar gözlenmiştir.

Difüzyon çifti çalışmasından sonra hem difüzyon çiftinden alınan hem de geleneksel katı hal sinterlemesi ile sinterlenmiş % 2 ZnO katkılı KNN numunelerinden TEM numunesi hazırlanmaya çalışılmış fakat numunelerin düşük yoğunluğu ve mukavemeti yüzünden numuneler gerekli inceliğe indirilememiştir. Bunun üzerine hem daha yüksek yoğunlukta numune üretmek amacı ile hem de

hızlı sinterleme olanağı sunacağı için sinterleme sırasında gerçekleşen ara reaksiyonları gözleme imkanı sağlayabileceği için SPS yöntemi kullanılmış ve bu yöntem ile sinterlenen KNN numunelerinden TEM için numune hazırlanabilmiştir. TEM ile inceleme sırasında KNN içerisine molce % 2 ilave edilen ZnO tozunun SPS’de reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi ve yüksek basınca bağlı olarak KNN taneleri arasında ve hatta içerisine süpürülerek kaldıkları gözlenmiştir. Bu sayede katı hal sinterlemesi sırasında gerçekleşen reaksiyonları anlamaya yardımcı olacağı düşünülerek numuneler farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılma tutulmuşlardır. Isıl işlem sonrasında ZnO tanelerinin etrafında miktarca Zn, Na, K, Nb ve O’den oluşan bir ara faz oluştuğu belirlenmiş, difüzyon çifti sonuçlarından yola çıkılarak bunun K^{1+} , Na^{1+} , Nb^{5+} iyonlarının ZnO içerisine difüze olmaları sonucunda gerçekleşen bir tabaka olduğu düşünülmüştür. Tabakanın kalınlığı zamana bağlı olarak artmış ve belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra çökeltilerin ZnO tarafında daha küçük çökeltilerin oluştuğu gözlenmiş ve bu çökeltiler ve difüzyon tabakasını anlamaya yönelik çalışmalar yapılmıştır.

KNN sistemi piezoelektrik bir malzeme olduğu için yüksek dielektrik sabiti olan yalıtkan bir malzemedir. Bu yüzden mikroskopta şarjlanma problemi oldukça yüksek olan bir sistemdir. Çökeltilerin yapısını anlamaya yönelik yapılan çalışmalarda numunelerin şarjlanma yüzünden kayması sebebi ile numunelerden uzun süreli analizler alınamamıştır. Numunelerin kaplanması analitik çalışmaları bir ölçüde kolaylaştırırken, numune yüzeyinin kaplanması yüzünden çözünürlük düşmüş ve buda çökeltiler içinde kontrast yaratan alt çekirdeklerin gözlenmesini olanaksız hale getirmiştir.

Yapılan çalışmalar net bir şekilde KNN’in ZnO içerisine daha hızlı difüze olduğunu, ZnO ve KNN’in ikincil bir difüzyon fazı oluşturduğunu göstermiştir. Zn’un iyonik yarıçapı KNN içerisine difüze olmasını engellemezken, Zn’un KNN içerisine girip girmediği Zn ve Na’un kenarlarının birbirine çok yakın olması ve kenarların oldukça geniş olması ayrıca numunenin aşırı derecede şarjlanması nedeni ile kesin bir şekilde tespit edilememiştir.

Numune hazırlama aşamasından, analiz aşamasına kadar problemlili olan bu sistemin analizindeki bütün aşamalarda yaşanan problemlerin çözülmesine yönelik çalışmalar büyük bir bilgi birikiminin oluşmasının yanı sıra oldukça iyi

bir deneyimin oluşmasına da olanak sağlamıştır. Kısaca analitik geçirimli elektron mikroskobu çalışması açısından KNN sisteminde şimdiye kadar yapılan en detaylı çalışmadır.

Yapılan bu çalışmada pek çok sorunun cevabı verilmiş olsa da KNN sistemi üzerine aşağıda verilen çalışmaların yapılması önerilebilir;

Difüzyon çifti çalışmasında, kesikli deneyler yapılarak iyonların zamana bağlı kütle taşınımı ölçülerek KNN ve ZnO'in birbirleri içerisindeki difüzyon katsayıları belirlenebilir.

Numune şarjlanmasını, numunenin küçük boyutundan yerleştirildiği iletken bakır grid ile minimuma indirecek FIB yöntemi ile numuneler hazırlanarak, özellikle EELS ve HRTEM çalışmalarının verimi artırılabilir. Tabii bu çalışmayı yaparken FIB'nin tahrip edici özelliği, numunenin yapısını bozabileceği akıldan çıkartılmamalıdır.

Numune şarjlanmasının olmadığı bir durumda HRTEM analizleri yapılarak SPS yapılan KNN numuneleri içerisindeki çökeltilerin ara yüzey davranışları belirlenebilir.

STEM spektrum görüntüleme (STEM SI) yapılarak, KNN ve ZnO taneleri arasındaki değişim incelenebilir.

KNN sistemine katkıda bulunmanın yanı sıra kenar yapıları ve enerjileri birbirine çok yakın Zn-L ve Na-K kenarını ayırmaya yönelik, EELS, EFTEM sağlayıcı firması GATAN ile ayrıca uygun arka plan giderme olağını sağlayacak bir çalışma yapılabilir. Bu sayede miktarsal değerler elde edilebilir.

6. KAYNAKÇA

- [1] *Piezo Systems: History of Piezoelectricity.*
<http://www.piezo.com/tech4history.html>
- [2] R.E. Newnham, *Properties of materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [3] R. Eisler, Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, US Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, 1988.
- [4] P.J. Landrigan ve A.C. Todd, "Lead poisoning" *Western Journal of Medicine*, **161**, 153, 1994.
- [5] R.A. Goyer, "Lead toxicity: current concerns" *Environmental Health Perspectives*, **100**, 1993.
- [6] *Drexel E-repository and Archives: Sodium potassium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics: bulk and freestanding thick films.*
http://idea.library.drexel.edu/bitstream/1860/2799/1/Li_Huidong.pdf
- [7] L. Egerton ve D.M. Dillon, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Niobate" *Journal of the American Ceramic Society*, **42**, 438-442, 2004.
- [8] V.J. Tennery, "Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO₃-KNbO₃ System" *Journal of Applied Physics*, **39**, 47-49, 1968
- [9] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, ve L. Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2010-2015, 2006.
- [10] S.L. Kang, *Sintering*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [11] R.E. Jaeger ve L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates" *Journal of the American Ceramic Society*, **45**, 209-213, 1962
- [12] Tokita M., "Mechanism of Spark Plasma Sintering"
<http://xa.yimg.com/kq/groups/3862917/2054596553/name/SUMITOMO+REVIEW-Spark-Plasma-Sintering.pdf>

- [13] K. Wang, B. Zhang, J. Li, ve L. Zhang, "Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics fabricated by spark plasma sintering: Annealing effect on electrical properties" *Journal of Electroceramics*, **21**, 251-254, 2008.
- [14] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, CRC Press, New York, 2003.
- [15] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, ve M. Kosec, "Alkaline-earth doping in $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ based piezoceramics" *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 2707-2711, 2005
- [16] D. Lin, K.W. Kwok, ve H.L.W. Chan, "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*, No: 41, 2008.
- [17] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm ve J. S. Sung, "Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-Added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics" *Jpn J Appl Phys Part 2*, **43**, 1072-1074, 2004.
- [18] C. Ozsoy Yayınlanmamış çalışma, "Molce % 2 CuO ilaveli KNN SEM analizié"
- [19] M.T. Johnson, S.R. Gilliss, ve C.B. Carter, "Use of Pt Markers in the Study of Solid-State Reactions in the Presence of an Electric Field" *Microscopy and Microanalysis*, **4**, 158-163, 1998.
- [20] B. Malic, D. Jenko, J. Holc, M. Hrovat, ve M. Kosec, "Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study" *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 1916-1922, 2008.
- [21] H. Chazono ve H. Kishi, "Sintering Characteristics in the $\text{BaTiO}_3\text{Nb}_2\text{O}_5$; Co_3O_4 Ternary System: II, Stability of So-called "Core-Shell" Structure" *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 101-106, 2000.
- [22] M. Hammer ve M.J. Hoffmann, "Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics" *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 3277-3284, 1998.
- [23] A. Zangvil ve R. Ruh, "Solid solutions and composites in the SiC-AlN and SiC-BN systems," *Materials Science and Engineering*, **71**, 159-164, 1985.

- [24] D. Jenko, A. Bencan, B. Malic, J. Holc ve M. Kosec, "Electron Microscopy Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics" *Microscopy and Microanalysis*, **11**, 572-580, 2005.
- [25] H. Y. Park, J. Y. Choi, M. K. Choi, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee ve H. W. Kang, "Effect of CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics" *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 2374–2377, 2008
- [26] H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki ve K. Horibuchi "Microstructural Evolution of Crystalline-Oriented $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics with a Sintering Aid of CuO" *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1951–1956, 2006.
- [27] B. Malic, J. Bernard, A. Bencan ve M. Kosec, "Influence of zirconia addition on the microstructure of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics" *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1191-1196, 2008
- [28] E. Stach, MSE 582 Lecture 7: Sample Preparation, 2008.
<http://nanohub.org/resources/3998>
- [29] D.B. Williams ve C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, New York, 2009.
- [30] P. E. Fischione, *Materials Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy*, http://www.fischione.com/product_support/PDF/Matpreplo.pdf
- [31] H. J. Penkalla, *Modern Method of Specimen Preparation for TEM including Focused Ion Beam*, http://www.fz-juelich.de/ief/ief-2/datapool/VideoTEM/MODERN_METHODS_OF_TEM_SPECIMEN_PREPARATION.pdf
- [32] P.J. Goodhew, J. Humphreys, ve R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, Londra, 2000.
- [33] <http://www.jeol.com/PRODUCTSSamplePreparationEquipment/IonSlicer>
- [34] Yıldırım G. “ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Sisteminin ZnO İlavesi ile Sinterlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Eskişehir
- [35] W.J. Croft, *Under the Microscope: A Brief History of Microscopy*, World Scientific Publishing Company, Londra, 2006.

- [36] S. Amelinckx, D.V. Dyck, J.V. Landuyt, ve G.V. Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, Wiley-VCH, Bostan, 1997.
- [37] P. Hawkes ve J.C. Spence, *Science of Microscopy*, Springer, New York, 2006.
- [38] D.C. Bell, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*, Taylor & Francis, Londra, 2003.
- [39] C.C. Ahn, *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*, Wiley-VCH, Darmstadt, 2004.
- [40] R.F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Springer, Oxford, 1996.
- [41] Gatan Digital Micrograph yazılımı, EELS Atlas