

**NIZKOTEMPERATURNO SINTRANJE
PIEZOELEKTRIČNE KERAMIKE**

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

Janez Bernard

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, julij 2012

Komisija za oceno doktorske disertacije:

*prof. dr. Mihael Drofenik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru,
Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija*

prof. dr. Marija Kosec, Institut »Jožef Stefan«, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

doc. dr. Vid Bobnar, Institut »Jožef Stefan«, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Janez Bernard

NIZKOTEMPERATURNO SINTRANJE PIEZOELEKTRIČNE KERAMIKE

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

Doktorska disertacija

LOW-TEMPERATURE SINTERING OF PIEZOELECTRIC $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ CERAMICS

Doctoral Dissertation

Mentor: izr. prof. dr. Barbara Malič

Somentor: doc. dr. Andreja Benčan

Ljubljana, Slovenija, julij 2012

Kazalo

Povzetek	VII
Abstract	IX
Seznam kratic	XI
1 Uvod	1
1.1 Fazna ravnotežja v sistemu $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$	1
1.2 Sinteza in sintranje KNN v trdnem stanju.....	3
1.3 Sintranje KNN v prisotnosti taline	11
1.4 Teoretične osnove sintranja v prisotnosti taline	16
1.4.1 Vpliv površinskih napetosti na sintranje v prisotnosti taline.....	17
1.4.2 Vpliv kapilarnega tlaka na sintranje v prisotnosti taline	19
1.4.3 Teorija sintranja v prisotnosti taline	21
1.4.3.1 Klasična teorija sintranja v prisotnosti taline ^(Kingery, 1959)	21
1.4.3.2 Teorija polnjenja por ^(Lee in Kang, 1998)	23
2 Namen dela	31
3 Materiali in metode	35
3.1 Priprava vzorcev	35
3.1.1 Kemikalije	35
3.1.2 Sinteza $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$	35
3.1.3 Sinteza kalijevega in natrijevega germanata	36
3.1.4 Priprava prahov KNN z dodatki kalijevega in natrijevega germanata	36
3.1.5 Sintranje keramike	36
3.2 Karakterizacija	37
3.2.1 Porazdelitev velikosti delcev	37
3.2.2 Rentgenska fazna analiza	38
3.2.3 Dimenzijske spremembe keramike med segrevanjem	38
3.2.4 Gostota keramike	39
3.2.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija	40
3.2.6 Omakalni kot	40
3.2.7 Analiza mikrostrukture keramičnih vzorcev	41
3.2.7.1 Stereološka analiza mikrostrukture.....	42
3.2.8 Dinamika sintranja vzorcev po teoriji polnjenja por.....	44
3.2.8.1 Analiza velikosti por	44
3.2.8.2 Modeliranje dinamike sintranja vzorcev $\text{KNN}+2\text{KNG}$	47
3.2.9 Dielektrične in piezoelektrične lastnosti keramike	48
4 Rezultati	51

4.1	Sinteza $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	51
4.2	Sinteza kalijevega in natrijevega germanata.....	56
4.3	Krivulje sintranja in omakalni koti v sistemu KNN-KNG	58
4.4	Sintranje vzorcev KNN+KNG.....	63
4.4.1	Keramika KNN+KNG, sintrana pri 1000°C	63
4.4.2	Keramika KNN+KNG, sintrana pri 1100°C	71
4.5	Vgrajevanje germanija v matrico KNN	81
4.6	Obravnava sintranja KNN+2KNG pri 1000°C po teoriji polnjenja por	87
4.7	Dielektrične in piezoelektrične lastnosti KNN+KNG	96
5	Zaključki	99
6	Zahvale	103
7	Literatura in viri.....	105
8	Kazalo slik	111
9	Kazalo preglednic	117
10	Bibliografija	119
10.1	Izvirni znanstveni članki v okviru doktorata.....	119
10.1.1	Članki s področja doktorata.....	119
10.2	Ostali znanstveni članki	119
10.3	Patenti.....	120

Povzetek

V delu opisujemo sintranje okolju prijazne piezoelektrične keramike na osnovi trdne raztopine $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) pri temperaturi 1000°C , kar je vsaj 100°C nižje od običajnih temperatur sintranja ($1100 - 1120^\circ\text{C}$). KNN smo sintrali v prisotnosti tekoče faze in kot dodatek za sintranje uporabili zmes kalijevega in natrijevega germanata (KNG) z molskim razmerjem K/Na/Ge 1/1/2.

Homogeno trdno raztopino KNN smo pripravili iz predhodno sintetiziranih spojin kalijevega (KN) in natrijevega (NN) niobata v molskem razmerju 1/1. Dodatek za sintranje KNG smo pripravili s homogenizacijo predhodno sintetiziranih binarnih mešanic z molskima razmerjema Na/Ge 1/1 in K/Ge 1/1. Tališče zmesi germanatov, določeno s segrevalnim mikroskopom, je pri približno 720°C . Talina, segreta do temperature 1000°C , po ohlajanju do sobne temperature ostane v steklasti fazi. Talina KNG dobro omaka podlago polirane goste keramike KNN, zato smo sklepali, da je KNG primeren dodatek za nizektemperaturno sintranje KNN.

Pripravili smo mešanice prahov KNN in xKNG, $x = 0,5, 1, 2, 4$ ut.%, v nadaljevanju KNN+xKNG, stisnili surovce in jih sintrali pri 1000°C , 8 ur. Sam KNN je imel 90,0 % teoretično gostoto (TD), vzorec z dodatkom 0,5 ut.% KNG je imel gostoto 93,7 %TD, medtem ko so bile gostote KNN z večjimi deleži KNG med 95,6 – 95,9 %TD. V primerjavi z mikrostrukturo KNN, za katerega je značilna široka porazdelitev velikosti zrn s povprečno velikostjo okrog $9\ \mu\text{m}$, so bile mikrostrukture vzorcev KNN+1KNG, KNN+2KNG in KNN+4KNG enakomerne, s povprečno velikostjo zrn okrog $4\ \mu\text{m}$. Pri vzorcu KNN+0,5KNG je prišlo do pretirane rasti zrn, kar je posledica neenakomerne porazdelitve sloja taline med zrni matrice. Z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDXS) smo v vrstičnem elektronskem mikroskopu potrdili prisotnost z germanijem bogate faze po mejah med zrni in na stičiščih zrn.

Vzorci KNN in KNN+KNG smo nadalje sintrali pri 1100°C , 8 ur. Gostota samega KNN je bila 93,2 %TD, gostota KNN+0,5KNG 94,0 %TD in gostote KNN z večjimi dodatki KNG okrog 92 %TD.

Mikrostrukture vzorcev KNN, KNN+0,5KNG, KNN+1KNG in KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C , so bile podobne kot pri keramiki, sintranih pri 1000°C , le povprečne velikosti zrn v vzorcih KNN+KNG so bile nekoliko večje. Pri keramiki KNN+2KNG smo opazili izrazito povečanje velikosti zrn, povprečna velikost zrn je bila skoraj $12\ \mu\text{m}$. Možna razloga za izrazito rast zrn matrice pri dodatku 2 KNG sta prisotnost taline in/ali vgrajevanje germanija v perovskitno rešetko.

Po rentgenski fazni analizi je KNN, sintran pri 1100°C , 8 ur, enofazen perovskit z monoklinsko osnovno celico. V difraktogramih vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1100°C , 8 ur, smo opazili cepitev vseh uklonov perovskitne faze, kar smo pojasnili s kombinacijo dveh perovskitnih faz. Z Rietveldovo analizo smo določili celične parametre obeh faz in ugotovili, da je volumen osnovne celice »primarnega« perovskita približno enak volumnu celice samega KNN, medtem ko se volumen celice »sekundarnega« perovskita zmanjšuje z naraščajočim deležem KNG v vzorcih in to pripisali vgrajevanju Ge^{4+} na mesta Nb^{5+} v perovskitni rešetki. Nasprotno v difraktogramih vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C , cepitve uklonov nismo opazili. Prisotnost germanija v

zrnih matrične faze smo potrdili tudi z analizo EDXS v presevnem elektronskem mikroskopu. Ugotovili smo, da se germanij preferenčno vgrajuje v posamezna zrna, ki vsebujejo približno 3,5 at.% germanija, medtem ko večina ostalih zrn vsebuje samo do 0,5 at.% germanija. Sklepamo, da je topnost germanija v rešetki KNN obratno sorazmerna velikosti zrn, torej večja v manjših zrnih KNN.

V skladu s teorijo polnjenja por bi moral KNN z dodatkom KNG po sintranju pri 1000°C doseči skoraj teoretično gostoto, po 8 urah 99,4 % teoretične gostote, vendar so bile največje dosežene vrednosti okrog 96 %TD. Da bi razložili, zakaj je prišlo do odstopanja od pričakovane vrednosti, smo zgoščevanje vzorca KNN+2KNG modelirali po omenjeni teoriji. Na osnovi primerjave eksperimentalnih rezultatov z modelom zgoščevanja po teoriji polnjenja por smo zaključili, da zgoščevanja KNN z dodatkom KNG ne moremo dobro opisati z modelom. Ugotovili smo, da z naraščajočim časom sintranja prihaja do izrazite rasti por, kar je lahko posledica Ostwaldove pogrobitve ali prisotnosti plina, ki se sprosti ob odparevanju, v porah med zrn.

Dielektričnost in dielektrične izgube vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri, so okrog 500 in 0,04. Vrednosti piezoelektrične konstante d_{33} in planarnega sklopitvenega koeficienta k_p so med 110 pC/N in 120 pC/N in med 0,3 in 0,4. Dosežene vrednosti dielektričnosti in dielektričnih izgub so primerljive s podatki iz literature za čist KNN, sintran okrog 1100°C z relativno gostoto okrog 95 %, medtem, ko sta planarni sklopitveni koeficient z največjo vrednostjo 0,40 in predvsem piezoelektrična konstanta d_{33} z največjo vrednostjo 120 pC/N večja od večine vrednosti, ki jih navajajo za KNN (ϵ/ϵ_0 med 290 in 650, $\tan\delta$ med 0,02 in 0,06, k_p okrog 0,3, d_{33} okrog 90 pC/N). Dosežene vrednosti za vzorce KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 2 uri, so primerljive z literaturnimi podatki za KNN z dodatki za sintranje v prisotnosti tekoče faze ($\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$, $\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{20}$, $\text{K}_{1,94}\text{Zn}_{1,06}\text{Ta}_{5,19}\text{O}_{15}$), vendar so v vseh primerih keramiko sintrali med 1070°C in 1120°C.

Abstract

The KNN solid solution was prepared from pre-synthesized binary compounds of sodium and potassium niobate in a 1/1 molar ratio. The KNG sintering aid was prepared by homogenizing the pre-reacted binary mixtures of alkaline reagents and germanium oxide with the Na/Ge = 1/1 and K/Ge = 1/1 molar ratios. The melting point of the KNG was at about 720°C as determined by the heating stage microscope. The KNG, heated to 1000°C and cooled to room temperature, was amorphous. The wetting angle of the KNG at 790°C was as low as 8°, therefore we concluded that KNG would be a suitable sintering aid for KNN.

The KNN and x KNG, x = 0,5, 1, 2, 4 wt.%, denoted as KNN+xKNG, powder mixtures were homogenized, compacted and sintered at 1000°C, 8 h. The relative density of pure KNN was 90,0 % theoretical density (TD), and of KNN+0,5KNG 93,7 %TD, while the densities of KNN with larger contents of KNG were 95,6 – 95,9 %TD. The microstructure of KNN was characterized by a broad grain size distribution, with the mean size of 9 µm, while the microstructures of KNN+1KNG, KNN+2KNG and KNN+4KNG were uniform with about 4 µm large grains. The KNN+0,5KNG exhibited exaggerated grain growth, which we connected with a too low amount of the liquid phase and its non-uniform distribution between the KNN grains. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) in scanning electron microscope confirmed the presence of germanium-rich phase on KNN grain boundaries and grain junctions.

The KNN and KNN+KNG samples were further sintered at 1100°C, 8 h. The relative densities of KNN, KNN+0,5KNG and KNN with larger contents of KNG were 93,2 %TD, 94,0 %TD and about 92 %TD, respectively. The microstructures of the KNN, KNN+0,5KNG, KNN+1KNG and KNN+4KNG, sintered at 1100°C, were similar to the counterparts sintered at 1000°C, only the mean grain sizes in the KNN+KNG were slightly larger. The grain size of the KNN+2KNG sample was noticeably larger, about 12 µm. A possible explanation for such strong size increase could be a combined effect of the liquid phase and partial incorporation of germanium ions into the perovskite lattice.

According to X-ray diffraction (XRD), KNN, sintered at 1100°C, is single phase perovskite with a monoclinic unit cell.

We observed splitting of all perovskite diffractions in the XRD-patterns of the KNN+KNG samples, sintered at 1100°C, which we could explain with the coexistence of two perovskite phases. By Rietveld analysis the cell parameters of the phases were determined. The volume of the »primary« perovskite in all KNN+KNG samples was close to the volume of the perovskite unit cell of pure KNN, while the volume of the unit cell of the »secondary« perovskite was gradually decreasing with increasing KNG content. This could be explained as the consequence of the partial incorporation of Ge⁴⁺ on the Nb⁵⁺ sites in the perovskite lattice. Such peak splitting has not been observed in the XRD-patterns of the KNN+KNG, sintered at 1000°C. The presence of germanium in KNN grains was further confirmed by EDXS analysis in transmission electron microscope. We found that majority of KNN grains contained up to about 0,5 at.% germanium, while some rare grains contained a few times larger amount, about 3,5 at.%. We assume that the solid solubility of germanium in KNN depends on the matrix grain

size, namely, it is larger in smaller grains, and vice versa, according to Gibbs-Thompson relation.

According to the pore-filling theory the KNN+ KNG should reach almost theoretical density (99,4 %TD) after sintering at 1000°C, for 8 hours. We decided to model the sintering of KNN+2KNG in order to explain the discrepancy between the theoretical value and the experimental value of about 96 %TD. The samples were sintered at 1000°C for 0, 2 and 8 h. The results showed that the sintering of KNN+KNG could not be well described by the pore-filling theory. We found that pore growth was strongly promoted with increasing time, which could be due to Ostwald ripening and/or to presence of a gas within the pores, presumably as a consequence of evaporation of alkaline species.

The dielectric permittivity, losses, piezoelectric d_{33} constant and planar coupling coefficient k_p of KNN+KNG, sintered at 1000°C, 2 h, were about 500, 0,04. 110 pC/N - 120 pC/N and 0,3 - 0,4, depending on the KNG content. The obtained dielectric permittivity and losses are comparable to the reported values for KNN ceramics, sintered at about 1100 °C with about 95 % TD, while the planar coupling coefficient k_p of 0,40 and even more the piezoelectric d_{33} constant with the maximum value of 120 pC/N are higher than the values reported for KNN (ϵ/ϵ_0 290 - 650, $\tan\delta$ 0,02 - 0,06, k_p about 0,3, d_{33} about 90 pC/N). Furthermore, the obtained values of the KNN+KNG, sintered at 1000°C, 2 h, are comparable to the reported values for KNN with various liquid phase sintering aids ($\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$, $\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{20}$, $\text{K}_{1,94}\text{Zn}_{1,06}\text{Ta}_{5,19}\text{O}_{15}$), nevertheless it should be noted that these materials were sintered between 1070°C and 1120°C.

Seznam kratic

A	=	površina
d	=	premer
d_{33}	=	piezoelektrični koeficient naboja
C_{Ge}	=	meja detekcije germanija v vzorcu
D	=	difuzijski koeficient
E	=	električno polje
E_c	=	koercitivno električno polje
f_j	=	frekvenca porazdelitve velikosti zrn ali por
f_l^{eff}	=	efektivni volumski delež taline
F	=	sila
G	=	velikosti delcev in zrn
h	=	višina
I	=	intenziteta
k	=	konstanta rasti zrn
k	=	konstanta hitrosti reakcije
k	=	sklopitveni koeficient
K	=	proporcionalna konstanta
LP	=	žep taline, ki nastane po polnjenju pore s talino
l	=	dimenzija
m	=	masa
n	=	eksponent rasti zrn
n	=	število
P	=	poroznost
PI	=	polidisperznost
P_r	=	remanentna polarizacija
R	=	plinska konstanta
R	=	zaobljenost zrn
R_i	=	radij ukrivljenosti
RD	=	relativna gostota
S	=	topnost
t	=	čas
T	=	temperatura
V	=	volumen
w	=	utežni delež
X	=	molski delež

K_ρ	=	konstanta meniskusa
$\tan \delta$	=	dielektrični izgubni kot
τ	=	čas od zapolnitve pore s talino
Q_m	=	mehanski faktor kvalitete
γ	=	površinska napetost
δ	=	debelina sloja taline med delcema
$\varepsilon/\varepsilon_0$	=	relativna dielektričnost
$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	=	relativna dielektričnost polariziranega vzorca
θ	=	omakalni kot
Θ	=	uklonski kot
ρ	=	gostota in polmer meniskusa taline
ρ_m	=	premer meniskusa taline
ψ	=	dihedralni kot
ϕ	=	kot med zveznico med zrnoma, ločenima s slojem taline, in robom taline
BE	=	povratno sipani elektroni
DSC	=	diferenčna dinamična kalorimetrija
EDXS	=	energijska disperzijska spektrometrija rentgenskih žarkov
GOF	=	merilo kvalitete pri Rietveldovi analizi XRD difraktogramov
TEM	=	presevni elektronski mikroskop
SE	=	sekundarni elektroni
SEM	=	vrstični elektronski mikroskop
XRD	=	rentgenska praškovna difrakcija
BT	=	BaTiO_3
KCN	=	$\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$
KCT	=	$\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{20}$
KN	=	KNbO_3
KNG	=	zmes alkalijskih germanatov
KNN	=	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$
KNNLT	=	$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$
KNNLTS	=	$(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$
KZT	=	$\text{K}_{1,94}\text{Zn}_{1,06}\text{Ta}_{5,19}\text{O}_{15}$
NN	=	NaNbO_3
NBT	=	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$
PZT	=	$(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$
PMN-PT	=	$\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$

1 Uvod

Prve raziskave alkalijskih niobatov segajo v devetnajsto stoletje. Joly je leta 1877 prvi poročal o sintezi KNbO_3 , prvi fazni diagram $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ in sinteza keramike KNbO_3 sta bila objavljena leta 1956. ^(Reisman et al., 1956) Leta 1959 sta Egerton in Dillon pripravila keramiko $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ s $\approx 94\%$ teoretične gostote (TD) in izmerila dielektrične in piezoelektrične lastnosti. ^(Egerton in Dillon, 1959) Leta 1962 so pripravili keramiko KNN ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) s skoraj teoretično gostoto (99 %TD) in dobrimi piezoelektričnimi lastnostmi s sintranjem pod pritiskom. ^(Jaeger in Egerton, 1962)

Kosec in Kolar sta leta 1975 poročala o pripravi in sintranju keramike KNN tako s prebitkom kot s primanjkljajem alkalij. Ugotovila sta, da ima KNN ozek temperaturni interval sintranja. ^(Kosec in Kolar, 1975)

V zadnjem desetletju se je zaradi okoljevarstvene zakonodaje okrepilo zanimanje za okolju prijazne piezoelektrike, ki bi zamenjali komercialno najbolj razširjeno svinčevo keramiko, kot na primer $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) ali $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT). ^(Cross, 2004; Shrout in Zhang, 2007) Najbolj raziskani piezoelektriki brez svinca so kompleksni perovskiti alkalijskih, zemljoalkalijskih kovin in/ali bizmuta: kalijevi, natrijevi in litijevi niobati ali niobati tantalati, natrijev-bizmutov titanat ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, NBT) in barijev titanat (BaTiO_3 , BT) in njihove trdne raztopine s sestavami na morfotropnih faznih mejah. ^(Shrout in Zhang, 2007; Roedel et al., 2009) Saito s sodelavci je leta 2004 prvi poročal o keramiki na osnovi $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ (KNNLT) in njeni modifikaciji z LiSbO_3 (KNNLTS). Najboljše piezoelektrične lastnosti, povsem primerljive s PZT, so izmerili teksturirani keramiki $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$. ^(Saito et al., 2004) Večina trdnih raztopin z dobrimi piezoelektričnimi lastnostmi ima sestavo z velikim deležem KNN, kot na primer 0,95KNN-0,05BT, ^(Park et al., 2006) in težave pri pripravi teh keramičnih materialov so podobne kot jih navajajo pri KNN. Zato je razumevanje sinteze in sintranja KNN pomembno tudi za razumevanje priprave ostalih kompleksnih piezoelektričnih materialov brez svinca.

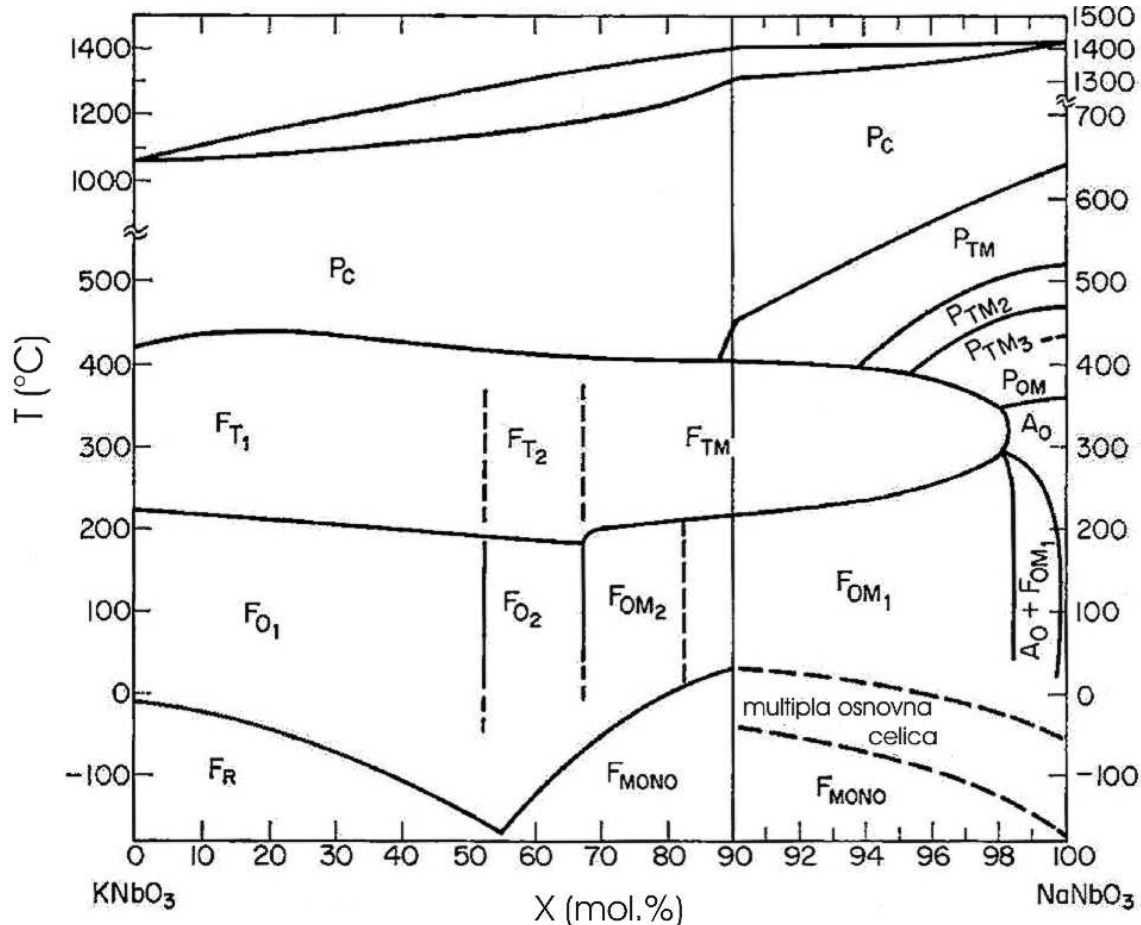
V nadaljevanju bomo opisali raziskave sinteze kalijevega natrijevega niobata v trdnem stanju in sintranja keramike, predvsem sintranja v prisotnosti taline (Liquid Phase Sintering, LPS).

V naslednjem delu so opisane teoretične osnove sintranja v prisotnosti taline. Mehanizem LPS so začeli raziskovati v štiridesetih letih prejšnjega stoletja in ga naslednjih 20 let obravnavali predvsem na osnovi opazovanj. V sedemdesetih letih 20. stoletja je Kingery objavil prvo teorijo LPS. ^(Kingery, 1959) Kasneje so k razumevanju LPS prispevali tudi Eremenko, ^(Eremenko et al., 1970) German ^(German, 1996) ter Lee in Kang, ki sta v devetdesetih letih objavila teorijo polnjenja por (Pore filling theory). ^(Lee in Kang, 1998)

1.1 Fazna ravnotežja v sistemu $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$

Prve študije faznega diagrama $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ so bile objavljene konec šestdesetih in v začetku sedemdesetih letih prejšnjega stoletja. ^(Tennery in Hang, 1968; Jaffe et al., 1971) Fazni diagram $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ ^(Jaffe et al., 1971) je prikazan na sliki 1.1.-1. Spojini KNbO_3 in NaNbO_3 tvorita trdno raztopino $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ v celotnem območju sestav. Pri sobni temperaturi je NaNbO_3 antiferoelektrik, KNbO_3 pa feroelektrik. Trdne raztopine $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$, ki

vsebujejo več kot 2 mol.% KNbO_3 , so feroelektrične. Po faznem diagramu, prikazanem na sliki 1.1.-1, so pri sobni temperaturi vse faze ortorombske, z morfotropnimi faznimi mejami pri 17,5 mol.%, 32,5 mol.%, in 47,5 mol.% NaNbO_3 . Trdna raztopina s 47,5 mol.% NaNbO_3 je ortorombska v temperaturnem območju od 160°C do 190°C , med 190°C in 400°C je tetragonalna. Talina se pojavi pri približno 1140°C .



Slika 1.1.-1.: Fazni diagram KNbO_3 - NaNbO_3 .^(Jaffe et al., 1971) Oznake na diagramu pomenijo sledeče faze: P_C – paraelektrična kubična, P_{TM} – paraelektrična tetragonalna, P_{TM2} – paraelektrična psevdotetragonalna, P_{TM3} – paraelektrična psevdotetragonalna, P_{OM} – paraelektrična ortorombska, A_O – antiferoelektrična ortorombska, F_{MONO} – feroelektrična monoklinska, F_{OM1} – feroelektrična ortorombska, F_{OM2} – feroelektrična ortorombska, F_{O1} – feroelektrična ortorombska, F_{O2} – feroelektrična ortorombska, F_{TM} – feroelektrična tetragonalna, F_{T1} – feroelektrična tetragonalna, F_{T2} – feroelektrična tetragonalna, F_R – feroelektrična romboedrična.^(Jaffe et al., 1971)

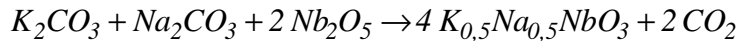
Ahtee in Hewat sta s pomočjo nevtronske difrakcije ugotovila, da sta pri sobni temperaturi trdni raztopini $\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ in $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{NbO}_3$, monoklinski, poudarila pa sta, da bi osnovno celico v obeh primerih lahko popisala tudi kot ortorombsko.^(Ahtee in Hewat, 1978)

Tellier in sodelavci so na osnovi rentgenske praškove difrakcije trdnih raztopin $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) ugotovili, da lahko osnovno celico opišejo kot monoklinsko, in podali geometrijsko zvezo z večjo ortorombsko osnovno celico.^(Tellier et al., 2009) Njihovi rezultati niso potrdili obstoja morfotropne fazne meje pri $x = 0,475$, ki sta jo predlagala Tennery in Hang.^(Tennery in Hang, 1968)

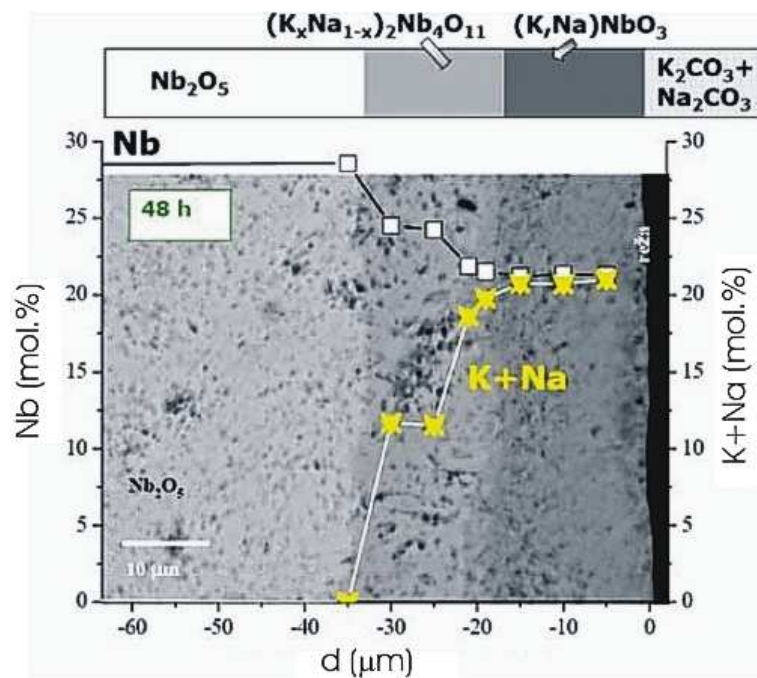
Baker in sodelavci so na osnovi analiz z rentgensko in nevtronsko difrakcijo monokristalov in keramike predlagali morfotropne fazne meje pri sestavah $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$, $\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{NbO}_3$ in v okolici sestave $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$.^(Baker et al., 2009)

1.2 Sinteza in sintranje KNN v trdnem stanju

Sinteza $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ v trdnem stanju iz alkalijskih karbonatov in niobijevega oksida (zveza 1) poteče med segrevanjem nad 600°C , ^(Malič et al., 2003) običajno med 750°C in 950°C . ^(Egerton in Dillon, 1959, Malič et al., 2003)

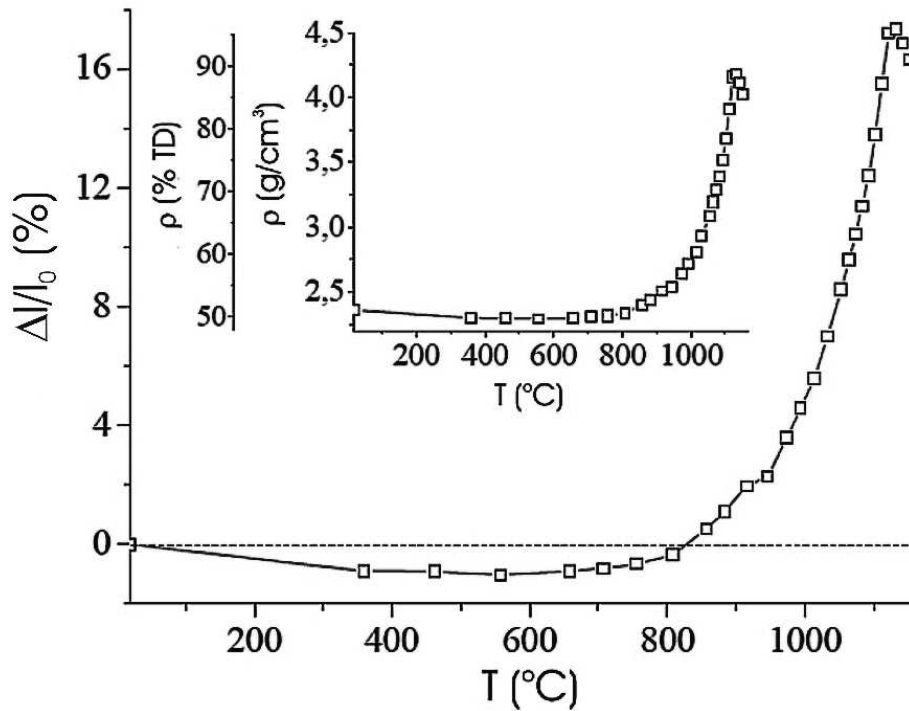


Podroben potek sinteze trdne raztopine so študirali z difuzijskimi pari $(Na_2CO_3+K_2CO_3)/Nb_2O_5$ in ugotovili, da perovskitna faza nastaja preko faze $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$. Mikroskopski posnetek difuzijskega para $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/Nb_2O_5$ je prikazan na sliki 1.2.-1. Ugotovili so, da je hitrost difuzije kalijevih ionov približno za red velikosti manjša od hitrosti difuzije natrijevih ionov pri 600°C , in da torej difuzija kalijevih ionov določa hitrost reakcije. ^(Malič et al., 2008a) Različni hitrosti difuzije natrijevih in kalijevih ionov lahko torej vodita do lokalnih heterogenosti sestave. Nekateri avtorji poročajo o sintezi trdne raztopine s segrevanjem mešanice binarnih spojin. ^(Hagh et al., 2007; Malič et al., 2008b)

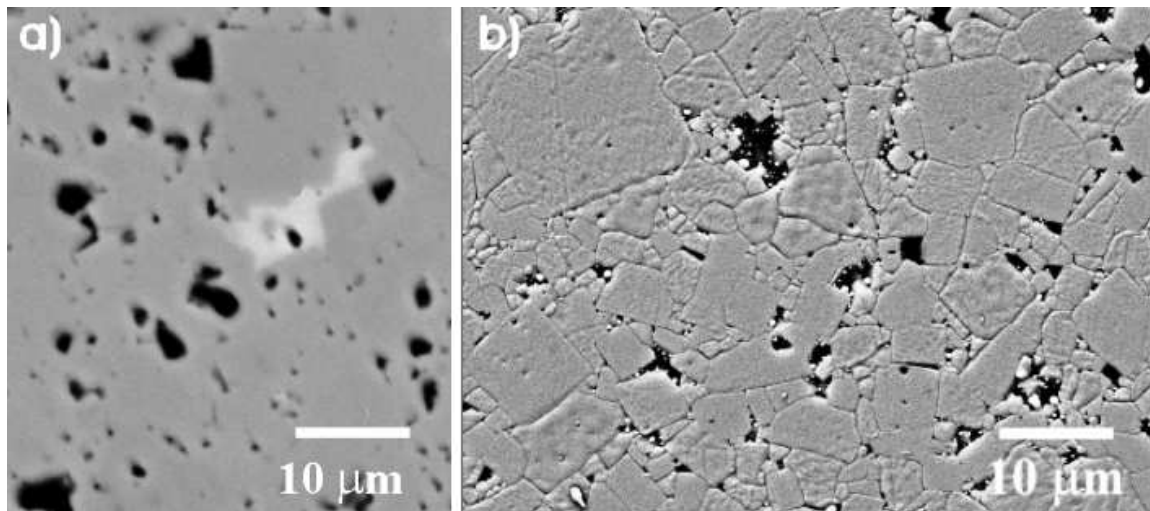


Slika 1.2.-1.: SEM-BE posnetek in EDXS analiza difuzijskega para $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/Nb_2O_5$, po 48-ih urah segrevanja pri 600°C . Nad posnetkom so zapisane faze, v difuzijskem členu. Koncentracije so podane v mol.%. ^(Malič et al., 2008a)

KNN se zgoščuje v ozkem temperaturnem intervalu pod temperaturo solidusa pri približno 1140°C (Slika 1.2.-2.). ^(Kosec in Kolar, 1975; Malič et al., 2003; Jenko et al., 2005) Poročajo, da je po sintranju pri 1100°C , 2 uri, imela keramika KNN 95 %TD in mikrostrukturo z bimodalno porazdelitvijo velikosti zrn: v finozrnati matrici so bila zrna velikosti okrog $20\ \mu\text{m}$. V velikih zrnih so bile ujete pore. Izrazita značilnost mikrostrukture KNN je kuboidalna oblika zrn. EDXS analiza je potrdila, da so imela zrna sestavo, ki je ustrezala nominalni sestavi KNN, medtem ko so imeli vključki sekundarne faze primanjkljaj alkalij (Slika 1.2.-3.). ^(Jenko et al., 2005)



Slika 1.2.-2.: Krivulja sintranja KNN s stehiometrično sestavo, podana kot skrček v odvisnosti od temperature. Vstavljeni graf prikazuje gostoto (g/cm^3), izraženo tudi kot delež teoretične gostote (%TD), v odvisnosti od temperature. ^(Jenko, str. 102, 2006)



Slika 1.2.-3.: a) Mikrostruktura keramike KNN po sintranju pri 1100°C , 2uri. a) Polirana mikrostruktura. Svetlo siva področja so vključki sekundarne faze. b) Mikrostruktura po termičnem jedkanju (posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom s povratno sipanimi elektroni). ^(Jenko et al., 2005)

Zuo in sodelavci poročajo o vplivu velikosti delcev prahu na sintranje KNN. Prah KNN so mleli od 6 do 48 ur v atritorskem mlinu. Po sintranju pri 1100°C , 4h, je imela keramika iz prahu s srednjo velikostjo delcev 230 nm relativno gostoto 96 %, medtem ko je imela keramika iz prahu s srednjo velikostjo delcev 67 nm relativno gostoto 98,5 %. ^(Zuo et al., 2006)

Težava pri sintezi in sintranju stehiometrične trdne raztopine je sublimacija alkalijskih oksidov, ki lahko vodi do pojava sekundarnih faz v keramiki, o katerih so poročali tako v KNN, ^(Jenko et al., 2005) KN, ^(Kodaira et al. 1982) kot v trdnih raztopinah KNN z alkalijskimi

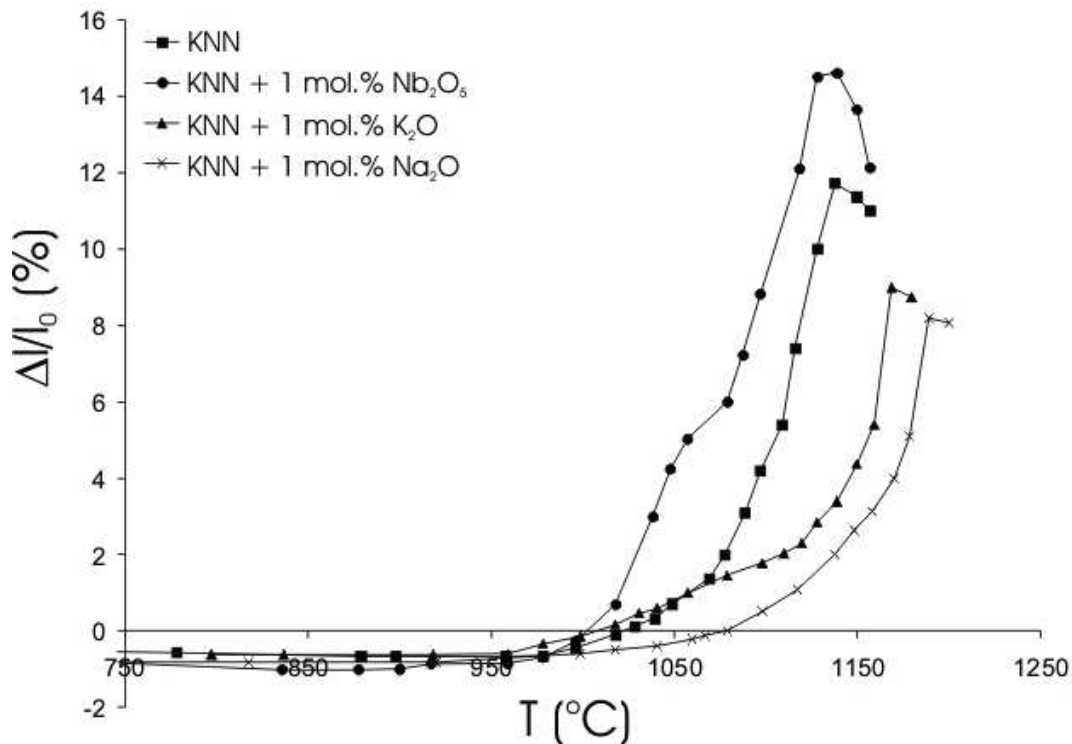
tantalati (Wang et al. 2008, Hagh et al. 2007) ter z BaTiO_3 . (Ahn et al. 2008; Ahn et al., 2009) Kodaira in sodelavci poročajo, da vlaga pospešuje sublimacijo kalijevega oksida iz KN (Kodaira et al. 1982). Egerton in Dillon sta sintetizirala KNN iz mešanice niobijevega oksida in alkalijskih karbonatov z 0,1 mol.% prebitka karbonatov. (Egerton in Dillon, 1959) Prebitek alkalij sta odstranila s spiranjem prahu z vodno raztopino K_2CO_3 , tako, kot so predlagali Reisman in sodelavci. (Reisman et al., 1956)

Z namenom, da bi pripravili enofazno, gosto keramiko KNN z dobrimi piezoelektričnimi lastnostmi, so bile raziskave usmerjene v uporabo tehnik sintranja, ki so omogočale zgoščevanje pri nižjih temperaturah, kot na primer sintranje pod pritiskom, (Haertling, 1967; Jaeger in Egerton, 1962; Egerton in Bieling, 1968) ali v zadnjih letih sintranje v plazmi. (Li et al., 2006)

Nadalje so raziskovali vpliv prisotnosti defektov v perovskitni rešetki (Kosec in Kolar 1975, Acker et al., 2010) in kemijskih modifikacij na sintranje. (Kosec in Kolar 1975; Ahn in Shultze, 1987; Park et al., 2004; Malič et al., 2005; Zuo et al., 2006; Xu et al., 2007; Du et al. 2007)

V nadaljevanju bomo predstavili nekatere rezultate omenjenih raziskav. Raziskovali so tudi sintranje KNN v prisotnosti taline, (Matsubara et al., 2004; Matsubara et al., 2005a; Matsubara et al., 2005b; Matsubara et al., 2005c; Ryu et al., 2007) ki ga bomo obširneje opisali v naslednjem poglavju.

Kosec in Kolar sta ugotovila, da KNN z 1 mol.% prebitka Nb_2O_5 doseže pri sintranju večji skrček kot KNN s stehiometrično sestavo in to pripisala prisotnosti vrzeli na A-mestih perovskitne rešetke. Nasprotno sta vzorca s prebitkom alkalijskih oksidov dosegla nižja skrčka kot KNN s stehiometrično sestavo (Slika 1.2.-4.). Po izotermnem sintranju vzorcev pri 1100°C , 24 ur, je imela keramika s prebitkom niobijevega oksida najvišjo gostoto, in sicer 92,9 % teoretične gostote (TD), medtem ko sta vzorca s prebitkom kalijevega in natrijevega oksida dosegla samo 80,0 % TD in 76,7 % TD. (Kosec in Kolar, 1975)



Slika 1.2.-4.: Vpliv prebitka Nb_2O_5 in alkalij (Na_2O in K_2O) na zgoščevanje KNN pri segrevanju. (Kosec in Kolar, 1975)

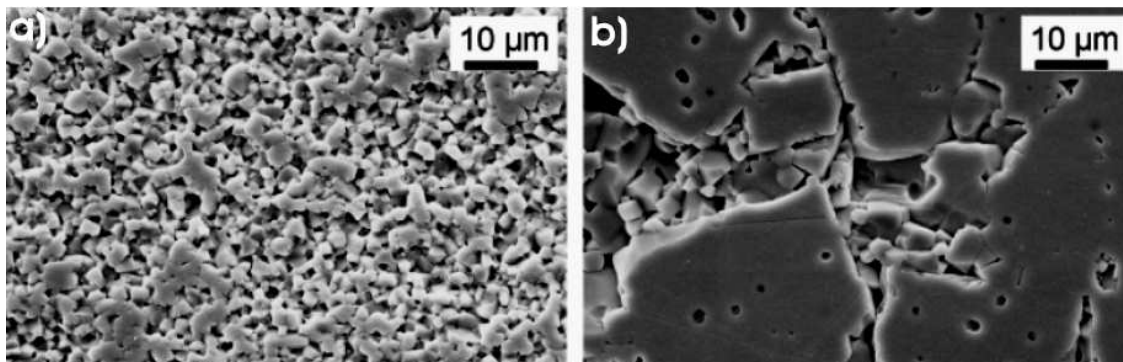
Acker in sodelavci so študirali vpliv stehiometrije perovskitne faze na zgoščevanje. Pripravili so KNN z 2 mol.% prebitka alkalij (molsko razmerje $\text{K}/\text{Na} = 1/1$), s stehiometrično sestavo in s primankljajem alkalij (2 mol.%). Prahe so pripravili iz

mešanice niobijevega oksida in alkalijskih karbonatov s segrevanjem pri 775°C, 5 ur. KNN s stehiometrično sestavo je pri sintranju imel največji skrček in najožji interval krčenja, KNN s prebitkom alkalij pa najmanjši skrček, pri čemer se je pričel krčiti že pri približno 800°C.

Po sintranju pri 1105°C, 2 uri, je KNN s stehiometrično sestavo dosegel gostoto 4,34 g/cm³ (96,2 %TD), KNN s prebitkom alkalij 3,9 g/cm³, s primanjkljajem alkalij pa 4,1 g/cm³.

Mikrostrukturo KNN s stehiometrično sestavo, sintranega pri 970°C, 5 min, so sestavljala zrna velikosti 1 µm do 3 µm, po sintranju pri 1030°C, 5 min je prišlo do pretirane rasti zrn, v velikih zrnih so bile ujete pore (Slika 1.2.-5.). Po sintranju pri 1105°C je bila mikrostruktura enakomerna, sestavljena iz zrn, velikih nekaj 10 µm.

Mikrostrukturo KNN s primanjkljajem alkalij so sestavljala nekoliko manjša zrna kot v primeru KNN s stehiometrično sestavo. V mikrostrukturi KNN s prebitkom alkalij, sintranega pri 970°C, 5 min, so zasledili sekundarno fazo po mejah med zrn, velikimi okrog 5 µm. (Acker et al., 2010)



Slika 1.2.-5.: Mikrostruktura KNN s stehiometrično sestavo: a) po sintranju pri 970°C, 5min in b) 1030°C, 5min. (Acker et al., 2010)

O vplivu heterovalentnih dopantov na sintranje KNN sta prva poročala Kosec in Kolar. KNN z dodatkom 1 mol.% Mg_{0,5}NbO₃ je imel po sintranju pri 1125°C, 24 ur, 97,1 %TD in fino zrnato mikrostrukturo, medtem ko je bila gostota čistega KNN, brez dodatkov 94 %TD. (Kosec in Kolar, 1975) Malič in sodelavci (Malič et al., 2005) so raziskovali vpliv dodatka zemljoalkalij (ZA) na fazno sestavo, gostoto in funkcijske lastnosti KNN. Pripravili so prahove po predpostavljani formuli (K_{0,5}Na_{0,5})_{1-2y}ZA_yNbO₃ (y = 0,05) in jih sintrali pri 1115°C, 2 uri. Z rentgensko fazno analizo so ugotovili, da so sintrani vzorci, dopirani z Mg²⁺, Ca²⁺ in Sr²⁺, enofazni. V vzorcu, dopiranem z Ba²⁺ je bila prisotna še sekundarna faza s primanjkljajem alkalij, kar se ujema s predhodnimi raziskavami Ahna in Shultzeja. (Ahn in Shultze, 1987)

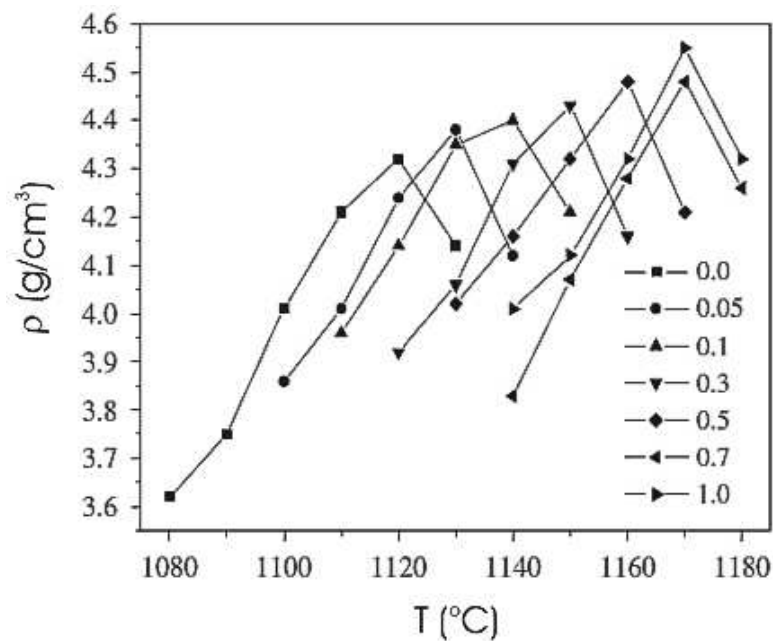
Gostote KNN, KNN+0,5 mol.% Ca in KNN+0,5 mol.% Ba so bile okrog 94 %TD, KNN+0,5 mol.% Mg do 90 %TD, medtem ko je bila gostota KNN+0,5 mol.% Sr 96 %TD. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) so določili temperature faznih prehodov. Temperature faznih prehodov KNN, dopiranih z Mg²⁺, Ca²⁺ in Sr²⁺ iz ortorombske v tetragonalno fazo T_{O-T} so se v primerjavi s KNN znižale, medtem ko so temperature prehodov iz tetragonalne v kubično fazo T_{T-K} ostale skoraj nespremenjene. Dielektričnost ε₃₃/ε₀ in piezoelektrični koeficient d₃₃ KNN sta bila 450 in 80 pC/N, pri vzorcih, dopiranih s Ca²⁺ in Sr²⁺ pa ≈ 500 in 95 pC/N. Avtorji so zaključili, da se Ca²⁺ in Sr²⁺ vgrajujeta na A-mesta perovskitne rešetke in pospešujeta zgoščevanje. (Malič et al., 2005)

Xu in sodelavci so KNN dopirali s srebrom, pri čemer so upoštevali stehiometrijo (K_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ag_xNbO₃ z 0 ≤ x ≤ 0,32. Keramika z dodatkom do 20 mol.% Ag⁺ je bila enofazna, pri večjih dodatkih Ag⁺ je bila poleg matrične faze prisotna sekundarna faza

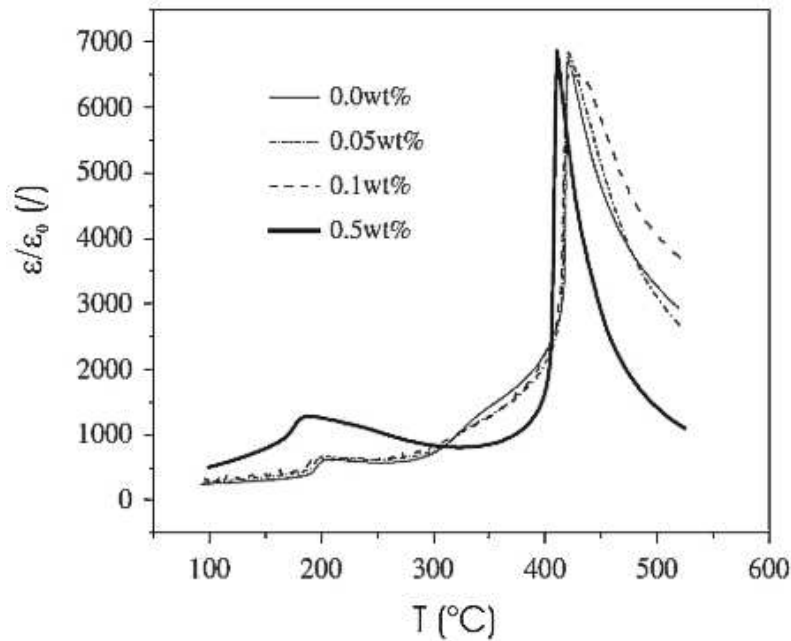
$\text{Ag}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$. Dopiranje s srebrom v območju trdne topnosti je vodilo do večje gostote in bolj enakomerne mikrostrukture ter do nižjih temperatur faznih premen v primerjavi s KNN. Najboljše piezoelektrične lastnosti je imel KNN z 10 mol.% Ag^+ , in sicer $d_{33} = 135$ pC/N, $k_t = 0,46$, $k_p = 0,43$, medtem ko je imel čist, nedopiran KNN $d_{33} = 110$ pC/N, $k_t = 0,38$, $k_p = 0,36$. (Xu et al., 2007)

Du in sodelavci so pripravili keramiko KNN z do 1,0 ut.% dodatka Bi_2O_3 . Gostote vzorcev z različnimi dodatki Bi_2O_3 v odvisnosti od temperature sintranja so prikazane na sliki 1.2.-6. Ugotovili so, da se temperaturno območje zgoščevanja pomika k višjim vrednostim z naraščajočim dodatkom bizmutovega oksida. Najvišjo gostoto KNN so dosegli po sintranju pri 1120°C , za KNN+1 ut.% Bi_2O_3 pa pri 1180°C . Pri vzorcih z 0,7 ut.% in 1,0 ut.% dodatka Bi_2O_3 so v difraktogramih poleg perovskitne faze opazili sekundarni fazi $\text{KBi}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ in $\text{Na}(\text{Bi},\text{Nb})\text{O}_{3-x}$, zato so sklepali, da je meja trdne topnosti Bi_2O_3 v KNN manj kot 0,7 ut. %.

KNN z dodatkom 0,5 ut.% Bi_2O_3 je imel v primerjavi s KNN boljše piezoelektrične lastnosti, in sicer $d_{33} = 140$ pC/N, $k_p = 0,46$, medtem ko so pri KNN izmerili $d_{33} = 110$ pC/N in $k_p = 0,38$. Pri meritvah polarizacije v odvisnosti od električnega polja so opazili, da remanentna polarizacija narašča z dodatkom Bi_2O_3 , koercitivno električno polje pa se zmanjšuje, kar je značilno za donorsko dopirano keramiko s povečano mobilnostjo domen. Curiejeva temperatura keramike z dodatkom do 0,5 ut.% bizmutovega oksida se je v primerjavi s KNN pomaknila k nižjim vrednostim, kot je razvidno iz temperaturne odvisnosti dielektričnosti vzorcev, prikazane na sliki 1.2.-7. (Du et al., 2007)

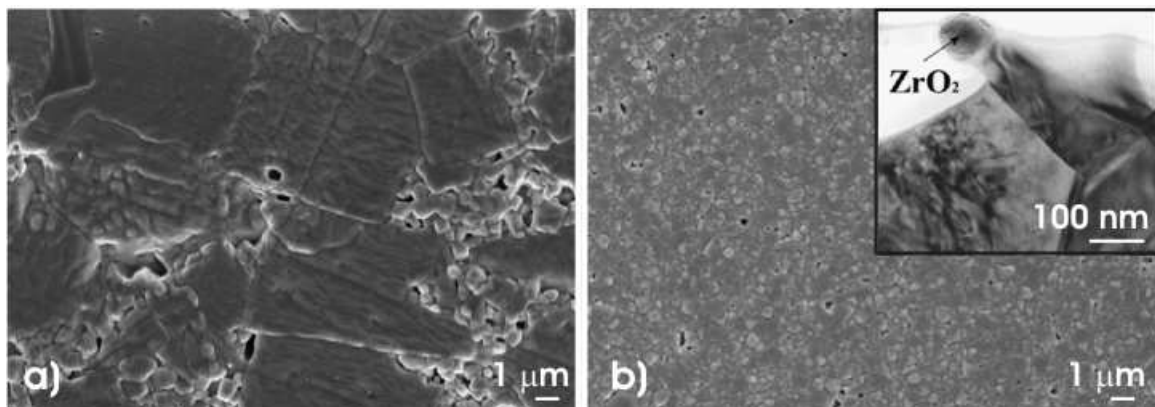


Slika 1.2.-6.: Gostota vzorcev KNN, ki vsebujejo od 0 ut.% do 1 ut.% Bi_2O_3 , v odvisnosti od temperature sintranja. (Du et al., 2007)



Slika 1.2.-7.: Dielektričnost vzorcev KNN, KNN+0,05 ut.% Bi_2O_3 , KNN+0,1 ut.% Bi_2O_3 in KNN+0,5 ut.% Bi_2O_3 v odvisnosti od temperature. ^(Du et al., 2007)

Keramiki KNN so dodali vrsto kovinskih oksidov z namenom, da bi vplivali na sintranje, razvoj mikrostrukture in na piezoelektrične lastnosti. Mikrostruktura keramike KNN z dodatkom ZrO_2 (1 ut.%), ki je imela po sintranju pri 1125°C 95,5 % relativno gostoto, je bila enakomerna, z zrn, ki niso presegala $1,3 \mu\text{m}$, medtem ko je bila za čist KNN značilna bimodalna mikrostruktura (Slika 1.2.-8.). Delci ZrO_2 na stičiščih zrn matrice so zavirali gibljivost mej zrn KNN. Poleg tega so avtorji manjšo rast zrn pripisali defektni strukturi mejnih področij matričnih zrn, ki je posledica delne topnosti Zr v perovskitni rešetki, kar so potrdili z analizo v presevnem elektronskem mikroskopu. Dielektričnost in dielektrične izgube, merjene pri sobni temperaturi pri 10 kHz, in piezoelektrična konstanta d_{33} keramike KNN s 95 % relativno gostoto so bile 580, 0,08 in 80 pC/N, medtem ko so bile pri KNN z vključki ZrO_2 905, 0,04 in 100 pC/N. ^(Malič et al., 2008b)

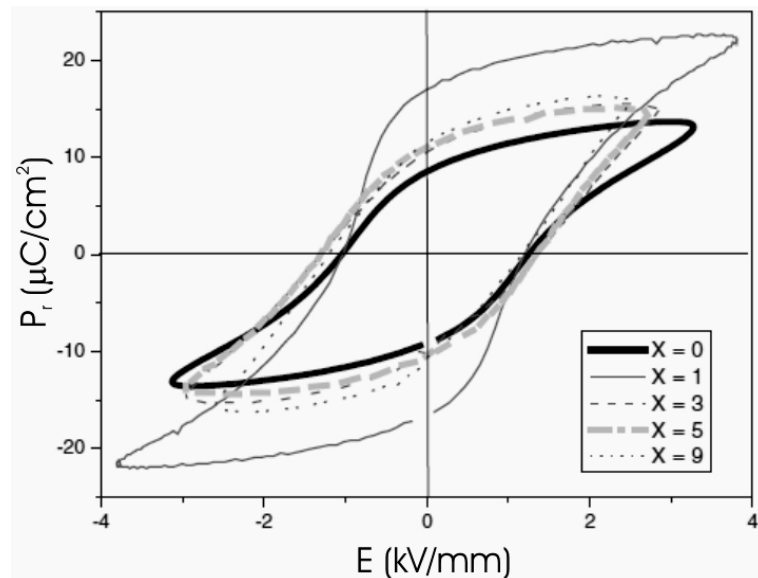


Slika 1.2.-8.: Mikrostrukturi termično jedkanih vzorcev: a) KNN sintran pri 1115°C , 2 uri in b) KNN+1 ut.% ZrO_2 sintran pri 1125°C , 2 uri. Vključena slika prikazuje posnetek TEM zrna ZrO_2 med zrn KNN. ^(Malič et al., 2008b)

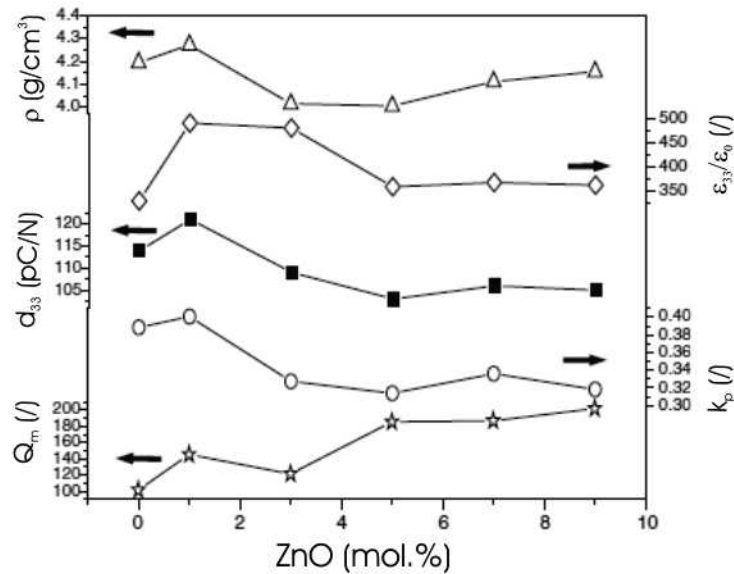
Park in sodelavci so raziskovali vpliv dodatka ZnO na sinterabilnost in lastnosti KNN. Oblikovance iz mešanic KNN in KNN z dodatkom do 9 mol.% ZnO so sintrali pri

1050°C, 2 uri. Gostota KNN je bila 4,18 g/cm³, gostota KNN z 1 mol.% ZnO 4,25 g/cm³, z večjimi dodatki ZnO pa se ni več povečala. V keramiki z dodatkom več kot 1 mol.% ZnO so zasledili tekočo fazo, bogato z ZnO. Ugotovili so, da je dodatek 1 mol.% ZnO znižal temperaturi faznih prehodov T_{O-T} in T_{T-K} . Avtorji so sklepali, da se ZnO vgrajuje v perovskitno rešetko KNN do približno 1 mol.%, saj večji dodatki ZnO niso vplivali na temperature faznih prehodov. Feroelektrične histerezne zanke vzorcev z različnimi dodatki ZnO so prikazane na sliki 1.2.-9.

KNN z 1 mol.% ZnO je imel največjo remanentno polarizacijo ($P_r = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), skoraj dvakrat toliko kot čist KNN. Z naraščajočim dodatkom ZnO se je remanentna polarizacija zmanjševala. Vzorec KNN z 1 mol.% ZnO je imel najboljše piezoelektrične lastnosti, in sicer: piezoelektrična konstanta naboja $d_{33} = 123 \text{ pC}/\text{N}$, mehanski faktor kvalitete $Q_m = 140$, planarni sklopitveni koeficient $k_p = 0,4$, dielektričnost po polarizaciji $\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 500$. Z nadaljnjim naraščanjem vsebnosti ZnO v vzorcih se ϵ_{33}/ϵ_0 , k_p , d_{33} vzorcev zmanjšujejo, mehanski faktorji kvalitete Q_m pa naraščajo, kot je prikazano na sliki 1.2.-10. Avtorji so predpostavili, da ZnO deluje kot akceptorski dopant KNN do meje trdne topnosti. (Park et al., 2004)

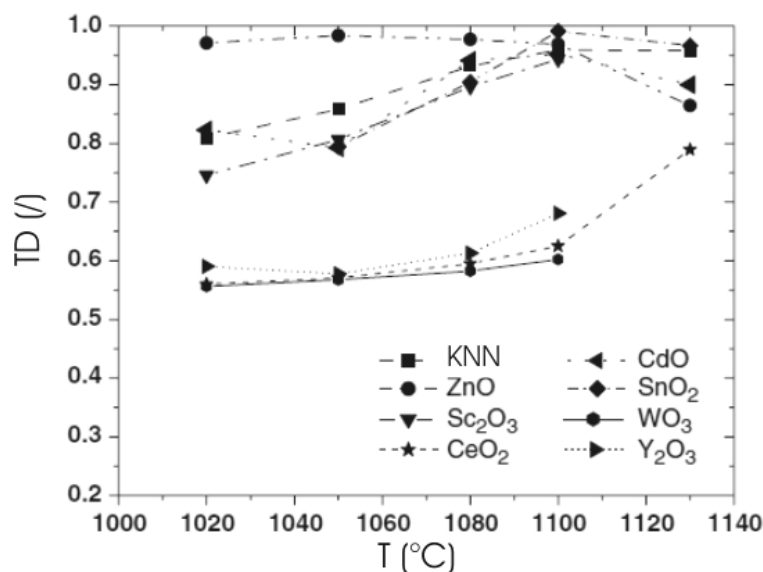


Slika 1.2.-9.: Feroelektrične histerezne zanke vzorcev KNN z različnimi dodatki ZnO. (Park et al., 2004)



Slika 1.2.-10.: Gostota in piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN z različnimi dodatki ZnO. (Park et al., 2004)

Zuo in sodelavci so prahu KNN, ki so ga pripravili s sintezo v trdnem stanju, dodali po 1 mol.% ZnO, CdO, SnO, Sc₂O₃, WO₃, CeO₂ ali Y₂O₃. Zmesi so homogenizirali 6 ur in oblikovance sintrali 4 ure pri temperaturah od 1020°C do 1130°C. Gostote vzorcev v odvisnosti od temperature sintranja in sestave so prikazane na sliki 1.2.-11.



Slika 1.2.-11.: Gostote vzorcev KNN in KNN z dodatki 1 mol.% kovinskih oksidov v odvisnosti od temperature sintranja. (Zuo et al., 2006)

Ugotovili so, da dodatek ZnO najbolj pospešuje zgoščevanje KNN, saj je vzorec, sintran pri 1020°C, dosegel 97,5 %TD, kar bi na osnovi rezultatov Parka in sodelavcev (Park et al., 2004) lahko pojasnili s prisotnostjo tekoče faze. KNN z dodatkom SnO₂ je imel po sintranju pri 1100°C v primerjavi s KNN večjo relativno gostoto, in sicer 98,5 %TD, medtem ko je imel KNN 96 %TD. Dodatka Sc₂O₃ in CdO nista izrazito vplivala na zgoščevanje, medtem, ko so dodatki WO₃, Ce₂O₃ in Y₂O₃ zgoščevanje KNN zavrli. Z rentgensko fazno analizo so ugotovili, da so vsi vzorci enofazni, vendar celičnih parametrov posameznih vzorcev niso določili. Opazili so, da dodatki oksidov vplivajo na

temperature faznih prehodov, v vseh primerih se je Curiejeva temperatura znižala. V preglednici 1.2.-1. so zbrane gostote in piezoelektrične lastnosti nekaterih vzorcev. V primerjavi z ostalimi vzorci je imel KNN+1 mol.% ZnO največjo dielektričnost, najnižje izgube in najboljše piezoelektrične lastnosti. (Zuo et al., 2006)

Preglednica 1.2.-1.: Lastnosti vzorcev KNN in KNN z dodatki različnih kovinskih oksidov, sintranih pri 1100°C, 4 ure. (Zuo et al., 2006)

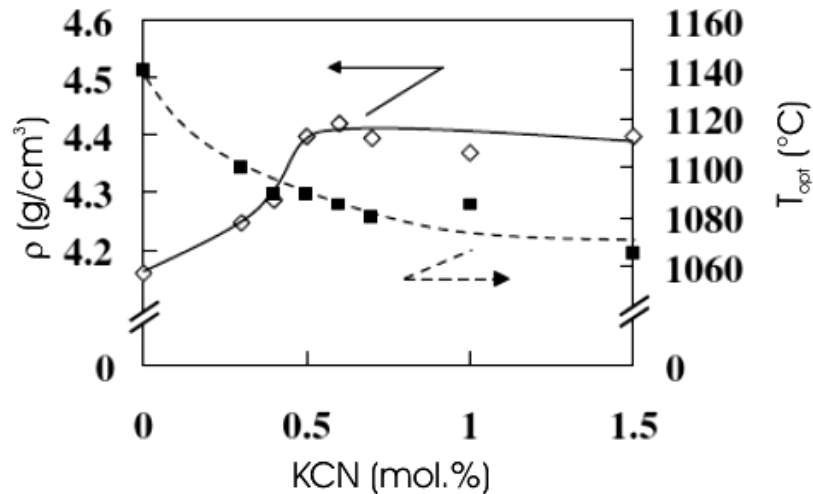
Lastnosti	Vzorci				
	KNN	KNN +1 mol.% ZnO	KNN +1 mol.% SnO ₂	KNN + 1 mol.% Sc ₂ O ₃	KNN + 1 mol.% CdO
ρ (%TD)	96,0	97,0	98,0	94,2	95,3
ϵ_r (/)	558	652	627	578	493
$\tan\delta$ (%)	3,5	3,3	4,6	5,0	4,0
k_p (%)	31	44	39	26	42
d_{33} (pC/N)	92	117	108	100	107

1.3 Sintranje KNN v prisotnosti taline

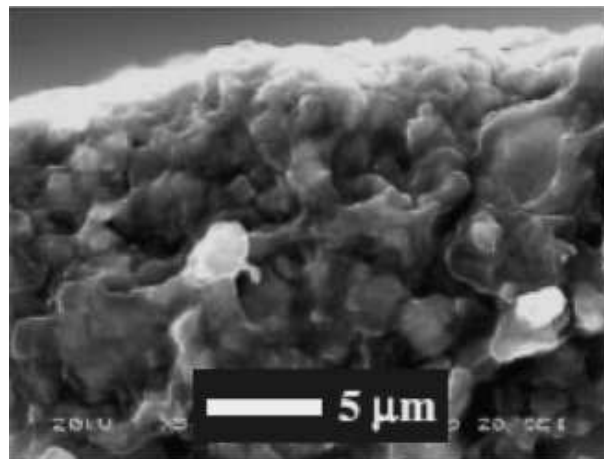
V literaturi poročajo o CuO, (Matsubara et al., 2005a) K₄CuNb₈O₂₃, (Matsubara et al., 2004) K_{5,4}Cu_{1,3}Ta₁₀O₂₉, (Matsubara et al., 2005b; Matsubara et al., 2005c) in K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O₁₅ (Ryu et al., 2007) kot dodatkih za sintranje KNN v prisotnosti taline.

Matsubara in sodelavci so študirali vpliv dodatka CuO na sintranje in lastnosti KNN. Pripravili so vrsto trdnih raztopin z razmerji (K+Na)/Nb od 0,90 do 1,05 in sintetiziranim prahovom dodali 0,4 mol.% CuO. Poročajo, da so se vzorci z razmerjem $0,90 \leq (K+Na)/Nb \leq 0,98$ pri 1100°C sintrali do visokih gostot, okrog 4,40 g/cm³ (približno 97,5 %TD stehiometričnega KNN). V vzorcih so poleg perovskitne faze zaznali še K₄CuNb₈O₂₃, zato so se usmerili na raziskave KNN z dodatkom K₄CuNb₈O₂₃ (KCN). (Matsubara et al., 2004)

Pripravili so vzorce KNN z dodatki od 0 mol.% do 1,5 mol.% KCN, ki so jih sintrali pri temperaturah, ki so bile odvisne od dodatka KCN, kot je prikazano na sliki 1.3.-1. KNN, sintran pri 1140°C je imel gostoto 4,17 g/cm³ (92,5 %TD), KNN z 0,5 mol.% KCN, sintran pri 1095°C, pa najvišjo gostoto 4,40 g/cm³ (približno 97,5 %TD). V mikrostrukuri vzorca (Slika 1.3.-2.), ki so ga hitro ohladili s temperature 1095°C, so opazili talino med zrnji KNN. Ker je tališče KCN pri 1050°C, torej nižje od temperature sintranja, so avtorji sklepali, da talina pospešuje sintranje KNN. (Matsubara et al., 2004)

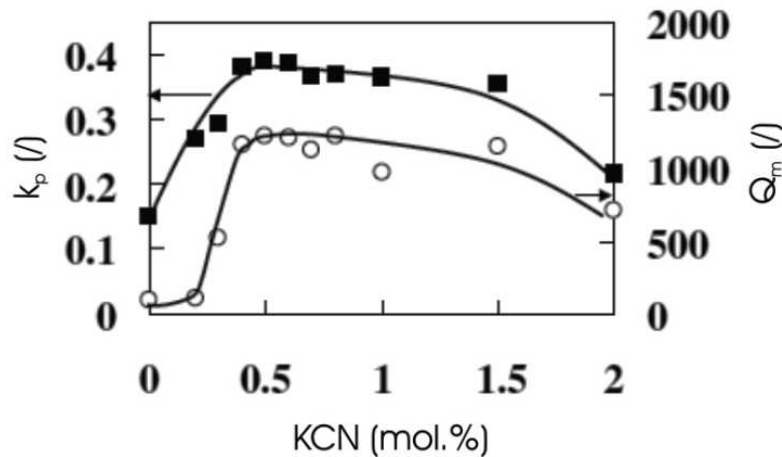


Slika 1.3.-1.: Gostota in optimalna temperatura sintranja keramike KNN v odvisnosti od dodatka KCN. (Matsubara et al., 2004)



Slika 1.3.-2.: Mikrostruktura vzorca KNN z 0,5 mol.% dodatka KCN, ki so ga po 1 uri sintranja pri 1095°C hitro ohladili. (Matsubara et al., 2004)

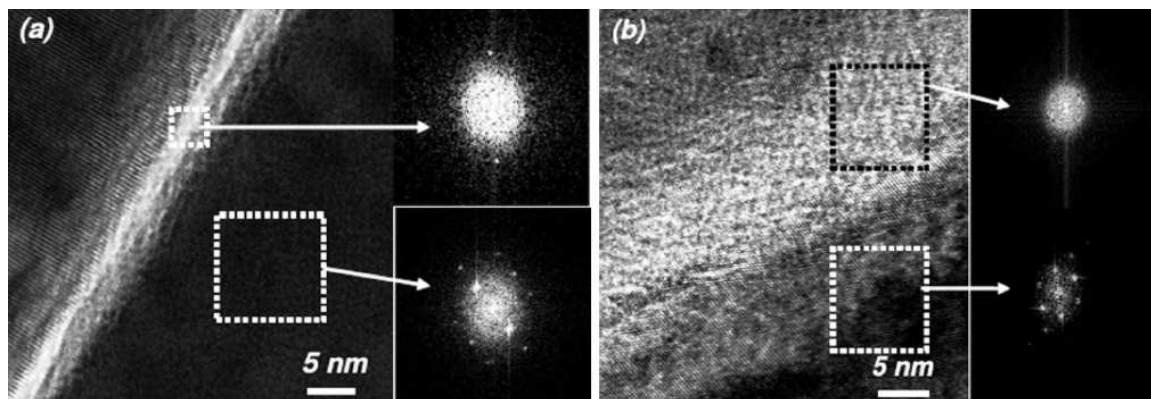
Z rentgensko praškovo difrakcijo so ugotovili, da KNN in KCN tvorita trdno raztopino z mejo trdne topnosti pri $\approx 0,4$ mol.% KCN. Keramika z dodatkom okrog 0,4 - 0,6 mol.% KCN je imela boljše piezoelektrične lastnosti kot KNN, in sicer $k_p \approx 0,39$ in $Q_m \approx 1200$ (Slika 1.3.-3.), in zelo visok $d_{33} = 180$ pm/V. (Matsubara et al., 2004)



Slika 1.3.-3.: Piezoelektrične lastnosti vzorcev v odvisnosti od dodatka KCN. (Matsubara et al., 2004)

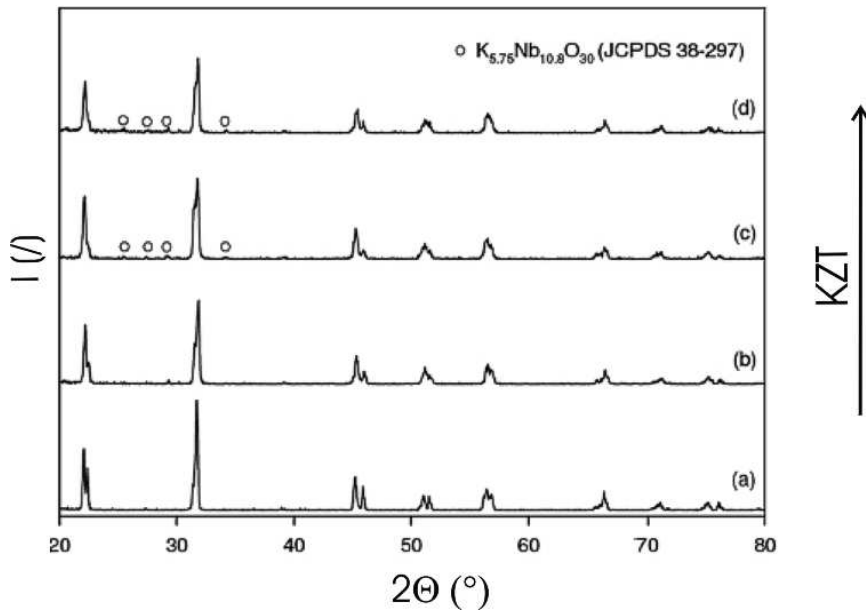
Matsubara in sodelavci so študirali tudi sintranje KNN z dodatkom $K_{5,4}Cu_{1,3}Ta_{10}O_{29}$ (KCT). Podobno kot pri predhodnem delu so ugotovili, da je meja trdne topnosti KCT v KNN pri približno 0,4 mol.% KCT, da dodatek KCT omogoča doseganje večjih gostot in boljših piezoelektričnih lastnosti. (Matsubara et al., 2005b)

Ryu in sodelavci (Ryu et al., 2007) so študirali sintranje KNN z dodatkom do 2 mol.% $K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O_{15}$ (KZT) pri $1070^{\circ}C$, 2 uri. Medtem ko so vzorci KNN dosegli le 91 %TD, so bile gostote vzorcev KNN-KZT od 96 %TD (KNN+0,5 mol.% KZT) do 99 %TD (KNN+2 mol.% KZT). Z visokoločljivostnim presevnim elektronskim mikroskopom v KNN niso odkrili sekundarnih faz, medtem ko so pri KNN-KZT opazili talino po mejah med zrnji. Debelina sloja je bila od 2 nm do 3 nm v vzorcu z 0,5 mol.% KZT in od 20 nm do 30 nm v vzorcu z 2 mol.% KZT (Slika 1.3.-4.).



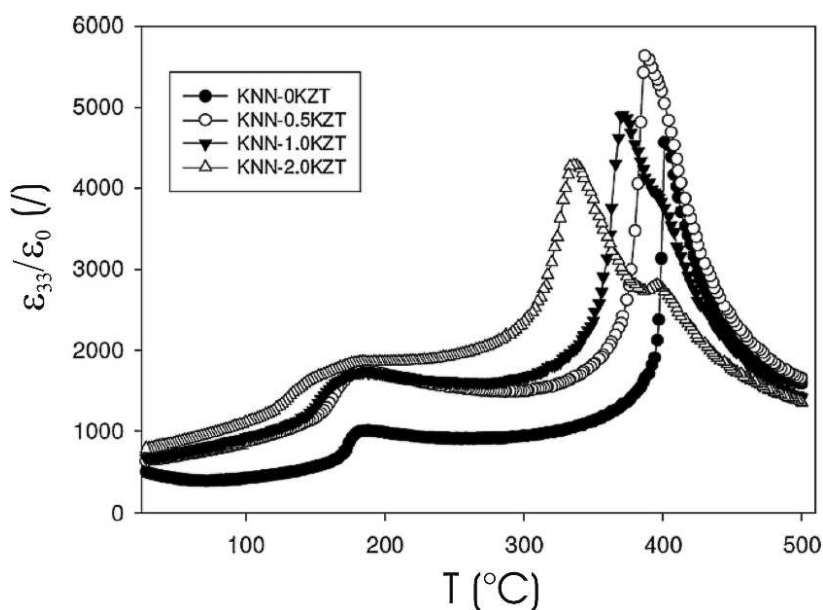
Slika 1.3.-4.: HR-TEM posnetka mikrostrukture vzorcev: a) KNN+0,5 mol.% KZT in KNN+2 mol.% KZT. (Ryu et al., 2007)

Z rentgensko fazno analizo so potrdili prisotnost faze $K_{5,75}Nb_{10,8}O_{30}$ v keramiki z dodatkom vsaj 1 mol.% KZT, poleg tega se je z naraščanjem vsebnosti KZT simetrija KNN spremenila iz ortorombske v psevdo-tetragonalno (Slika 1.3.-5.).



Slika 1.3.-5.: XRD difraktogrami vzorcev sintranih pri 1070°C, 2 uri: a) KNN, b) KNN+0,5 mol.% KZT, c) KNN+1 mol.% KZT in d) KNN+2 mol.% KZT, v območju uklonskih kotov $2\theta \leq 80^\circ$. (Ryu et al., 2007)

KNN z 0,5 mol.% KZT je imel v primerjavi s KNN boljše piezoelektrične lastnosti, in sicer $d_{33} = 126$ pC/N, $k_p = 0,42$, $Q_m \approx 60$, medtem ko so bile vrednosti za KNN $d_{33} = 75$ pC/N, $k_p = 0,22$, $Q_m \approx 60$. V vzorcih z večjim deležem KZT sta se d_{33} in k_p zmanjšala, medtem ko se je Q_m povečal. Spremembe so avtorji pripisali prisotnosti sekundarne faze. Merili so temperaturno odvisnost dielektričnosti vzorcev KNN-KZT. V primerjavi s KNN, ki je imel oster in simetričen maksimum dielektričnosti pri približno 400°C, so imeli vzorci z naraščajočim dodatkom KZT asimetrične vrhove, pomaknjene k nižjim temperaturam. Z naraščajočim deležem KZT so se maksimumi dielektričnosti pomikali k nižjim temperaturam, celo do 330°C v vzorcu z 2 mol.% KZT. Pri vzorcu z največjim deležem KZT se je pojavil šibkejši vrh pri 400°C, kar so avtorji pojasnili z vgrajevanjem tantala na mesta niobija v perovskitni rešetki (Slika 1.3.-6.).



Slika 1.3.-6.: Relativna dielektričnost vzorcev KNN+KZT sintranih pri 1070°C, 2uri. (Ryu et al., 2007)

V nadaljevanju podajamo preglednico v kateri smo zbrali vplive dodatka za sintranje v prisotnosti taline na lastnosti keramike KNN (Preglednica 1.3.-1.).

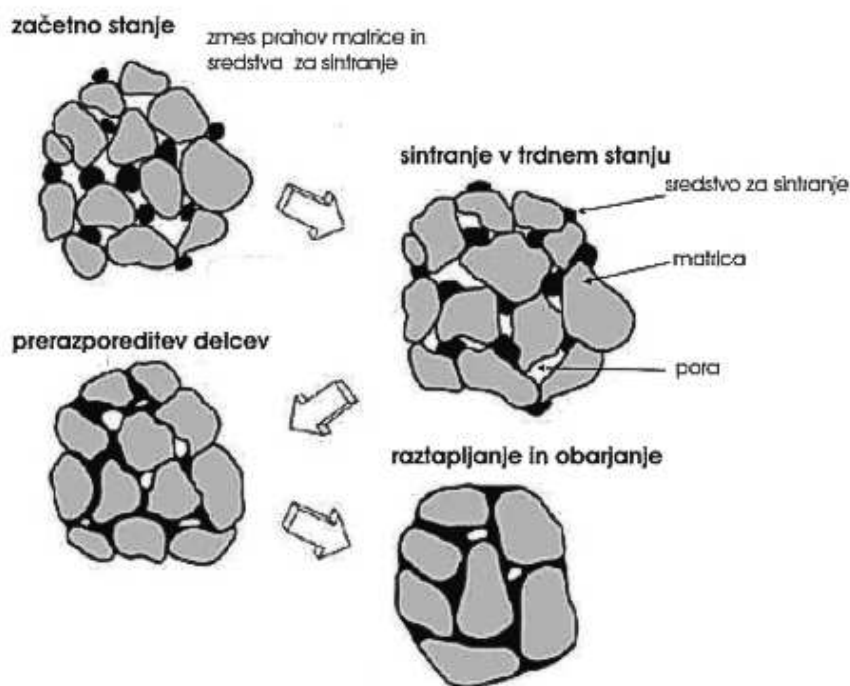
Preglednica 1.3.-1.: Vpliv dodatka za sintranje v prisotnosti taline na gostoto, mikrostrukturo, funkcijske lastnosti in Curiejevo temperaturo keramike KNN.

	Keramika		
	KNN+0,5 mol.% KCN	KNN+0,38 mol.% KCT <u>KNN</u>	KNN+0,5 mol.% KZT <u>KNN</u>
Temperatura sintranja	1095°C	1120°C <u>1140°C</u>	1070°C <u>1070°C</u>
Gostota	4,40 g/cm ³	4,60 g/cm ³ <u>4,16 g/cm³</u>	96,3 % TD <u>91 % TD</u>
Velikost zrn		5 μm do 10 μm <u>20 μm</u>	3,1 μm <u>2,0 μm</u>
Dielektrične lastnosti	$\epsilon_{33}/\epsilon_0 \approx 220$	$\epsilon/\epsilon_0 = 320$	$\epsilon/\epsilon_0 = 590$
	$\tan\delta_{33} \approx 0,01$	$\tan\delta = 0,004$	$\tan\delta \approx 0,03$
Piezoelektrične lastnosti	$k_p = 0,39$	$k_p = 0,41$	$k_p = 0,42$
	$Q_m = 1210$ $d_{33} = 180 \text{ pm/V}$	$Q_m = 1300$ $d_{33} = 190 \text{ pm/V}$	$Q_m \approx 60$ $d_{33} = 126 \text{ pC/N}$
Feroelektrične lastnosti	$P_r \approx 19 \text{ pC/cm}^2$ $E_c \approx 13 \text{ kV/cm}$	$P_r \approx 20 \text{ pC/cm}^2$ $E_c \approx 9,8 \text{ kV/cm}$	$P_r = 18 \text{ pC/cm}^2$ $E_c = 10 \text{ kV/cm}$
		$k_p \approx 0,34$ $Q_m \approx 100$	$k_p \approx 0,22$ $Q_m \approx 60$ $d_{33} \approx 70 \text{ pC/N}$
Curiejeva temperatura	402°C	395°C <u>420°C</u>	$\approx 390^\circ\text{C}$ <u>402°C</u>
Literatura	Matsubara et al., 2004	Matsubara et al., 2005b Matsubara et al., 2005c	Ryu et al., 2007

1.4 Teoretične osnove sintranja v prisotnosti taline

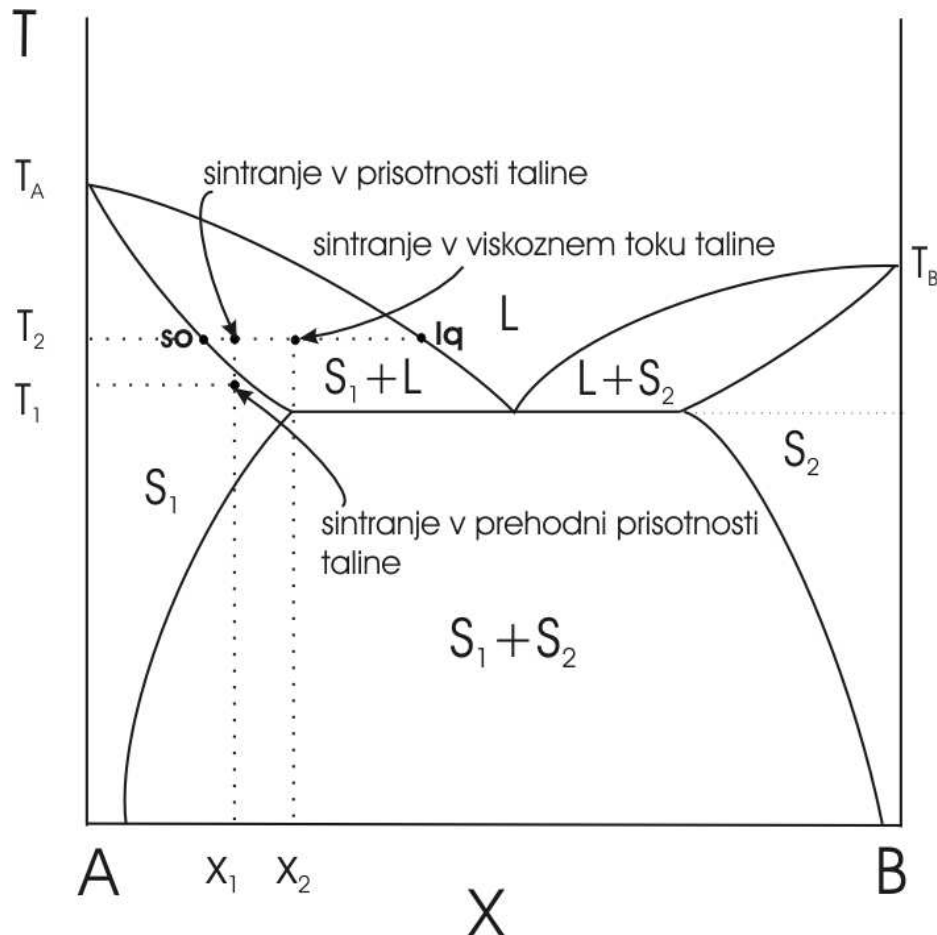
Sintranje prašnega oblikovanca v prisotnosti taline lahko po Germanu^(German et al., 2009) shematično opišemo s sliko 1.4.-1. V prašni mešanici sta vsaj dve komponenti, matrica, ki je pri temperaturi sintranja trdna, in dodatek za sintranje v prisotnosti tekoče faze, v nadaljevanju dodatek za sintranje, ki ima tališče pod temperaturo sintranja. Dokler se med segrevanjem dodatek za sintranje ne stali, poteka sintranje v trdnem stanju. Ko se dodatek za sintranje stali, se ob pogoju, da dobro omaka matrico, porazdeli po mejah zrn in omogoči prerazporeditev zrn in zaradi kapilarnih sil zgoščevanje. Če je trdna faza delno topna v talini, pride do Ostwaldove pogrobitve.^(German et al., 2009)

Sisteme z manj kot 0,3 at.% medsebojne topnosti obravnavamo kot popolnoma netopne.^(German et al., 2009) Pri delni medsebojni topnosti komponent je topnost pomemben dejavnik sintranja. Nasprotno, če je talina zelo dobro topna v trdni fazi, raztaplja matrico, ločuje zrna in povzroči »otekanje« (*swelling*).



Slika 1.4.-1.: Shematski prikaz razvoja mikrostrukture pri sintranju v prisotnosti taline.^(German et al., 2009)

Po Rahamanu^(Rahaman, str. 671, 2003) in Kangu^(Kang, str. 5, 2005) lahko sintranje v prisotnosti taline opišemo s pomočjo faznega diagrama z delno topnostjo obeh komponent (slika 1.4.-2.). Komponenta A je matrica, komponenta B je dodatek za sintranje s tališčem, nižjim od tališča komponente A ($T_A > T_B$). Mešanica A in B s sestavo, ki ustreza točki X_1 , se pri temperaturi T_1 , ki je nižja od temperature solidusa in višja od tališča evtektične sestave, sintra v prehodni prisotnosti taline. Talina je prisotna samo do vzpostavitve kemijskega ravnotežja, takrat je namreč sestava X_1 pri temperaturi T_1 v trdnem stanju. O sintranju v prisotnosti taline govorimo, ko sta pri temperaturi sintranja trdna faza in talina v ravnotežju in je delež taline v sistemu tolikšen, da omogoči prerazporeditev delcev. V točki X_1 pri temperaturi T_2 sta v ravnotežju trdna faza s sestavo **so** in talina s sestavo **lq**.^(German et al., 2009) Če delež taline narašča (sestava X_2 pri temperaturi T_2), poteka sintranje v viskozno toku taline, ki omogoča popolno zgoščitev oblikovanca.^(Rahaman, str. 671, 2003)



Slika 1.4.-2.: Fazni diagram komponent A in B. S_1 in S_2 označujeta trdni fazi, L pa tekočo fazo. T_A in T_B označujeta temperaturi tališč komponent A in B, T_1 in T_2 pa temperaturi, pri katerih so prikazani različni režimi sintranja sestav X_1 in X_2 . Veznica med solidus in liquidus krivuljama je označena s skrajnjima točkama **so** in **lq**. Prirejeno po Rahamanu ^(Rahaman, str. 671, 2003) in Kangu. ^(Kang, str. 5, 2005)

1.4.1 Vpliv površinskih napetosti na sintranje v prisotnosti taline

Razmerje površinskih napetosti med trdno, plinasto in tekočo fazo je izraženo z omakalnim kotom. Ravnotežno stanje površinskih napetosti trdno/tekoče γ_{sl} , tekoče/plinasto γ_{lv} in trdno/plinasto γ_{sv} je shematično prikazano na sliki 1.4.-3. Če zanemarimo topnost trdne faze v talini, ga lahko opišemo z Young – Dupreejevo enačbo (Zveza 1.4.-1.):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \quad (1.4.-1.)$$

Kjer so:

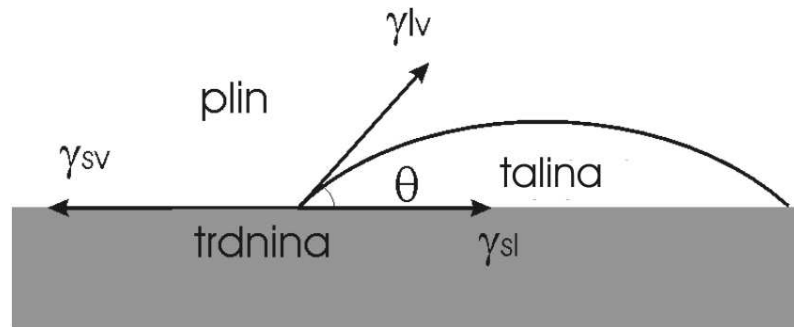
θ – omakalni kot ($^{\circ}$),

γ_{sv} – površinska napetost med trdno in plinasto fazo (N/m),

γ_{sl} – površinska napetost med trdno in tekočo fazo (N/m),

γ_{lv} – površinska napetost med tekočo in plinasto fazo (N/m).

Omakalni kot $\theta = 90^\circ$ navadno predstavlja mejo med dobrim in slabim omakanjem. Ko je $\gamma_{sl} + \gamma_v = \gamma_{sv}$, je omakalni kot 0° in talina popolnoma omaka trdno snov. ^(Kingery, str. 211-213, 1960)



Slika 1.4.-3.: Ravnotežno stanje površinskih napetosti trdno/tekoče γ_{sl} , tekoče/plinasto γ_v in trdno/plinasto γ_{sv} .

Pri sintranju v prisotnosti taline sta trdna faza in talina v ravnotežju. Slika 1.4.-4. a prikazuje shematično mikrostukturo, kjer je talina ujeta med tremi zrn. Ravnotežje površinskih napetosti trdno – trdno in trdno – talina opišemo z zvezo 1.4-2., kjer je dihedralni kot ψ , kot med trdno in tekočo fazo. Iz enačbe je razvidno, da je dihedralni kot neodvisen od plinaste faze.

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\psi}{2} \quad (1.4.-2.)$$

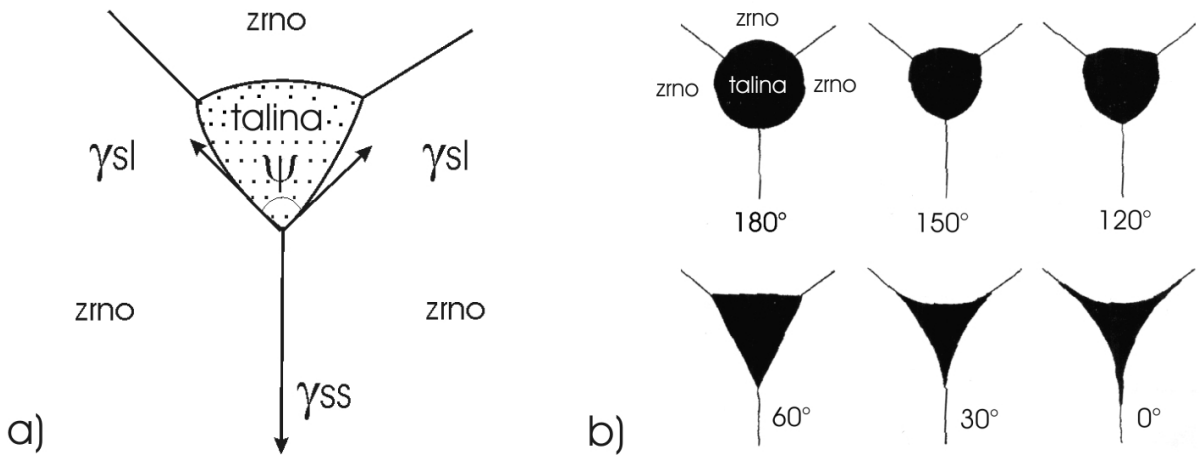
Kjer so:

γ_{ss} – površinska napetost med delcema trdnine (N/m),

γ_{sv} – površinska napetost med trdno in plinasto fazo (N/m),

ψ – dihedralni kot ($^\circ$).

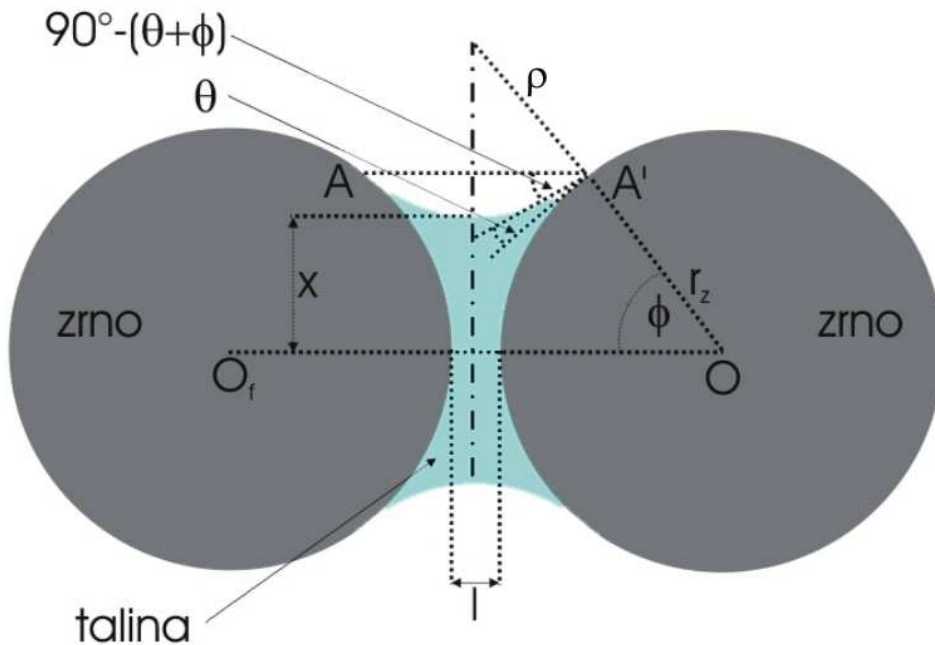
Če je dihedralni kot večji od 120° ($\gamma_{sl}/\gamma_{ss} \leq 1$), je talina ujeta v izoliranih področjih med zrn. Ko se dihedralni kot manjša, tekoča faza prodira po mejah med zrn in do stičišč zrn. Pri dihedralnem kotu 0° ($\gamma_{ss}/\gamma_{sl} = 2$), pa talina popolnoma prodre med zrna. (Slika 1.4.-4. b).



Slika 1.4.-4.: a) Shema zrn in taline med njimi z označenimi vektorji površinskih napetosti in dihedralnim kotom, b) porazdelitev taline v mikrostrukturah z različnimi dihedralnimi koti.

1.4.2 Vpliv kapilarnega tlaka na sintranje v prisotnosti taline

Talina, ki je porazdeljena v tankem sloju med zrn, ustvari zaradi kapilarnega tlaka velike tlačne napetosti in tako pospešuje sintranje. Pomemben prispevek k razumevanju vpliva kapilarnega tlaka na sintranje so podali Eremenko in sodelavci. ^(Eremenko et al., 1970) Na osnovi modela, prikazanega na sliki 1.4.-5., so določili privlačno silo med zrnoma, omočenima s slojem taline.



Slika 1.4.-5.: Shema zrn, ločenih s slojem taline. Okrajšave označujejo: l razdaljo med zrnoma s polmeroma r , ρ polmer meniskusa taline, θ omakalni kot, O_f in O središči delcev, A in A' točki do katerih talina omaka delca, ϕ kot med zveznico med zrnoma, ločenima s slojem taline, in robom taline, x projekcija razdalje med meniskusom taline in središčem delca. ^(Eremenko et al., 1970)

Privlačno silo med delcema F sestavljata dva prispevka: $F = F_1 + F_2$. Če je tlak taline nižji kot zunanji tlak, je privlačna sila med delcema F_1 produkt tlačne razlike Δp in

projekcije površine fazne meje tekoče/trdno S pravokotno na delovanje sile. (Zveza 1.4.-3.)

$$F_1 = \Delta p S = \gamma_{lv} \left(\frac{l}{\rho} - \frac{l}{r_z} \right) S \quad (1.4.-3.)$$

Kjer so:

Δp – tlačna razlika fazne meje tekoče - plinasto (Pa),

S – projekcija površine fazne meje tekoče – trdno pravokotno na delovanje sile (m^2),

γ_{lv} – površinska napetost fazne meje tekoče - plinasto (N/m),

ρ – polmer meniskusa taline (m),

r_z – polmer zrna (m).

Drugi prispevek F_2 je posledica površinske napetosti taline, ki deluje vzdolž omočenega dela zrn (Glej sliko 1.4.-5., točki A in A'). Opišemo ga s projekcijo vektorja površinske napetosti na veznico $O_f - O$ (Zveza 1.4.-4.). F_2 je ponavadi precej manjši kot F_1 , a ga pri večjih vsebnostih taline ne smemo zanemariti.

$$F_2 = c \gamma_{lv} \sin(\theta + \phi) \quad (1.4.-4.)$$

Kjer so:

θ – omakalni kot taline ($^\circ$),

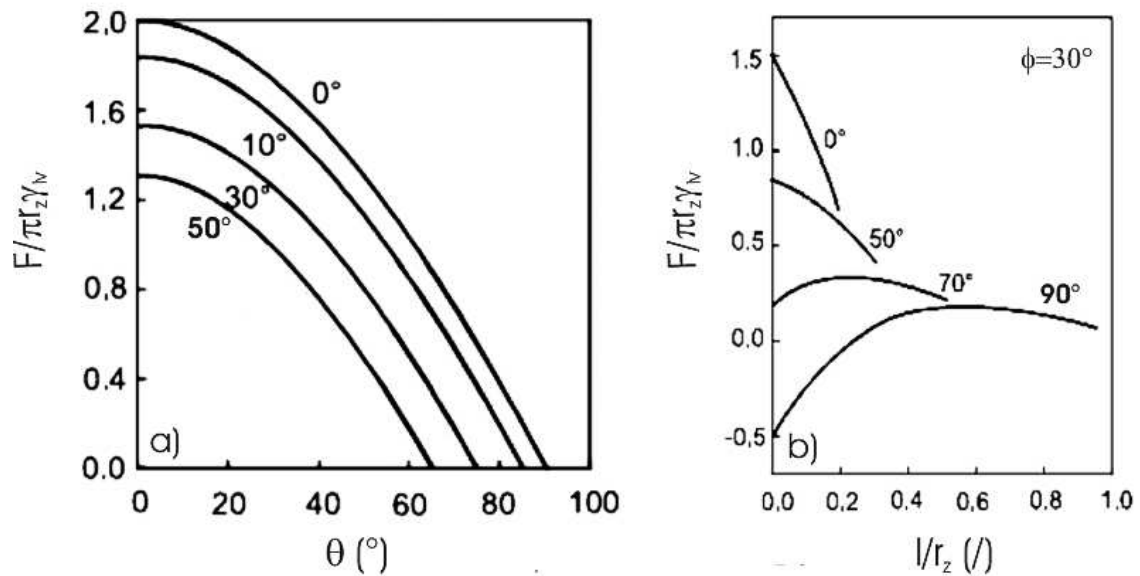
ϕ – kot odvisen od deleža taline ($^\circ$),

c – dolžina krožnega izseka delca, omočenega s talino (m).

Silo med delcema opišemo z zvezo 1.4.-5.:

$$F = \gamma_{lv} \left(\frac{l}{\rho} - \frac{l}{l} \right) \pi r_z^2 \sin^2 \varphi + \gamma_{lv} 2\pi r_z \sin \varphi \sin(\varphi + \theta) \quad (1.4.-5.)$$

Modelirali so silo med delcema v odvisnosti od omakalnega kota in vsebnosti taline. Na sliki 1.4-6. a) je prikazana odvisnost privlačne sile med delcema od omakalnega kota. Pri $\theta = 0^\circ$ je sila največja, z naraščajočim omakalnim kotom upada. Z naraščajočim kotom ϕ , in posledično naraščajočim deležem taline, se privlačna sila med delcema zmanjšuje. Na sliki 1.4-6. b) je prikazana odvisnost privlačne sile med delcema od medsebojne razdalje. Delca, omočena s talino z omakalnim kotom 0° , se najbolj privlačita, če se dotikata $l/r_z = 0$. Ko omakalni kot narašča, se med delcema lahko pojavi celo odboj. Zato so avtorji pri sili med delcema $F = 0$ uvedli pojem kritičnega omakalnega kota θ_{cr} . Za delca, ki se dotikata, ga opisuje zveza: $\theta_{cr} = 90^\circ - \theta/2$.



Slika 1.4.-6.: a) Normirana sila med delcema $F/\pi r_z^2/\nu$ v odvisnosti od omakalnega kota taline θ in vsebnosti taline pri različnih kotih ϕ . b) Normirana sila med delcema v odvisnosti od omakalnega kota θ in njune medsebojne razdalje l/r_z . (Eremenko et al., 1970)

1.4.3 Teorija sintranja v prisotnosti taline

Gonilna sila sintranja v prisotnosti taline je tako kot pri sintranju v trdnem zmanjševanje površinske energije sistema. Medtem, ko je pri sintranju v trdnem gonilna sila sorazmerna ukrivljenosti površin delcev, (Rahaman str. 427, 2003) gre pri sintranju v prisotnosti taline za zmanjševanje površinske napetosti trdno/tekoče, ki se odraža v tlačnih napetostih med delci. (Rahaman str. 623, 2003) V nadaljevanju bomo predstavili teoriji sintranja v prisotnosti taline, in sicer klasično teorijo, ki jo je leta 1959 objavil Kingery, (Kingery, 1959) in teorijo polnjenja por, ki sta jo leta 1998 objavila Lee in Kang. (Lee in Kang, 1998)

1.4.3.1 Klasična teorija sintranja v prisotnosti taline (Kingery, 1959)

Kingeryjeva predpostavka je bila, da tlačne napetosti med delci, ki se vzpostavijo zaradi prisotnosti taline, povzročijo gradient kemijskega potenciala, ki je na stičiščih zrn večji kot na ostalih delih zrn. Po Gurlandu in Nortonu je prevzel, da morajo biti za popolno zgoščevanje izpolnjeni naslednji pogoji: zadostna količina taline, zadovoljiva topnost matrice v talini in popolno omakanje ($\theta = 0^\circ$). (Gurland in Norton, 1952) Sintranje v prisotnosti taline je na osnovi mikrostrukturnih sprememb v vzorcih opisal s tremi fazami:

1 – pojav taline, ki omogoči prerazporeditev (trdnih) delcev v najgostejši sklad (zveza 1.4.-6.),

2 – zgoščevanje zaradi raztapljanja delcev v talini in obarjanje,

3 – sintranje v trdnem stanju, ki se pojavi pri nepopolnem omakanju delcev.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \propto t^{1+y} \quad (1.4.-6.)$$

Kjer pomenijo:

$\Delta l/l_0$ – dimenzijska sprememba oblikovanca pri segrevanju (/),

$\Delta V/V_0$ – sprememba volumna oblikovanca pri segrevanju (/),

t – čas sintranja (s),

y – konstanta z vrednostjo med 0 in 1 (/).

Konstanta y predstavlja spremembo hitrosti zgoščevanja zaradi pojava plastičnega toka kot upora proti prerazporejanju delcev in povečanja gonilne sile sintranja zaradi zmanjševanja velikosti por. Avtor domneva, da je povečanje gostote oblikovanca sorazmerno volumnu dodatka za sintranje, pri čemer je popolno zgoščevanje (TD = 100 %) moč doseči le pri zelo velikih volumskih deležih dodatka za sintranje (> 35 vol.%).

Po prvi fazi sintranja so delci prerazporejeni v najgostejši sklad in medsebojno ločeni s tanko plastjo taline. Topnost stičnih površin delcev je večja od topnosti ostalih površin, kar omogoči prenos materiala in zgoščevanje s približevanjem središč delcev. Kingery je zgoščevanje z difuzijo materiala skozi talino kot mehanizmom prenosa snovi v fazi raztapljanja in obarjenja povzel po Coble-u. ^(Coble, 1958) Zgoščevanje z difuzijo materiala skozi talino je izrazil z zvezo 1.4.-7.:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \left(\frac{6k_2\delta DC_0\gamma_{lv}V_0}{k_1RT} \right)^{\frac{1}{3}} r_z^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (1.4.-7.)$$

Kjer pomenijo:

$\Delta l/l_0$ – dimenzijska sprememba oblikovanca pri segrevanju (/),

k_1, k_2 – konstanti (/),

δ – debelina sloja taline med delcema (m),

D – difuzijski koeficient atomov, raztopljenih v talini (m^2/s),

C_0 – topnost delcev v talini (/),

γ_{lv} – medpovršinska napetost na meji tekoče – trdno (N/m),

V_0 – molski volumen (m^3/mol),

R – plinska konstanta (8,314 J/mol/K),

T – temperatura sintranja (K),

r_z – polmer zrna (m),

t – čas sintranja (s).

V tretji fazi, pri sintranju v trdnem, je predpostavil prenos snovi z difuzijo po mejah med zrnji. Če talina delcev ne omaka popolnoma, slednji oblikujejo trden skelet in sintranje se znatno upočasni. Zgoščevanje v tej fazi sintranja je opisal z zvezo 1.4.-8.:

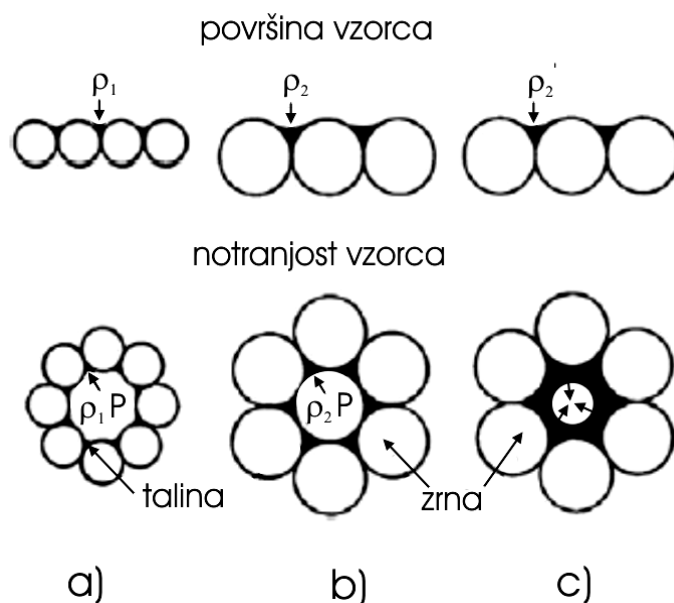
$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \left(\frac{6k_2k_3C_0\gamma_{lv}V_0}{k_1RT} \right)^{\frac{1}{2}} r_z^{-1} t^{\frac{1}{2}} \quad (1.4.-8.)$$

Kjer je k_3 konstanta reakcije.

1.4.3.2 Teorija polnjenja por^(Lee in Kang, 1998)

Kwon in Yoon^(Kwon in Yoon, 1981) sta pri opazovanju mikrostruktur vzorcev, sintranih v prisotnosti taline opazila, da se talina najprej zbira v notranjosti vzorca, nato se enakomerno razporedi med zrni, pri čemer se oblikuje homogena mikrostruktura z enakomerno porazdelitvijo poroznosti, nazadnje pa talina zapolni pore. Kim in sodelavci so ugotovili, da je zbiranje taline v notranjosti vzorca posledica zmanjševanja površinske napetosti taline.^(Kim et al., 1985) Kang in sodelavci so pri opazovanju mikrostruktur vzorcev, sintranih v prisotnosti taline, ugotovili, da so (prazne) pore stabilne, oziroma se njihova velikost ne spreminja, dokler se ne zapolnijo s talino. Po tem, ko se pore zapolnijo s talino, okoliška zrna prično rasti proti središčem por.^(Kang et al., 1984) Ker zbiranje taline v središču vzorca in razporejanje taline med zrni potečeta v relativno kratkem času, sta Kwon in Yoon domnevala, da je hitrost zgoščevanja odvisna predvsem od polnjenja por s talino.^(Kwon in Yoon, 1981)

Kang in sodelavci so predlagali mehanizem polnjenja por, ki temelji na tlačni razliki med talino v notranjosti vzorca in talino na površini vzorca. Ko se talina razporeja med zrni v notranjosti vzorca, se vzpostavi tlačno ravnovesje med površino in notranjostjo vzorca. Takrat sta polmera meniskusa taline na površini in v notranjosti vzorca enaka. Na sliki 1.4.-7. a sta oba označena kot ρ_1 . Sorazmerno z rastjo zrn se povečuje tudi meniskus taline (Slika 1.4.-7. b, polmer meniskusa taline ρ_2 je enak polmeru pore P). Na površini vzorca velikost polmera meniskusa ni omejena, v notranjosti vzorca pa je omejena z velikostjo pore. Zato se pojavi tlačna razlika med talino na površini in talino v notranjosti vzorca. Pri kritičnem pogoju, ko velikost polmera meniskusa ρ_2 preseže velikost polmera pore, se pora zapolni s talino (Slika 1.4.-7. c).



Slika 1.4.-7.: Shema polnjenja pore s talino. a) začetek sintranja, po prerazporeditvi taline med zrni, b) tik pred zapolnitvijo pore, ko je polmer meniskusa taline enak polmeru pore, c) polnjenje pore s talino, ko polmer meniskusa taline preseže polmer pore. P označuje poro, ρ pa polmer meniskusa taline. Pri polnjenju pore veljata naslednji neenakosti: $\rho_1 < \rho_2$ in $\rho_2 \geq \rho_2'$.^(Kang et al., 1989)

Mehanizem polnjenja por temelji na tlačni razliki, ki je skalarna količina, zato so Kang in sodelavci skleпали, da lahko tako pojasnijo tudi polnjenje por vzorcev z zrni nepravilnih oblik.^(Kang et al., 1989) Kim in sodelavci^(Kim et al., 2005) so mehanizem polnjenja por potrdili v študiji sintranja kuboidalnih delcev WC v prisotnosti taline kobalta (Co).

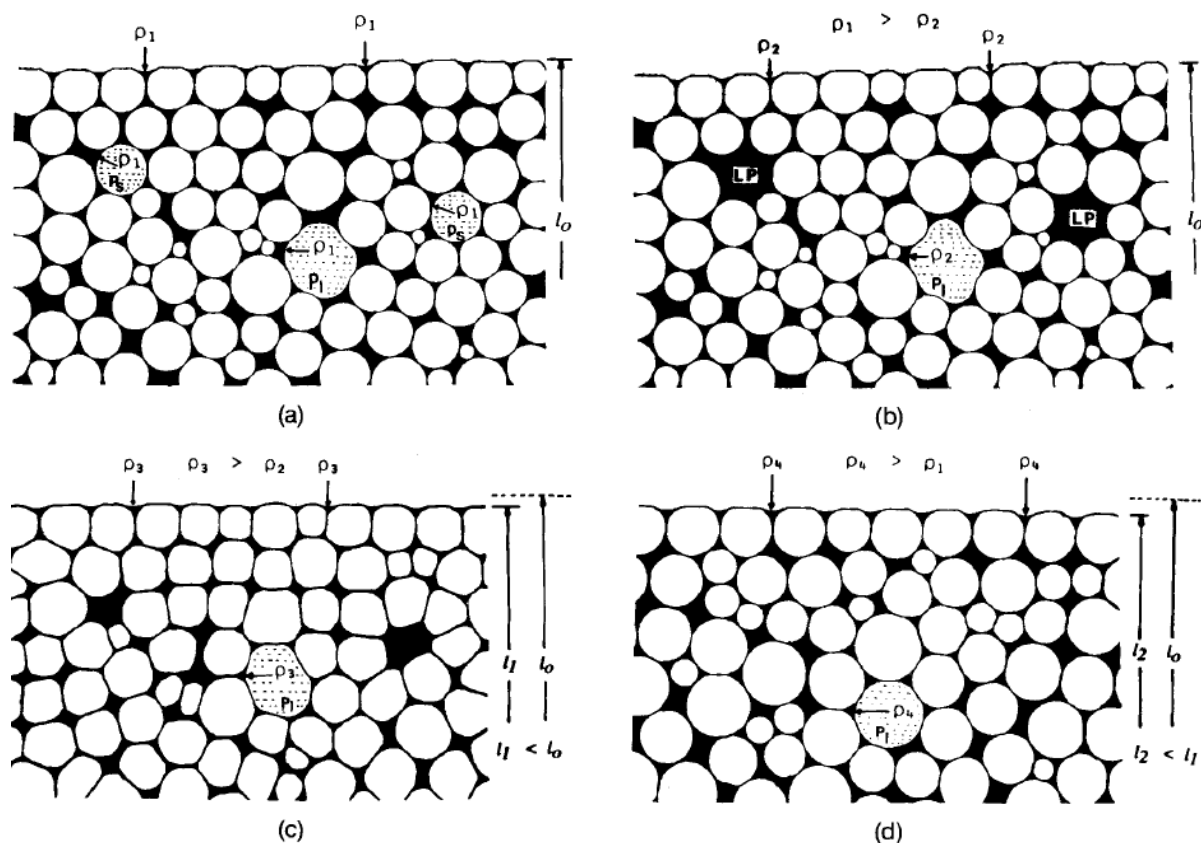
Kang in sodelavci^(Kang et al., 1991) so predlagali potek sintranja trdnine v prisotnosti

taline, ki je shematično prikazan na sliki 1.4.-8. Slika 1.4.-8. a prikazuje mikrostrukturo oblikovanca s porami različnih velikosti. Večja pora je stabilna, saj je radij meniskusa taline ρ_1 manjši od radija pore. Manjši pori nasprotno nista stabilni, saj sta polmera meniskusov taline v manjših porah enaka polmeroma teh dveh por.

Slika 1.4.-8. b prikazuje nadaljevanje sintranja. Večja pora je še stabilna. Obe manjši pori sta se zapolnili s talino (*LP* - »liquid pocket«), saj je polmer meniskusa taline v porah presegel kritični polmer za polnjenje ρ_3 . Hidrostatski tlak taline v celotnem vzorcu se zmanjša in polmeri meniskusov taline se zmanjšajo $\rho_2 < \rho_1$. Dimenzije vzorca ostanejo enake, vendar se zaradi lokalne prerazporeditve taline in torej večje ukrivljenosti površin skeletna gostota nekoliko poveča.

Z nadaljnjim časom sintranja (Slika 1.4.-8. c) se oblika zrn spreminja, oziroma, po Kangu ^(Kang et al., 1991) pride do mikrostrukturne homogenizacije, ki je posledica prilagajanja oblike zrn zaradi večjih kapilarnih sil. Makroskopsko pride do krčenja vzorca ($l_1 < l_0$).

Slika 1.4.-8. d) prikazuje mikrostrukturo oblikovanca med nadaljnjim sintranjem. Ko zrna rastejo proti središčem por, iztiskajo talino, kar povzroči naraščanje deleža taline po mejah med zrn. Hidrostatski tlak taline se zato poveča, kapilarne sile se zmanjšajo. Mikrostruktura je homogena in vsebuje še nekaj velikih por. Krčenje oblikovanca se nadaljuje ($l_2 < l_1$). Zrna rastejo, dokler talina ne zapolni preostalih por.



Slika 1.4.-8.: Shema polnjenja por in homogenizacije mikrostrukture pri sintranju v prisotnosti taline, a) tik pred zapolnitvijo manjših por s talino, b) takoj po zapolnitvi manjših por, c) homogenizacija mikrostrukture, ko pride do rasti zrn v bližini por, napolnjenih s talino po daljših časih sintranja, d) tik pred zapolnitvijo velike pore s talino. ρ označuje polmer meniskusa taline, *LP* pa žep taline, ki nastane po polnjenju pore s talino. ^(Kang et al., 1991)

Če je volumski delež taline v vzorcih majhen, je težko doseči pogoje, ki omogočajo polnjenje por s talino. Zato Kang in sodelavci dopuščajo možnost, da se vzorci zgoščujejo skladno z modelom, ki ga je predlagal Kingery za zadnjo fazo sintranja v prisotnosti

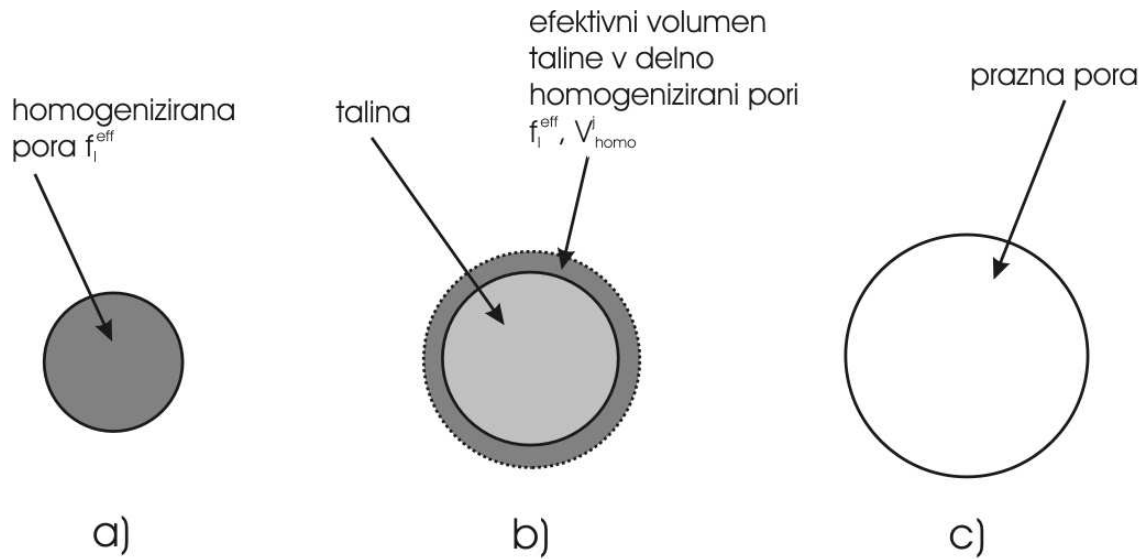
taline, torej s sintranjem v trdnem stanju, z difuzijo po mejah med zrni. (Kang et al., 1991)

Lee in Kang sta s pomočjo numeričnega modeliranja raziskovala, kateri parametri vplivajo na polnjenje por. (Lee in Kang, 1998) Populacijo por j sta po velikosti od najmanjše do največje, na naslednji način, razvrstila v tri skupine: ($1, \dots, k, k+1, \dots, m, m+1, \dots, z$) (Slika 1.4.-9.).

a) Homogenizirane pore: najmanjše, s talino napolnjene pore, v okolici katerih so zrna že blizu ravnotežne oblike. Populacija homogeniziranih por je $j \in (1, \dots, k)$,

b) Delno homogenizirane pore: majhne, s talino napolnjene pore, v okolici katerih zrna rastejo proti središču pore in iztiskajo talino. Populacija delno homogeniziranih por je $j \in (k+1, \dots, m)$.

c) Velike, prazne pore. Populacija praznih por je $j \in (m+1, \dots, z)$.



Slika 1.4.-9.: Shema možnih stanj por pri sintranju v prisotnosti taline: a) homogenizirana pora, b) delno homogenizirana pora in c) velika prazna pora. Prirejeno po Leeju in Kangu. (Lee in Kang, 1998)

Zmanjševanje por po zapolnitvi s talino sta izrazila z zvezo 1.4.-9.:

$$\frac{dr_\tau}{d\tau} = -\frac{1}{2} \frac{dG}{d\tau} \quad (1.4.-9.)$$

Kjer sta:

r_τ – polmer pore, napolnjene s talino ob času $t = \tau$ (m),

G – je povprečna velikost zrn ob času $t = \tau$ (m).

Predpostavila sta, da se velikost in oblika homogeniziranih por z naraščajočim časom sintranja ne spreminjata, čeprav zrna, ki obkrožajo homogenizirano pore, rastejo. Homogenizirani del volumna por, napolnjenih s talino V_{homo}^j , sta izrazila z zvezo 1.4.-10., pri čemer sta predpostavila, da pora doseže ravnotežno velikost, ko okoliška zrna zrastejo do njenega središča.

$$V_{\text{homo}}^j = -\int_0^t 4\pi r_\tau^2 \left(\frac{dr_\tau}{d\tau} \right) d\tau \quad (1.4.-10.)$$

Volumen por V_p^j je ob pogoju $j \leq m$, volumen por, zapolnjenih s talino, in ob pogoju $j \geq m+1$ volumen (praznih) por. Ko se pora zapolni s talino, se mikrostruktura homogenizira tako, da zrna rastejo proti središču pore, zaradi česar se talina umika iz pore po mejah med zrna. Delež taline po mejah med zrna se s časom povečuje. Efektivni volumski delež taline f_l^{eff} je del celotnega volumskega deleža taline, ki omogoča nadaljnje zgoščevanje (Zveza 1.4.-11.):

$$f_l^{eff} = \frac{V_l^i - \sum_{j=k+1}^m (V_p^j - V_{homo}^j)}{V_s^i + V_l^i - \sum_{j=k+1}^m (V_p^j - V_{homo}^j)} \quad (1.4.-11.)$$

Kjer pomenijo:

f_l^{eff} – efektivni volumski delež taline (/),

V_l^i – začetni volumen taline v oblikovancu (m^3),

V_s^i – začetni volumen trdnine v oblikovancu (m^3),

V_p^j – volumen pore j (m^3).

Relativno gostoto vzorca, določeno po Arhimedovi metodi, in relativni skrček pri sintranju opišeta zvezi 1.4.-12. in 1.4.-13.

$$RD = 1 - \frac{\sum_{j=m+1}^z V_p^j}{V_s^i + V_l^i + \sum_{j=m+1}^z V_p^j} \quad (1.4.-12.)$$

$$l - \frac{l}{l_0} = 1 - \left[1 - \frac{\sum_{j=k+1}^m V_{homo}^j}{l_0^3} - \frac{\sum_{j=l}^k V_p^j}{l_0^3} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.4.-13.)$$

Kjer pomenijo:

RD – relativna gostota oblikovanca (kompozita delcev in taline) (/),

l_0 – začetna dimenzija oblikovanca (/),

l – dimenzija oblikovanca pri času sintranja (t) (/).

Rast zrn sta opisala z zvezo 1.4.-14.:

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (1.4.-14.)$$

Kjer pomenijo:

G_0 – povprečna velikost zrn po času sintranja (t) (m),

G_0^n – povprečna velikost zrn pri $t=0$ (m),

t – čas sintranja (s),

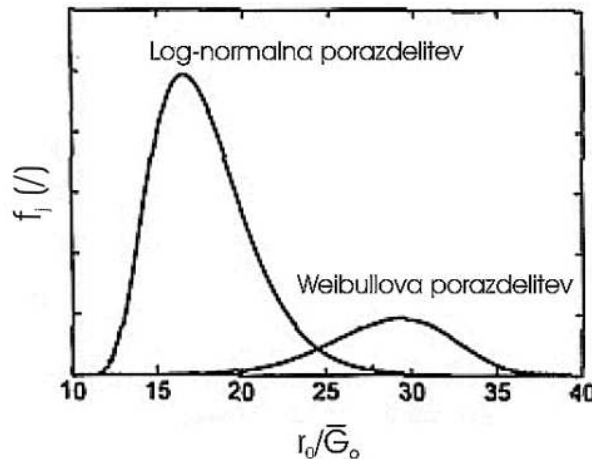
K – proporcionalna konstanta (m^3/s),

n – eksponent rasti zrn (/).

Eksponent n je odvisen od mehanizma rasti zrn, Lee in Kang sta predpostavila difuzijsko kontrolirano rast, kjer velja $n = 3$. Proporcionalna konstanta K je odvisna od efektivnega volumskega deleža taline f_l^{eff} in začetnega volumna taline V_l^i v oblikovancu po zvezi 1.4.-15., ki so jo določili na osnovi eksperimentalnih podatkov (Fischmeister and Grimvall, 1973) za sistem Co-Cu, pri čemer je konstanta K_0 neodvisna od deleža taline.

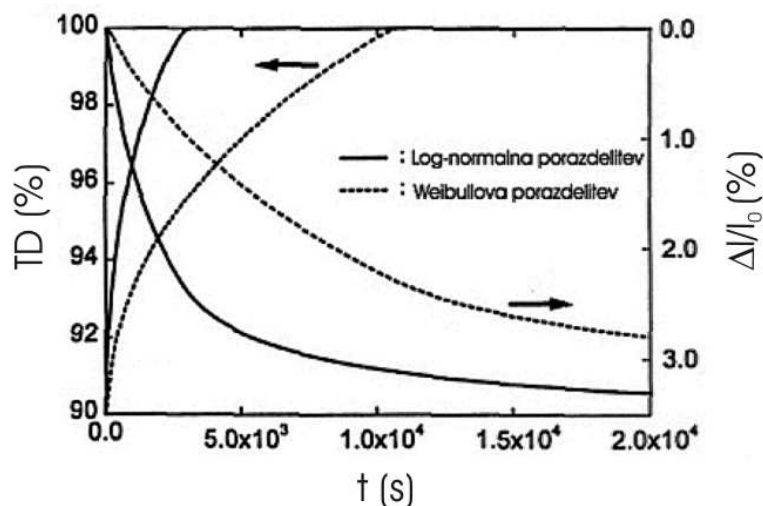
$$K = K_0 \left(\frac{V_l^i}{f_l^{eff}} \right)^{0,8} \quad (1.4.-15.)$$

V modelu je porazdelitev velikosti por opisana kot log-normalna ali kot Weibullova funkcija. Na sliki 1.4.-10. sta prikazani obe porazdelitvi velikosti por, normalizirani z začetno povprečno velikostjo zrn $\overline{G_0}$.



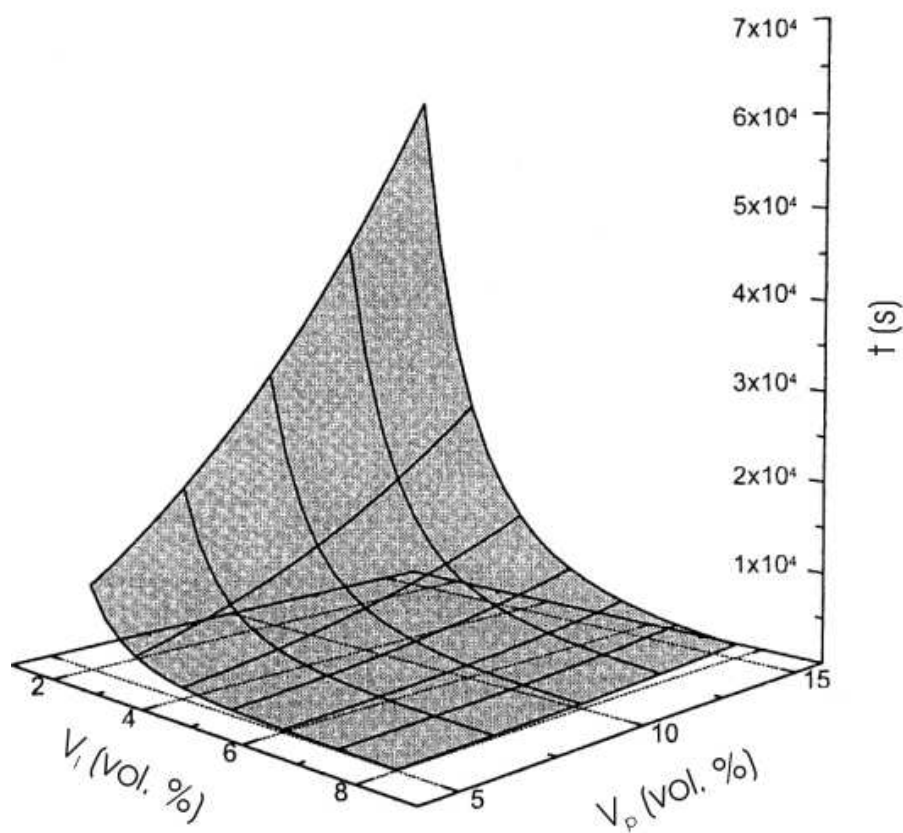
Slika 1.4.-10.: Log-normalna in Weibullova porazdelitev velikosti por f_j v odvisnosti od začetnega razmerja porazdelitve velikosti por in povprečne velikosti zrn. (Lee in Kang, 1998)

Gostota in skrček oblikovanca naraščata z naraščajočim časom sintranja, kot je prikazano na sliki 1.4.-11. Porazdelitev velikosti por izrazito vpliva na potek zgoščevanja, kar je posledica različnih dinamik polnjenja por s talino in homogenizacije mikrostrukture. Zgoščevanje vzorcev z log-normalno začetno porazdelitvijo velikosti por je hitrejše kot pri vzorcih z Weibullovo porazdelitvijo, kjer je večji delež velikih por, za katere je potreben daljši čas, da se zapolnijo s talino.



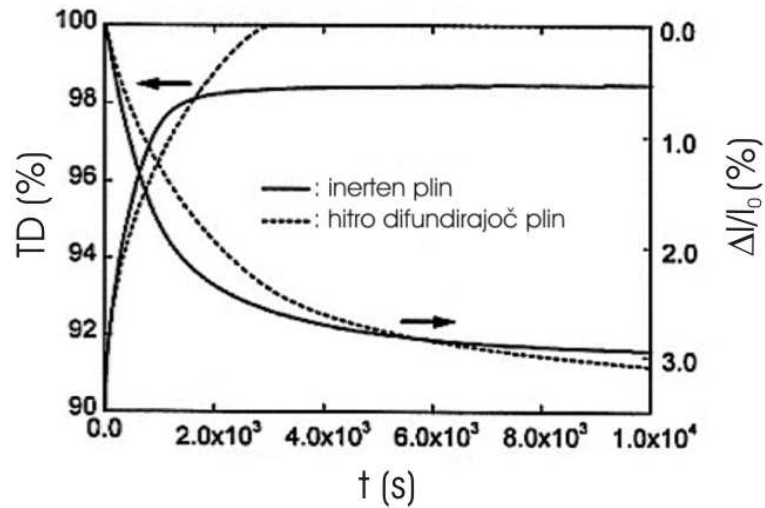
Slika 1.4.-11.: a) Gostota, izražena kot delež teoretične gostote TD , in skrček $\Delta l/l_0$ v odvisnosti od časa sintranja oblikovancev z log-normalno in Weibullovo začetno porazdelitvijo velikosti por. (Lee in Kang, 1998)

Vpliv poroznosti in volumskega deleža taline na čas, potreben, da oblikovanec doseže 99,5 % TD, je prikazan na sliki 1.4.-12. Čas za skoraj popolno zgostitev vzorca se manjša, ko delež poroznosti pada. Podobno se čas za skoraj popolno zgostitev vzorca manjša tudi, ko delež taline narašča, vendar opazimo, da slednji precej bolj vpliva na hitrost zgoščevanja kot poroznost.



Slika 1.4.-12.: Vpliv volumskih deležev poroznosti V_p in taline V_t na čas sintranja t , potreben za doseganje 99,5 % TD. (Lee in Kang, 1998)

Avtorja sta z numeričnim modeliranjem študirala, kako inertni plin, ujet v porah, vpliva na zgoščevanje. Pora, v kateri je ujet inertni plin, se s talino polni hitreje kot enako velika pora, v kateri je plin, ki lahko hitro difundira po kristalni rešetki. Zgoščevanje oblikovanca, ki ima v porah ujet inertni plin, je zato v začetku hitrejše. V nadaljevanju se zgoščevanje zelo upočasni, saj talina, ki polni pore, lahko le stiska plinske mehurčke. Krčenje por se ustavi, ko se tlak plina, ki je ujet v porah, izenači s kapilarnim tlakom taline. (Slika 1.4.-13.). Kljub temu velja, da se lahko oblikovanec s porami, manjšimi od nekaj mikronov, pri normalnem tlaku (1 atm), sintra do 99,8 % TD. (Kang in Yoon, 1989)



Slika 1.4.-13.: Skrček oblikovanca v odvisnosti od časa sintranja v primerih, ko je v porah ujet inertni plin ali plin, ki hitro difundira po kristalni rešetki. (Lee in Kang, 1998)

2 Namen dela

Priprava volumenske keramike KNN ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) je zahtevna tako zaradi sinteze v trdnem stanju kot zaradi sintranja. V literaturi navajajo, da je stehiometrično sestavo perovskitne faze težko ohraniti zaradi velike higroskopnosti alkalijskih reagentov in zaradi hlapnosti alkalijskih oksidov pri običajnih temperaturah sinteze v trdnem stanju, to je med 700°C in 900°C . (Egerton in Dillon, 1959; Skidmore et al., 2007; Malič et al., 2003) V keramiki KNN, sintrani pri 1100°C , so z mikrostrukturno analizo odkrili sekundarno fazo s primanjkljajem natrija in prebitkom niobija glede na sestavo perovskitne faze. (Jenko et al., 2005)

Že v starejši literaturi navajajo, da se keramika KNN slabo zgoščuje, (Jaeger in Egerton, 1962) zgoščevanje poteka v ozkem temperaturnem intervalu nekaj 10 K pod temperaturo solidusa pri 1140°C . (Kosec in Kolar, 1975) Gosto keramiko KNN so pripravili iz finozrnatih prahov, (Zuo et al., 2006) s sintranjem pod pritiskom (Jaeger in Egerton, 1962; Haertling, 1967) in s sintranjem v plazmi. (Zhang et al., 2006; Li et al., 2006) Večjo gostoto keramike so dosegli s kemijsko modifikacijo. Tako je KNN z dodatkom 0,5 mol.% Ca^{2+} in Sr^{2+} , ob predpostavljenem substitucijskem vgrajevanju zemljoalkalijskih ionov na A mesta perovskitne rešetke, dosegel večjo gostoto kot stehiometrični KNN, pripravljen ob enakih pogojih. (Malič et al., 2005) Trdne raztopine KNN in zemljoalkalijskih titanatov, predvsem $SrTiO_3$, se sintrajo do višjih gostot kot KNN. (Guo et al., 2004; Kosec et al., 2004)

V literaturi so poročali tudi o sintranju KNN v prisotnosti taline. Dodatki, ki so pri temperaturi sintranja staljeni, omogočijo hitrejši prenos snovi pod pogojem, da dobro omakajo matrico, in boljše zgoščevanje pri nižjih temperaturah, kot pri sintranju v trdnem stanju. (Kang, str. 199, 2005)

Matsubara in sodelavci so pripravili keramiko KNN z dodatkom 0,5 mol.% $K_4CuNb_8O_{23}$ s 97,5 % teoretične gostote (TD) po sintranju pri 1095°C , medtem ko je čist KNN, sintran pri 1140°C , dosegel le 92,5 %TD. (Matsubara et al., 2004) Ryu in sodelavci poročajo o pripravi KNN z dodatkom 0,5 mol.% $K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O_{15}$, ki je po sintranju pri 1070°C imel 96 %TD. (Ryu et al., 2007) Zuo in sodelavci so pripravili KNN z dodatkom 1 mol.% ZnO s 96 %TD po sintranju pri 1000°C , torej približno 100°C niže od temperature sintranja v trdnem stanju, vendar o mehanizmu sintranja niso razpravljali. (Zuo et al., 2006)

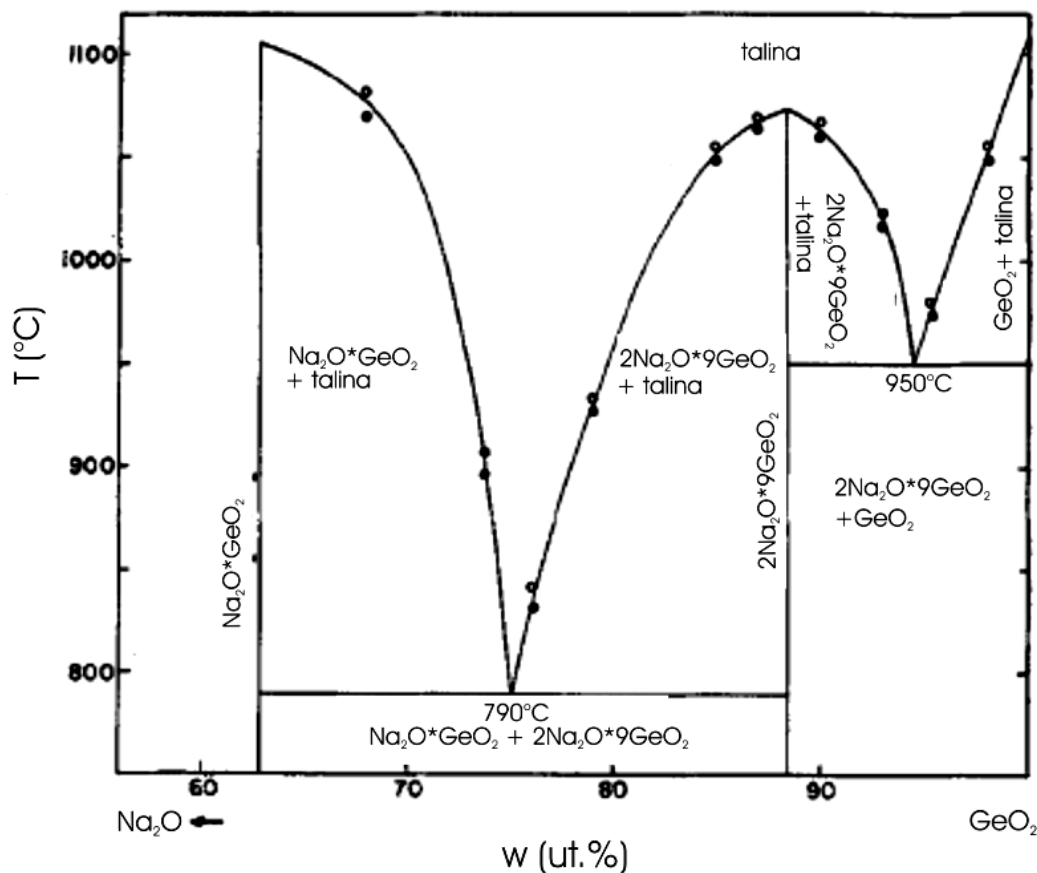
Dodatki za sintranje lahko reagirajo z matrico, tvorijo sekundarne faze in tako običajno poslabšajo funkcijske lastnosti keramike. Ryu in sodelavci so pri sintranju KNN s dodatkom $K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O_{15}$ (KZT) opazili, da imajo vzorci z več kot 1 mol.% KZT slabše piezoelektrične lastnosti kot KNN, kar so pripisali prisotnosti sekundarne faze $K_{5,75}Nb_{10,8}O_{30}$. (Ryu et al., 2007) Tudi Matsubara in sodelavci poročajo o prisotnosti sekundarne faze $K_4CuNb_8O_{23}$ v vzorcih z dodatkom CuO. (Matsubara et al., 2005a)

Za znižanje temperature sintranja KNN do 1000°C bi morali uporabiti dodatek, ki se tali pod to temperaturo. Svinčev germanat $Pb_5Ge_3O_{11}$ s tališčem pri 730°C so uporabili kot dodatek za sintranje volumenske keramike PZT. Gosto keramiko z dobrimi piezoelektričnimi lastnostmi so pripravili pri 1000°C , kar je vsaj 200°C niže od temperature sintranja PZT v trdnem stanju. (Ogawa et al., 1989)

V okviru doktorata smo raziskovali sintranje KNN z dodatkom ekvimolarne mešanice kalijevega in natrijevega germanata (KNG). Namen dela je bil ugotoviti, ali je KNG primeren dodatek za sintranje KNN ob prisotnosti taline, kako vpliva na sintranje, ter

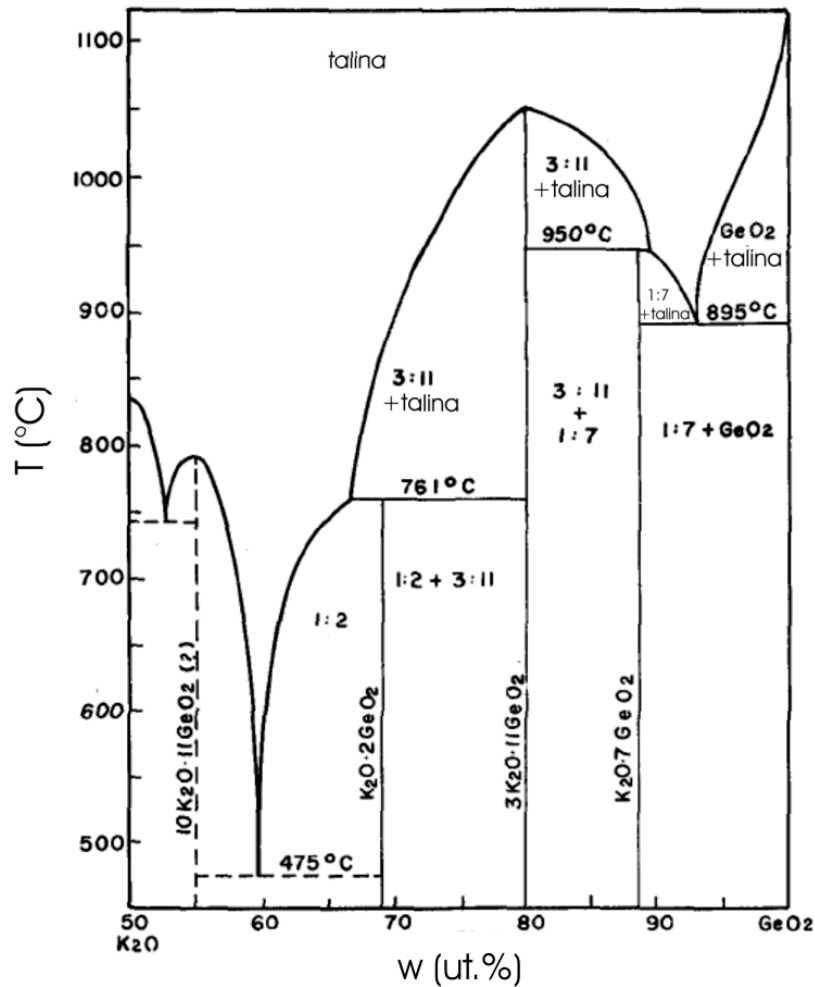
kakšna so mikrostrukture in lastnosti keramike KNN z dodatkom KNG.

V literaturi nismo našli podatkov o ternarnem diagramu $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, raziskovali pa so binarna $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ in $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Tališče Na_2O je pri $1405 \pm 100^\circ\text{C}$, (Lamoreaux in Hildenbrand, 1984) K_2O pri $1190 \pm 50^\circ\text{C}$, (Lamoreaux in Hildenbrand, 1984) in GeO_2 pri 1105°C . (Gutierrez, 2004) Fazni diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ sta prva študirala Heinrich in Schwartz in odkrila tri spojine: Na_2GeO_3 , $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ in $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, ki se talijo kongruentno. $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ima najnižjo temperaturo tališča, in sicer pri 799°C . (Schwartz in Heinrich, 1932) Tresvyatskii prisotnosti spojine $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ni potrdil, temveč je pri molskem razmerju $\text{Na}/\text{Ge} = 1$ določil evtektično sestavo $\text{Na}_2\text{GeO}_3/\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ s tališčem pri $785 \pm 5^\circ\text{C}$. (Tresvyatskii, 1958) Murty in Aguayo sta v faznem diagramu $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ potrdila prisotnost faz Na_2GeO_3 , in $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (Slika 2.1.-1.) in ugotovila, da ima evtektik med fazama $\text{Na}_2\text{GeO}_3/\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ tališče pri 790°C . (Murty in Aguayo, 1964)



Slika 2.1.-1.: Binarni fazni diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Številke na zveznicah podajajo molske deleže Na_2O in GeO_2 . (Murty in Aguayo, 1964)

Schwartz in Lewinsohn sta v sistemu $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ odkrila tri spojine: K_2GeO_3 , $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ in $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ s kongruentnimi tališči. Najnižje tališče ima spojina $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, in sicer pri 783°C . V sistemu sta odkrila še dve evtektični sestavi, in sicer med K_2GeO_3 in $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ter med K_2GeO_3 in $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ s tališčema pri 700°C in pri 800°C . (Schwartz in Lewinsohn, 1929) Murty in sodelavci so v sistemu $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ odkrili štiri spojine: $\text{K}_{20}\text{Ge}_{11}\text{O}_{32}$, $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, $\text{K}_6\text{Ge}_{11}\text{O}_{25}$ in $\text{K}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (slika 2.2.-2.). Faza $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ inkongruentno razpade v fazo $\text{K}_6\text{Ge}_{11}\text{O}_{25}$ in talino pri 761°C . Evtektična sestava $\text{K}_{20}\text{Ge}_{11}\text{O}_{32}/\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ima najnižjo temperaturo tališča, in sicer pri 475°C . Avtorja poročata, da so bile sestave z več kot 35 ut.% K_2O zelo higroskopne, kar je oviralo določevanje faz v delu diagrama, bogatem s kalijem. (Murty et al., 1968)



Slika 2.2.-2...: Binarni fazni diagram K_2O-GeO_2 . Številke na zveznicah podajajo molske deleže K_2O in GeO_2 . (Murthy et al., 1968)

Po pregledu literature o binarnih sistemih Na_2O-GeO_2 (Murthy in Aguayo, 1964) in K_2O-GeO_2 (Murthy et al., 1968) smo utemeljeno pričakovali prisotnost tekoče faze v sistemu $Na_2O-K_2O-GeO_2$ pri temperaturah pod $800^\circ C$. Odločili smo se, da bomo pripravili ekvimolarno mešanico kalijevega germanata in natrijevega germanata (KNG) in raziskali, ali bi bila možen dodatek za sintranje KNN v prisotnosti taline pri temperaturi $1000^\circ C$.

Nadalje je bil naš namen pojasniti, kako dodatek KNG vpliva na sintranje KNN. Sintranje v prisotnosti taline opisujeta klasična teorija (Kingery, 1959) in teorija polnjenja por. (Lee in Kang, 1998) Po prvi so gonilna sila sintranja kapilarne sile, ki omogočajo zgoščevanje s približevanjem središč zrn, pri čemer se velikost zrn ne spreminja, pore pa se zmanjšujejo. Teorija polnjenja por nasprotno temelji na predpostavki, da rast zrn preko kapilarnih sil omogoči polnjenje por s talino in zgoščevanje.

Sintranje keramike KNN z dodatki KNG smo obravnavali po teoriji polnjenja por, ker ta po našem mnenju bolje opiše razvoj mikrostrukture med sintranjem, poleg tega pa, čeprav je bila zasnovana za sistem okroglih delcev in por, po mnenju avtorjev velja tudi za sintranje sistemov delcev nepravilnih oblik, ki jih klasična teorija sintranja v prisotnosti taline ne obravnava.

3 Materiali in metode

3.1 Priprava vzorcev

3.1.1 Kemikalije

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali naslednje kemikalije:

1. natrijev tartrat dihidrat – $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Riedel de Haen, Seelze, Nemcija)
2. kalijev tartrat hemihidrat – $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Fluka, Buchs, Švica)
3. kalijev nitrat – KNO_3 (99.5%, Fluka, Buchs, Švica)
4. niobijev oksid – Nb_2O_5 (99.9%, Sigma – Aldrich, Steinheim, Nemcija)
5. germanijev oksid – GeO_2 (99.99%, Ventron, Karlsruhe, Nemcija)
6. aceton – CH_3COCH_3 (99,8%, Carlo Erba Reagenti, Milano, Italija)
7. etanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99,8%, Carlo Erba Reagenti, Milano, Italija)

3.1.2 Sinteza $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$

Trdno raztopino $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) smo pripravili s sintezo v trdnem stanju iz predhodno pripravljenih spojin KNbO_3 (KN) in NaNbO_3 (NN).

KN smo pripravili iz $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ in Nb_2O_5 . 150 g zmesi reagentov smo 4 ure homogenizirali v atritorskem mlinu pri hitrosti mešanja 500 obratov/minuto. Zmes smo mleli v polietilenski (PE) posodi prostornine 1,3 l, v katero smo dodali 300 ml acetona in približno 1000 g mlevnih teles ZrO_2 (YTZ – 95% tetragonalni ZrO_2 , stabiliziran s 5 % Y_2O_3 , premer 3 mm, Tosoh Corporation, Japonska). V enournih razmakih smo v mlevno posodo dodali še približno 100 ml acetona, s čimer smo nadomestili izgube zaradi izhlapevanja. Homogenizirano zmes smo 2 uri sušili v sušilniku pri 50°C. Prah smo nasuli v Al_2O_3 posodo, katere dno smo pokrili s platinsko folijo. Posodo smo pokrili s pokrovom iz Al_2O_3 in 4 ure segrevali v silitni peči pri 700°C, s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 10K/min. Prah smo nato 1 uro mleli v atritorskem mlinu. Po mletju smo prah posušili pri 100°C do konstantne mase.

Prah NN smo pripravili iz $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Nb_2O_5 podobno kot prah KN, le temperatura kalcinacije je bila 650°C.

Zmes KN in NN v molskem razmerju 1/1, smo 1 uro homogenizirali v planetarnem mlinu s hitrostjo 175 obratov/minuto. Uporabili smo 125 ml PE posodo, v katero smo poleg 40 g prahu dodali še 30 g mlevnih teles in 1,2 ml acetona /1g prahu. Prah smo sušili 1 uro pri 100°C in segrevali 4 ure pri 950°C. Prah KNN smo mleli 1 uro v planetarnem mlinu pri hitrosti 200 obratov/min, in zatem posušili v sušilniku pri 100°C do konstantne mase.

3.1.3 Sinteza kalijevega in natrijevega germanata

Kalijev germanat smo pripravili iz KNO_3 in GeO_2 . Ekvimolarno zmes KNO_3 in GeO_2 smo 1 uro homogenizirali v planetarnem mlinu s hitrostjo 175 obratov/minuto. V 125 ml PE posode smo zatehtali 30 g prahu, 30 g mlevnih teles, in 1,2 ml acetona /1g prahu. Po mletju smo prah sušili pri 50°C in segrevali pri 650°C , 4 ure. Segrevanje, sušenje in mletje smo ponovili.

Natrijev germanat smo pripravili iz $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in GeO_2 po enakem postopku kot kalijev germanat.

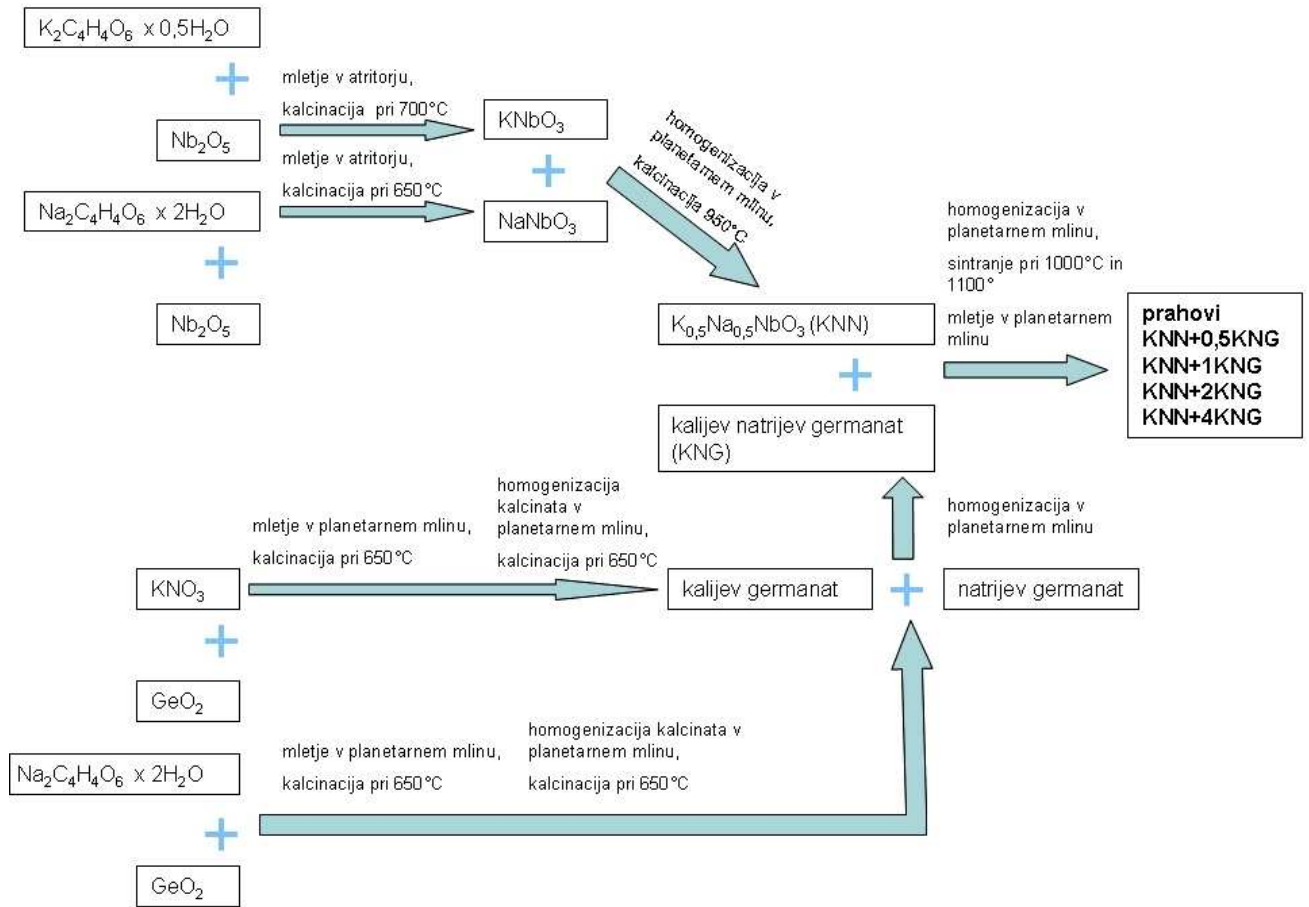
Kalijev in natrijev germanat smo v ekvimolarnem razmerju homogenizirali v planetarnem mlinu 1 uro pri 175 obratih/minuto in zatem posušili v sušilniku pri 100°C do konstantne mase. Zmes kalijevega in natrijevega germanata v nadaljevanju označujemo KNG.

3.1.4 Priprava prahov KNN z dodatki kalijevega in natrijevega germanata

Zmesi KNN in KNG smo homogenizirali v planetarnem mlinu 1 uro pri 200 obratih/minuto. Ostali podatki o polnitvi mlina so opisani v delu 1.1.3. Zmesi smo sušili v sušilniku pri 100°C . Pripravili smo prahove KNN z dodatki 0,5 ut.%, 1 ut.%, 2 ut.% in 4 ut.% alkalijskega germanata, ki jih v nadaljevanju označujemo KNN+0,5KNG, KNN+1KNG, KNN+2KNG, KNN+4KNG.

3.1.5 Sintranje keramike

Približno 0,5 g prahov KNN ali KNN+KNG smo enoosno stisnili v oblikovance s premerom 8 mm in višine približno 5 mm, v jeklenem modelu s hidravlično stiskalnico, pri tlaku 100 MPa. Oblikovance smo sintrali na platinski foliji, v korundni posodici s pokrovom, pri 1000°C in 1100°C . Potek priprave keramike je prikazan na sliki 3.1.-1.



Slika 3.1.-1. Priprava prahov KNN z dodatki KNG.

3.2 Karakterizacija

3.2.1 Porazdelitev velikosti delcev

Porazdelitev velikosti delcev prahov smo določili z laserskim granulometrom MICROTRAC S3500. Pred meritvijo smo pripravili suspenzijo prahu v izopropanolu in jo 2 minuti mešali v ultrazvočni kopeli, da bi razbili morebitne aglomerate. Iz površinskih porazdelitev velikosti delcev smo določili: srednjo velikost delcev ali mediano G_{50}^P , deseti G_{10}^P in devetdeseti percentil G_{90}^P velikosti delcev. Širino porazdelitve velikosti zrn smo izrazili s polidisperznostjo, ^(Landillon et al., 2008) z zvezo 3.2.-1.

$$PI = \frac{G_{90}^P - G_{10}^P}{G_{50}^P} \quad (3.2.-1.)$$

Kjer so:

PI – polidisperznost (/),

G_{50}^P – srednja velikost delcev (μm),

G_{90}^P – 90-ti percentil velikosti delcev (μm),

G_{10}^P – 10-ti percentil velikosti delcev (μm).

3.2.2 Rentgenska fazna analiza

Fazno sestavo uprašenih vzorcev keramike smo preiskovali z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD). Difraktogrami vzorcev so bili posneti na difraktometru PANalytical X'Pert Pro, v območju 2θ od 5° do 75° , s korakom snemanja $0,034^\circ$. Fazno sestavo kristaliničnih vzorcev smo določili na osnovi primerjave lege in relativne intenzitete uklonov s standardi z uporabo računalniškega programa EVA V8.0. Program uporablja knjižnico CD-ROM PDF s kristalografskimi karticami JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)-ICDD (International Centre for Diffraction Data) - PDF (Powder Diffraction Data). Rietveldovo analizo izbranih difraktogramov smo opravili s programom JANA2006. ^(Petricek et al., 2006) Z Rietveldovo analizo smo določili masne deleže kristaliničnih faz v vzorcih ter njihove celične volumne. Kristalografske podatke, ki smo jih uporabili za $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ so: $SG = \text{Pm}$, $a = 0,40046(4)$ nm, $b = 0,394464(3)$ nm, $c = 0,400200(5)$, $\beta = 90,3327(5)^\circ$. ^(Tellier et al., 2009) Izračunane difraktograme smo prilagajali eksperimentalnim difraktogramom s celičnimi parametri in parametri analitične funkcije za opis oblike uklonov (pseudo-Voigtova funkcija). Pozicij atomov v osnovni perovskitni celici ^(Singh et al., 2001) nismo spreminjali. Po zaključenem prilagajanju izračunanih in eksperimentalnih difraktogramov je bil faktor ujemanja GOF »goodness of fit« med 1,48 in 1,80 za vzorce sintrane pri 1000°C in med 2,10 in 2,76 za vzorce sintrane pri 1100°C .

3.2.3 Dimenzijske spremembe keramike med segrevanjem

Dimenzijske spremembe vzorcev KNN in KNN+KNG med segrevanjem smo določili s optičnim dilatometrom LEITZ WETZLAR. Prahove smo v hidravlični stiskalnici enoosno stisnili s tlakom 50 MPa v oblikovance premera 6 mm. Za preprečitev morebitne kontaminacije smo oblikovance pred meritvijo položili na korundno (Al_2O_3) podlago, prevlečeno s platinsko folijo. Oblikovance smo segrevali s hitrostjo $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperature tališča. Pri segrevanju smo v enakomernih temperaturnih presledkih fotografirali vzorce. Filme smo razvili in dimenzije vzorcev odčitali na optičnem odčitovalcu (CARLZEISS JENA). Iz dimenzij smo izračunali skrčke po zvezi (3.2.-2.).

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100\% \quad (3.2.-2.)$$

Kjer pomenijo:

l_0 – začetna dimenzija vzorca pri sobni temperaturi (/),

l – dimenzija vzorca pri določeni temperaturi (/),

$\Delta l/l_0$ – relativna sprememba dimenzije vzorca – relativni skrček (%).

3.2.4 Gostota keramike

Gostote gosto sintranih vzorcev smo določili z Arhimedovo metodo, s potapljanjem v vodi (Zveza 3.2.-3.).

$$\rho = \frac{m_m \rho_{H_2O}}{m_m m_{vz}} \quad (3.2.-3.)$$

Kjer pomenijo:

- ρ – gostota vzorca (g/cm^3),
- m_{vz} – masa suhega vzorca (g),
- m_m – masa vzorca, potopljenega v vodo (g),
- ρ_{H_2O} – gostota vode pri 23°C ($0,9976 g/cm^3$).

Gostote vzorcev z odprto poroznostjo ($\rho < 92 \% TD$) smo določili iz dimenzij vzorcev z zvezo (3.2.-4.):

$$\rho = \frac{m_{vz}}{\pi r_{vz}^2 h_{vz}} \quad (3.2.-4.)$$

Kjer so:

- ρ – gostota vzorca (g/cm^3),
- m_{vz} – masa vzorca (g),
- r_{vz} – polmer vzorca (cm),
- h_{vz} – višina vzorca (cm).

Izmerjene gostote so povprečje vrednosti, izmerjene na 2 do 5 vzorcih. Teoretične gostote vzorcev KNN+KNG smo izračunali ob predpostavki, da je gostota vzorcev KNN+KNG sorazmerna volumskim deležem komponent, z zvezo 3.2.-5.:

$$TD_{KNN+KNG} = vol_{.KNN} \rho_{KNN} + vol_{.KNG} \rho_{KNG} \quad (3.2.-5.)$$

Kjer so:

- $TD_{KNN+KNG}$ – teoretična gostota KNN+KNG (g/cm^3),
- $vol_{.KNN}$ – volumski delež KNN (/),
- ρ_{KNN} – teoretična gostota KNN ($4,51 g/cm^3$), ^(Egerton in Dillon, 1959)
- $vol_{.KNG}$ – volumski delež KNG (/),
- ρ_{KNG} – teoretična gostota kalijanskega germanata ($4,00 g/cm^3$).

Teoretične gostote stekel iz kalijevih in natrijevih germanatov v literaturi nismo zasledili, Odvisno od razmerja kalij proti germaniju navajajo gostote od $3,1 g/cm^3$ do $3,9 g/cm^3$ za kalijeve germanate ^(Yiannopoulos et al., 2001) in od $3,5 g/cm^3$ do $4,1 g/cm^3$ za natrijeve germanate. ^(Kiezenski et al., 2000) Kot teoretično gostoto KNG smo privzeli vrednost $4,00 g/cm^3$. Izračunane teoretične gostote vzorcev KNN+KNG so prikazane v preglednici 3.2.1.

Preglednica 3.2.1.: Teoretične gostote vzorcev KNN+KNG v odvisnosti od vsebnosti alkalijskih germanatov.

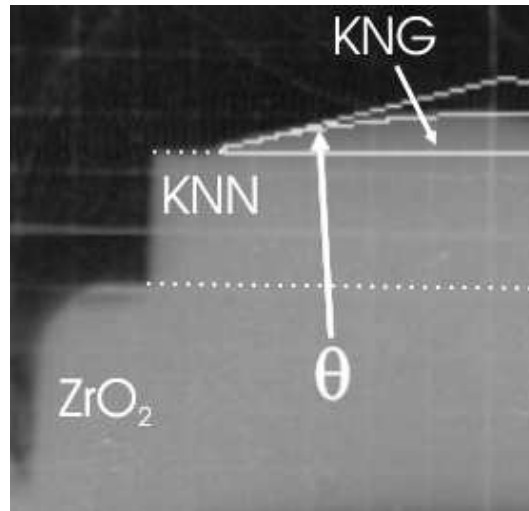
Vzorec	$TD_{KNN+KNG}$ (g/cm ³)
KNN+0,5KNG	4,51
KNN+1KNG	4,50
KNN+2KNG	4,50
KNN+4KNG	4,49

3.2.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC, Netzsch DSC 200) smo določili temperature faznih prehodov vzorca KNN sintranega pri 1100°C, 8 ur in vzorcev KNN+2KNG sintranih pri 1000°C, 8 ur in 1100°C, 8 ur. Vzorce smo pred analizo sušili pri 200 °C do konstantne mase. Zatehte vzorcev v standardne referenčne in merilne lončke Pt-Rh so bile od približno 50 mg do 100 mg. Toplotne lastnosti vzorcev smo določili v območju med 30°C in 500°C, v atmosferi zraka, pri hitrosti segrevanja in ohlajanja 10K/min. Fazne prehode vzorcev smo določili iz maksimalnih intenzitet DSC uklonov pri ohlajanju.

3.2.6 Omakalni kot

Prah KNG smo enoosno stisnili s hidravlično stiskalnico s tlakom 50 MPa v valj premera 6 mm in višine nekaj mm. Vzorec smo položili na polirano površino keramike KNN z več kot 98% TD, ki smo jo pripravili z sintranjem pod pritiskom 25 MPa pri 1040°C, 2 uri. Oba diska smo položili na podlago ZrO₂ in strukturo segrevali v segrevalnem mikroskopu LEITZ WETZLAR do 800°C s hitrostjo 10 K/min. Med segrevanjem smo v enakomernih temperaturnih presledkih fotografirali vzorce. Film smo razvili, dimenzije vzorcev odčitali na optičnem odčitovalcu (CARL ZEISS JENA), in določili dimenzije vzorca KNN v odvisnosti od temperature. Nadalje smo pri izbranih temperaturah izmerili omakalni kot vzorca KNG na podlagi KNN z orodjem Drop Analysis, ki deluje v okviru programske opreme ImageJ (verzija 1.41., 2008) ^(Abramoff et al., 2004) in temelji na modelu »Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis – LBADSA«, ki so ga predlagali Stalder in sodelavci. ^(Stalder et al., 2006) Na sliki 3.2.-1. je prikazan omakalni kot θ taline KNG določen s prilagajanjem po omenjenem modelu.



Slika 3.2.-1. Omakalni kot θ taline KNG na podlagi KNN.

3.2.7 Analiza mikrostrukture keramičnih vzorcev

Za opazovanje in analizo mikrostrukture z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) smo pripravili prelomne površine in polirane površine izbranih vzorcev. Vzorce smo vgradili v polimerno maso Technovit 4071 in jih brusili s SiC brusnimi papirji gradacije 15 μm (1200), 10 μm (2400) in 5 μm (4000) ter polirali z diamantnima pastama gradacije 3 μm in 0,25 μm . Vzorce pri katerih smo analizirali porazdelitve velikosti zrn smo pripravili podobno, le da smo namesto 0,25 μm diamantne paste uporabili sredstvo za poliranje (OPS), ki vsebuje NaOH. Izkazalo se je namreč, da tako pripravljene vzorce lahko uporabimo za analizo velikosti zrn.

Vzorce smo napršili s tanko prevodno plastjo ogljika ali zlata. Vzorce smo opazovali na vrstičnem elektronskem mikroskopu JSM – 7600F (CEM-Center za elektronsko mikroskopijo, IJS, Ljubljana), pri pospeševalni napetosti 15 kV. Posnetke preiskovanih površin smo naredili na osnovi detekcije sekundarnih elektronov (SE) in povratno sipanih elektronov (BE). Analizo kemijske sestave vzorcev smo naredili z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov Inca Energy Detector (Jeol, ltd., Tokyo, Japonska) (EDXS). Vzorce smo analizirali pri pospeševalni napetosti 15 kV, času zajemanja spektra 60 s in s kotom 35° med detektorjem in vzorcem. Vzorce smo nadalje analizirali s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM Jeol, JEM 2100FX) pri pospeševalni napetosti 200 kV (Center za elektronsko mikroskopijo, IJS, Ljubljana). Vzorce za TEM preiskave smo klasično pripravili z brušenjem, poliranjem in ionsko erozijo. Najprej smo z ultrazvočno žago South Bay Technology INC. – Soni Cut 380 izrezali vzorec premera 3 mm in debeline 1 mm in ga s SiC brusnimi papirji zbrusili na debelino približno 100 μm . Osrednji del vzorca smo jamičasto stanjšali do približno 20 μm . Stanjšani vzorec smo približno 4 ure jedkali z usmerjeno plazmo argonovih ionov pri napetosti približno 4 kV in toku 1,2 mA pod vpadnim kotom 10° (Bal-Tec RES-010, Balzers; Center za elektronsko mikroskopijo, IJS, Ljubljana).

3.2.7.1 Stereološka analiza mikrostrukture

Posnetke mikrostruktur, dobljenih s SEM-om, smo prerisali na prozorno folijo, slike digitalizirali in stereološko analizirali s programom Image Tool. ^(UTHSCSA Image Tool Verzija 3.00, 2002)

Programska oprema velikost merjene površine A izrazi kot premer ekvivalentnega kroga d . Velikosti delcev so izražene kot $d = \sqrt{(4A/\pi)}$. V posameznih vzorcih smo analizirali od 86 do 696 zrn (v povprečju več kot 300 zrn). Povprečni premer zrn smo izračunali z zvezo (3.2. -6.).

$$\overline{d}_z = \frac{\sum_{i=1}^{n_z} d_{z,i}}{n_z} \quad (3.2. -6.)$$

Kjer so:

\overline{d}_z – povprečni premer zrn (μm)

$d_{z,i}$ – premer i -tega zrna (μm),

n_z – število analiziranih zrn (/).

Povprečni premer po preseku zrn, smo izrazili z zvezo 3.2. -7.

$$\overline{d}_z^P = \frac{\sum_{i=1}^{n_z} A_{z,i} \times d_{z,i}}{A_z} = \frac{\sum_{i=1}^{n_z} d_{z,i}^3}{\sum_{i=1}^{n_z} d_{z,i}^2} \quad (3.2. -7.)$$

Kjer so:

\overline{d}_z^P – premer po preseku zrn (μm),

$d_{z,i}$ – premer i -tega zrna (μm),

$A_{z,i} = \frac{\pi d_{z,i}^2}{4}$ – površina preseka i -tega zrna (μm^2),

A_z – površina preseka zrn (μm^2).

Številske porazdelitve velikosti zrn smo prikazali s histogrami. Na abscisi smo prikazali velikost zrn, tako da smo jih po velikosti razvrstili v 100 razredov ($j = 1, 2, \dots, 100$), širine $1 \mu\text{m}$, na ordinati pa številski delež zrn v frekvencah (zveza 3.2. -8.).

$$f_j = 100\% \frac{n_{z,j}}{n_z} \quad (3.2. -8.)$$

Kjer pomenijo:

f_j – relativna frekvenca j -tega razreda zrn (%),

$n_{z,j}$ – število zrn v j -tem razredu (/),

n_z – število analiziranih zrn (/).

Podobno smo določili tudi porazdelitve velikosti zrn po površini. Na abscisi smo prikazali velikost zrn, tako da smo jih po velikosti razvrstili v 100 razredov ($j = 1, 2, \dots, 100$), širine $1 \mu\text{m}$, na ordinati smo prikazali relativne frekvence deležev zrn, izračunane po zvezi (3.2. -9.).

$$f_j^P = 100\% \frac{\sum_{i \in I_j} A_{z,i}}{A_z} \quad (3.2. -9.)$$

Kjer so:

f_j^P – relativna frekvenca j -tega površinskega deleža zrn (%),

$\sum_{i \in I_j} A_{z,i}$ – površina preseka zrn v j -tem razredu (μm^2),

A_z – površina preseka analiziranih zrn (/).

Image Tool (UTHSCSA Image Tool Verzija 3.00, 2002) smo uporabili tudi za določanje oblike zrn (Zveza 3.2.-10.) vzorcev. Z zaobljenostjo smo izrazili ujemanje oblike zrna in popolnega kroga. Zaobljenost lahko zavzame vrednosti od 0 do 1, pri čemer ima popoln krog zaobljenost enako 1. (Baxes, str 157, 1994)

$$R = \frac{4\pi A_z}{O_z^2} \quad (3.2. -10.)$$

Kjer so:

R – zaobljenost (/),

A_z – površina zrna (μm^2),

O_z – obseg zrna (μm).

Ob predpostavki, da je površinski delež faze enak njenemu volumskemu deležu (Chinn, str. 197, 2002), smo iz posnetkov površin vzorcev sintranih pri 1100°C , 8 ur, določili tudi delež taline KNG z zvezo 3.2.-11.

$$V_{KNG} = \frac{100 A_{KNG}}{A} \quad (3.2. -11.)$$

Kjer so:

V_{KNG} – volumski delež taline KNG v vzorcu (vol.%),

A_{KNG} – površina taline KNG na analizirani površini vzorca (μm^2),

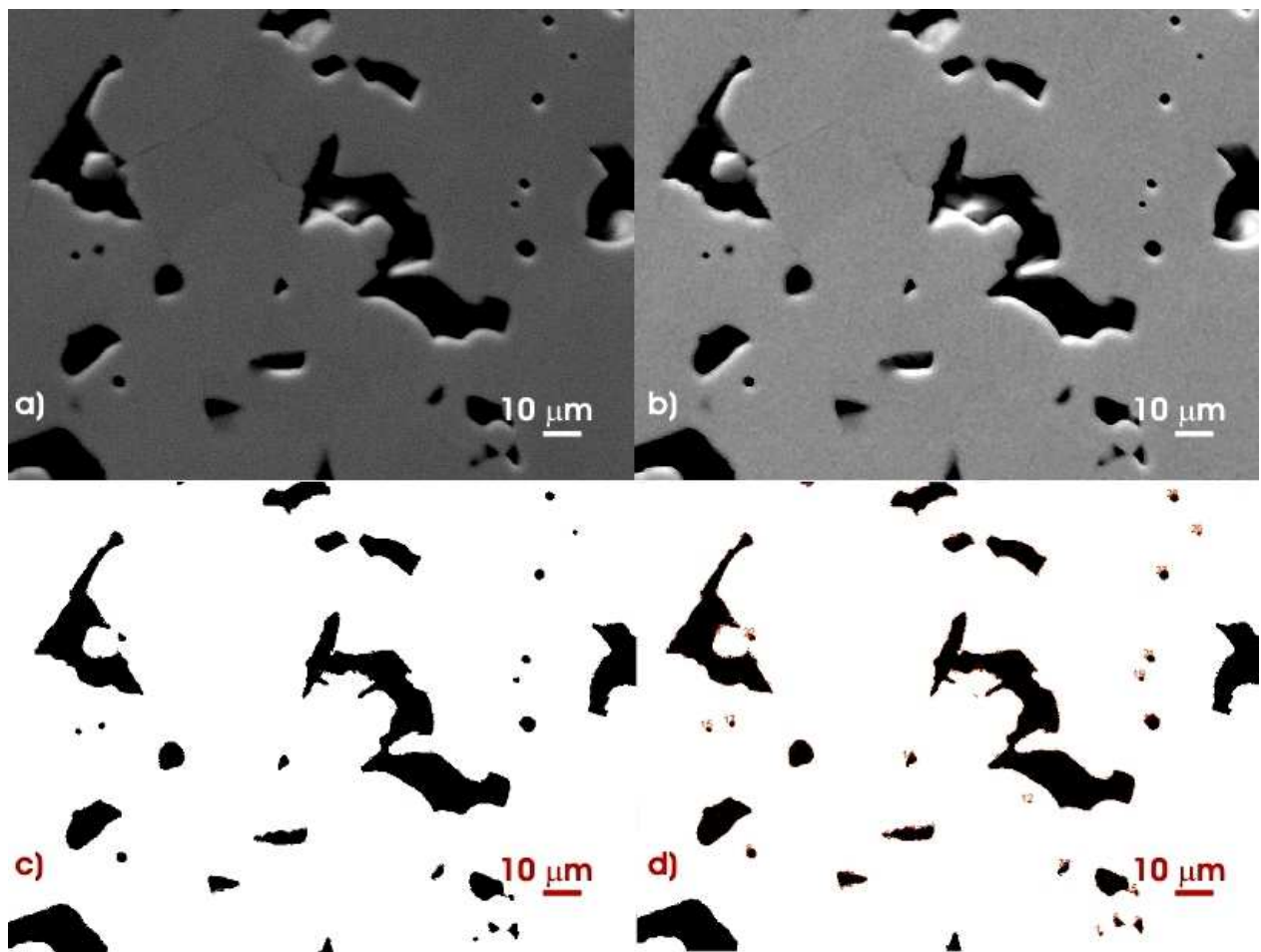
A – površina vzorca (μm^2).

3.2.8 Dinamika sintranja vzorcev po teoriji polnjenja por

Za spremljanje dinamike sintranja smo pripravili vzorce KNN+2KNG, ki smo jih segrevali s hitrostjo 5K/min pri 1000°C, in časih 0, 2 in 8 ur. Vzorec, sintran pri času 0, smo hitro (≈ 5 min) ohladili pod temperaturo tališča KNG, te pogoje v nadaljevanju imenujemo začetni pogoji sintranja. Vzorce smo segrevali v aparaturi za termično analizo (Netzsch STA – 209 Luxx, Zavod za gradbeništvo Slovenije, Ljubljana). Dinamiko sintranja vzorcev KNN+2KNG smo spremljali na osnovi primerjave porazdelitev velikosti zrn, por, in gostot vzorcev. Mikrostrukturo poliranega vzorca KNN+2KNG, sintranega pri 1000°C, 0 ur, smo opazovali z mikroskopom Jeol – LV SEM 5500 (Zavod za gradbeništvo Slovenije, Ljubljana), vzorcev KNN+2KNG, sintranih 2 in 8 ur, pa z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol – JSM 5800 (CEM – Center za elektronsko mikroskopijo, IJS, Ljubljana), kot je opisano v poglavju 3.2.7.

3.2.8.1 Analiza velikosti por

Pore smo indentificirali na osnovi barvnega kontrasta med matrico in porami. S programsko opremo ImageJ (verzija 1.45, 2011) ^(Abramoff et al., 2004) smo posnetkom izboljšali kontrast, zmanjšali šum (»median filter«), izostrili robove por (»sharpen filter«) in jih spremenili v binarno sliko. ^(Chinn, str. 191-192, 2002) Porazdelitev velikosti por smo izračunali s programsko opremo Image Tool. ^(UTHSCSA Image Tool Verzija 3.00, 2002) Na sliki 3.2.-2. je prikazan postopek obdelave mikroskopskih posnetkov vzorcev.



Slika 3.2.-2.: a) Posnetek polirane mikrostrukture vzorca KNN, b) posnetek, obdelan s programsko opremo ImageJ, c) binarna slika in d) binarna slika z označenimi porami.

Zanemarili smo pore na robovih posnetkov in pore, manjše od 3 slikovnih točk («pixel»). Pri vzorcu, sintranem pri 1000°C, 0 ur, so to pore premera do 0,2 µm, pri vzorcih, sintranih 2 in 8 ur, pa pore premera do 0,85 µm. Vpliv teh por na zgoščevanje je majhen, poleg tega je njihova analiza otežena zaradi šuma, ki se pojavi pri binarnem zapisu mikroskopskega posnetka^(Chinn, str. 192, 2002) Porazdelitve velikosti por posameznih vzorcev smo določili na osnovi analize 2000 do 4000 por.

Podobno, kot pri porazdelitvi velikosti zrn, smo tudi porazdelitev velikosti por prikazali v histogramih. Pore v vzorcih smo po velikosti razporedili v 400 razredov ($j = 1, 2, \dots, 400$) širine 0,050 µm, od 0 do 20 µm. (zveza 3.2.-12.).

$$f_j = 100\% \frac{\sum_{i \in I_j} n_{p,i}}{n_p} \quad (3.2.-12.)$$

Kjer pomenijo:

f_j – relativna frekvenca j -tega razreda por (%),

$\sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – število por v j -tem razredu (/),

n_p – število analiziranih por (/).

Povprečno velikost por smo določili iz številske frekvenčne porazdelitve, z zvezo (3.2.-13.).

$$\overline{d_p} = \frac{\sum_{j=1}^m \left(d_{p,j} \times \sum_{i \in I_j} n_{p,i} \right)}{n_p} \quad (3.2.-13.)$$

Kjer pomenijo:

$\overline{d_p}$ – povprečni premer por (µm),

$\sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – število por v j -tem razredu (µm),

$d_{p,j}$ – premer por v j -tem razredu $(d_{p,j,max} - d_{p,j,min})/2$ (µm),

n_p – število analiziranih por (/).

Podobno kot smo določili delež taline KNG, smo iz posnetkov površin vzorcev sintranih pri 0 ur, 2 uri in 8 ur, določili tudi delež poroznosti (zveza 3.2.-14.)^(Chinn, str. 197, 2002)

$$P = \frac{100A_p}{A} = \frac{100V_p}{V} \quad (3.2.-14.)$$

Kjer so:

P – poroznost vzorca (vol.%),

A_p – površina presekov por na posnetku vzorca (μm^2),

A – površina preseka posnetka vzorca (μm^2),

V_p – volumen por v vzorcu (μm^3),

V – volumen vzorca (μm^3).

Relativne frekvence volumskih deležev por smo normirali s poroznostjo P tako, da vsota posameznih frakcij ustreza volumskemu deležu poroznosti v posameznih vzorcih

($\sum_{j=1}^m f_j^V = P$), (zveza 3.2. -15.).

$$f_j^V = P \frac{V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}}{\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}} \quad (3.2. -15.)$$

Kjer so:

f_j^V – relativna frekvenca volumskih deležev por (%),

P – poroznost vzorca (%),

$V_{p,j} = \frac{\pi d_{p,j}^3}{6}$ – volumen pore v j -tem razredu (μm^3),

$\sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – število por v j -tem razredu (/),

$\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – volumen por (μm^3).

Premer por po volumnu smo določili z zvezo (3.2.-16.).

$$\overline{d_p^V} = \frac{\sum_{j=1}^m V_{p,j} \left(\sum_{i \in I_j} n_{p,i} \times d_{p,j} \right)}{\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}} = \frac{\sum_{j=1}^m \left(\sum_{i \in I_j} n_{p,i} \times d_{p,j}^4 \right)}{\sum_{j=1}^m \left(\sum_{i \in I_j} n_{p,i} \times d_{p,j}^3 \right)} \quad (3.2. -16.)$$

Kjer so:

$\overline{d_p^V}$ – premer po volumnu por (μm),

$d_{p,j}$ – premer por v j -tem razredu ($(d_{p,j,max} - d_{p,j,min})/2$ (μm),

$V_{p,j} = \frac{\pi d_{p,j}^3}{6}$ – volumen pore v j -tem razredu (μm^3),

$\sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – število por v j -tem razredu (/),

$\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – volumen por (μm^3).

3.2.8.2 Modeliranje dinamike sintranja vzorcev KNN+2KNG

Mehanizem zgoščevanja sintranja vzorca KNN+2KNG smo prevzeli po teoriji polnjenja por. (Lee in Kang, 1998) Porazdelitve velikosti por, ki smo jih uporabili za modeliranje, smo izrazili z zvezami 3.2.-9. do 3.2.-13. Kritični pogoj za polnjenje por s talino opisuje zveza (3.2.-17.). Prazna pora se zapolni s talino, ko se zaradi rasti okoliških zrn premer meniskusa taline poveča do premera pore.

$$\rho_m = d_{p,j} \quad (3.2. -17.)$$

Kjer sta:

ρ_m – premer meniskusa taline (μm),

$d_{p,j}$ – premer por v j -tem razredu ($(d_{p,j,max} - d_{p,j,min})/2$ (μm).

Velikost meniskusa taline je poleg velikosti zrn odvisna tudi od volumskega deleža taline. Premer meniskusa taline smo izrazili s povprečno velikostjo zrn in volumskim deležem taline, z zvezo 3.2.-18.

$$\rho_m = d_{p,j} = K_\rho \times V_l \times \overline{d_z} = 0,585 \times \overline{d_z} \quad (3.2. -18.)$$

Kjer pomenijo:

ρ_m – premer meniskusa taline po času sintranja (t) (μm),

K_ρ – konstanta meniskusa (26),

$\overline{d_z}$ – povprečni premer zrna po času sintranja (t),

V_l – volumski delež taline v vzorcu (0,0225).

Podobno so povezavo med polmeri meniskusov in zrn pri študiji sintranja WC z 12 vol.% Co opisali tudi Kim in sodelavci, (Kim et al., 2005) ki so vpliv deleža taline na polmer meniskusa izrazili z efektivnim volumskim deležem. Omenjeni avtorji so namreč ugotovili, da je pri deležih taline, ki so manjši od približno 8 vol.%, polmer meniskusa taline sorazmeren z njenim volumskim deležem. (Park et al., 1986) To sorazmernost smo upoštevali tudi pri našem delu. Po Kangu smo privzeli, da se pora po zapolnitvi s talino krči s polovično hitrostjo rasti zrn (Zveza 1.4.-10.) (Lee in Kang, 1998).

Nadalje smo upoštevali, da je rast zrn difuzijsko kontrolirana, opiše jo zveza 1.4.-14. (Lee in Kang, 1998). Konstanto rasti zrn ($2,58 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) smo določili iz krivulje, prilagajane eksperimentalno določenim velikostim zrn. Za začetno točko krivulje smo uporabili eksperimentalni podatek. Krivuljo smo eksperimentalnim podatkom prilagajali tako, da odstopanje po metodi najmanjših kvadratov ustreza $R^2 = 1$.

Gostoto vzorca pri sintranju smo izrazili z zvezo 3.2. -19.

$$RD = 1 - \frac{\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}}{V_s + V_l + \left(\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i} \right)} \quad (3.2. -19.)$$

Kjer so:

RD – relativna gostota vzorca iz zrn, por in taline po času sintranja (t) (/),

$\sum_{j=1}^m V_{p,j} \sum_{i \in I_j} n_{p,i}$ – volumen (praznih) por po času sintranja (t) (μm^3),

V_s – volumen trdnine (μm^3),

V_l – volumen taline (μm^3).

Predpostavili smo, da se pora, napolnjena s talino, homogenizira, ko se njen volumen skrči za faktor ($V_{poroznosti \ t=0} / V_{taline \ t=0}$). Če so vse pore v vzorcu homogenizirane, je ob upoštevanju navedene predpostavke, gostota vzorca 100 %TD.

Dinamiko sintranja vzorcev po teoriji polnjenja por smo modelirali s programsko opremo MS Excel 2003.

3.2.9 Dielektrične in piezoelektrične lastnosti keramike

Izmerili smo dielektrične in piezoelektrične lastnosti KNN in KNN+KNG. Za meritve smo pripravili vzorce v obliki poliranih valjev premera 6,5 mm in debeline 0,5 mm. Vzorce smo pred meritvami popuščali s segrevanjem do 600°C in počasnim ohlajanjem (1 K/min) do sobne temperature, in nato nprašili zlate elektrode. Kapacitivnost in dielektrične izgube smo izmerili z impedančnim analizatorjem HP 4192A pri frekvencah 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz in 1000 kHz. Vzorce smo polarizirali z električnim poljem E od 2 kV/mm do 4 kV/mm. (Preglednica 3.2.-2.). Piezoelektrične lastnosti keramike smo merili 24 ur po polarizaciji. Sklopitvene koeficiente k_p smo določili z resonančno metodo (Bode 100 Omicron lab) (IEEE Standard on Piezoelectricity, 1988), d_{33} smo določili z Berlincourtovim piezometrom (TAKE CONTROL).

Preglednica 3.2.-2. Pogoji polarizacije vzorcev KNN in KNN+KNG.

Vzorec	<i>E</i> (kV/mm)		
	Pogoji sintranja		
	1000°C, 2 uri	1000°C, 8 ur	1100°C, 8 ur
KNN	_*	_**	2
KNN+0,5KNG	4	4	4
KNN+1KNG	4	4	4
KNN+2KNG	4	4	2
KNN+4KNG	4	4	2

Vzorcev KNN, sintranih pri 1000°C, 2 uri in 8 ur, ki sta dosegla samo 87,4 % TD*, oziroma 90,0 % TD** nismo uspeli polarizirati.

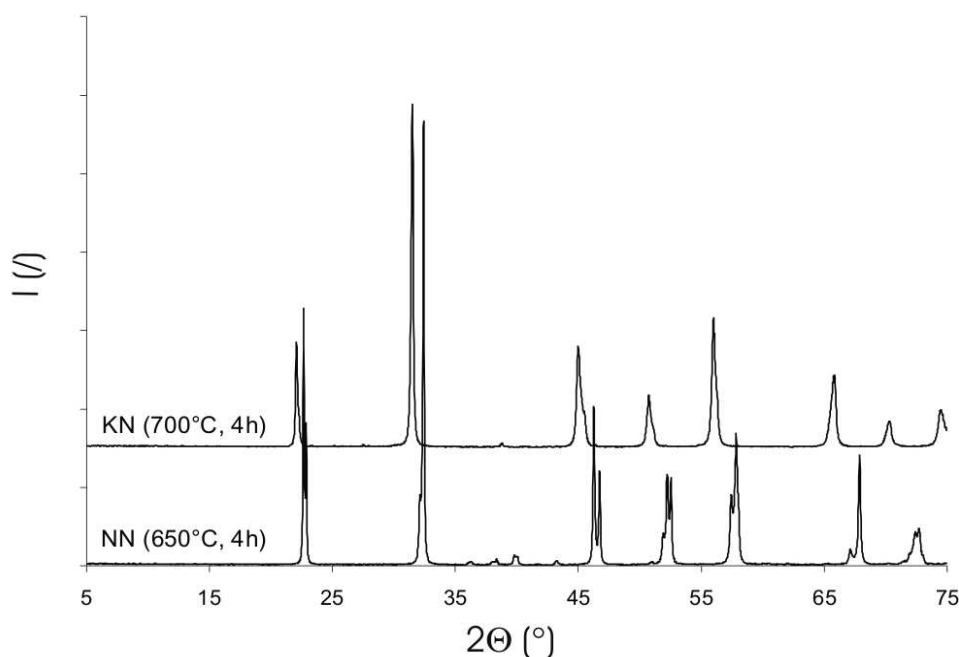
4 Rezultati

4.1 Sinteza $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) smo pripravili iz ekvimolarne zmesi spojin $NaNbO_3$ (NN) in $KNbO_3$ (KN). Za sintezo trdne raztopine iz mejnih spojin smo se odločili zaradi razlik v hitrostih difuzije natrijevih in kalijevih ionov, ki pri pripravi KNN iz mešanice alkalijskih reagentov in niobijevega oksida lahko povzročijo nehomogenosti v sestavi trdne raztopine. ^(Malič et al., 2008a) Poleg tega so v literaturi poročali, da vodi sinteza iz ekvimolarne mešanice KN in NN do homogene trdne raztopine brez prisotnosti sekundarnih faz. ^(Nonoyama et al., 2003; Hagh et al., 2007; Tellier et al., 2009)

Prah NN smo pripravili iz ekvimolarne mešanice $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ in Nb_2O_5 . Zmes reagentov smo segrevali pri $650^\circ C$, 4 ure. KN smo pripravili iz mešanice $K_2C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ in Nb_2O_5 s segrevanjem pri $700^\circ C$, 4 ure. Pogoje sintez obeh niobatov smo izbrali na osnovi predhodnih raziskav.

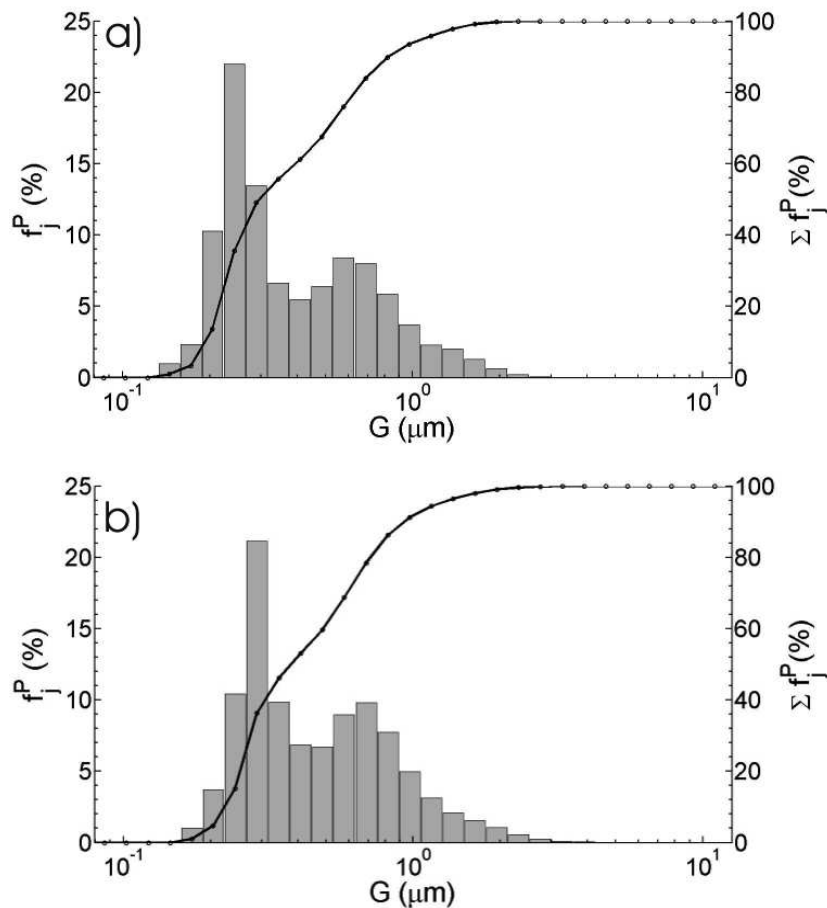
Z rentgensko praškovo difrakcijo smo analizirali fazno sestavo obeh niobatov (slika 4.1.-1). Vse uklone prahov NN in KN smo opisali s karticama JCPDS 01-082-0606 in JCPDS 01-071-0946.



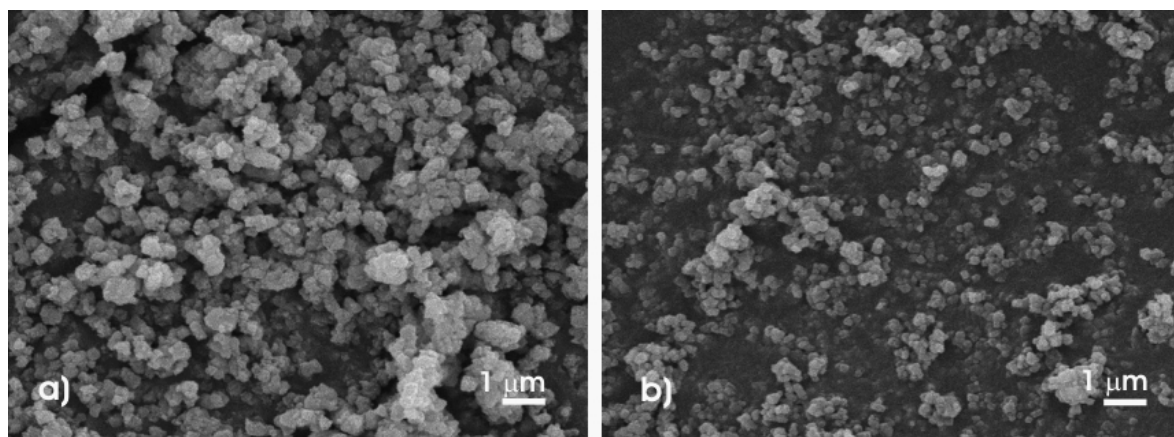
Slika 4.1.-1.: Difraktograma prahov NN in KN. Uklone NN smo popisali s kartico JCPDS 01-082-0606, uklone KN pa s kartico JCPDS 01-071-0946.

Na sliki 4.1.-2. sta prikazani porazdelitvi velikosti delcev prahov NN in KN, določeni iz meritev površin delcev z laserskim granulometrom. Srednja velikost delcev prahu NN je $0,30 \mu m$, velikost največjih delcev dosega $3 \mu m$. Srednja velikost delcev prahu KN je $0,38 \mu m$, velikost največjih delcev je $4 \mu m$. V obeh primerih sta porazdelitvi bimodalni, z

izrazitim vrhom pri približno 300 nm in manjšim pri približno 700 nm. Analiza prahov z vrstičnim elektronskim mikroskopom je pokazala, da sta tako NN kot KN sestavljena iz nekaj 100 nm velikih delcev, ki se združujejo v aglomerate mikrometrске velikosti, kar se ujema z rezultati granulometrične analize (slika 4.1.-3.).



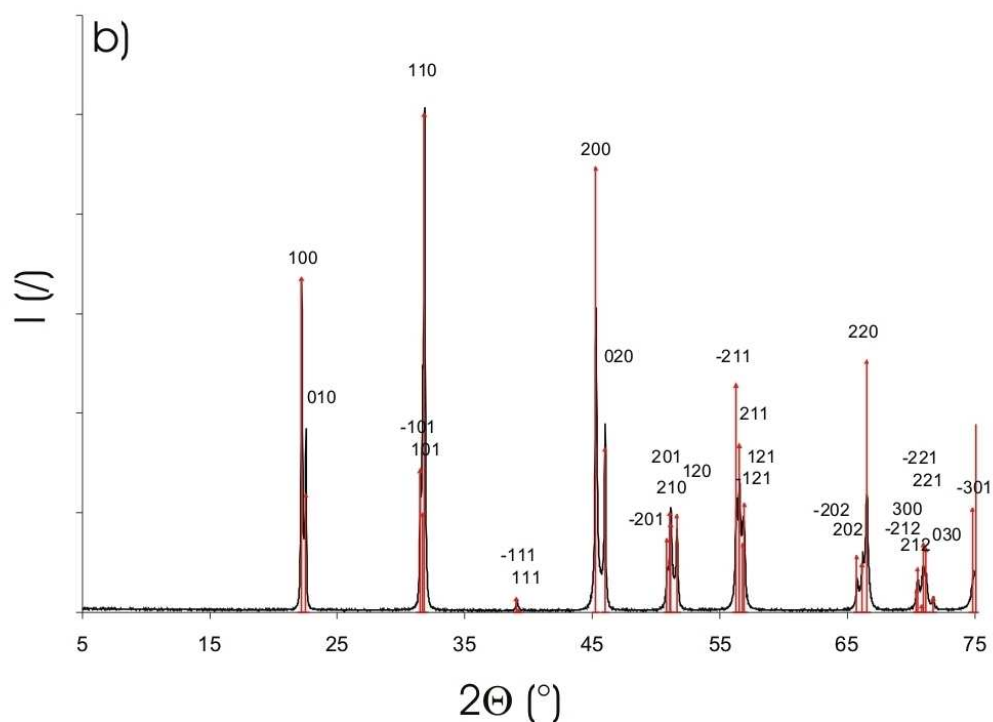
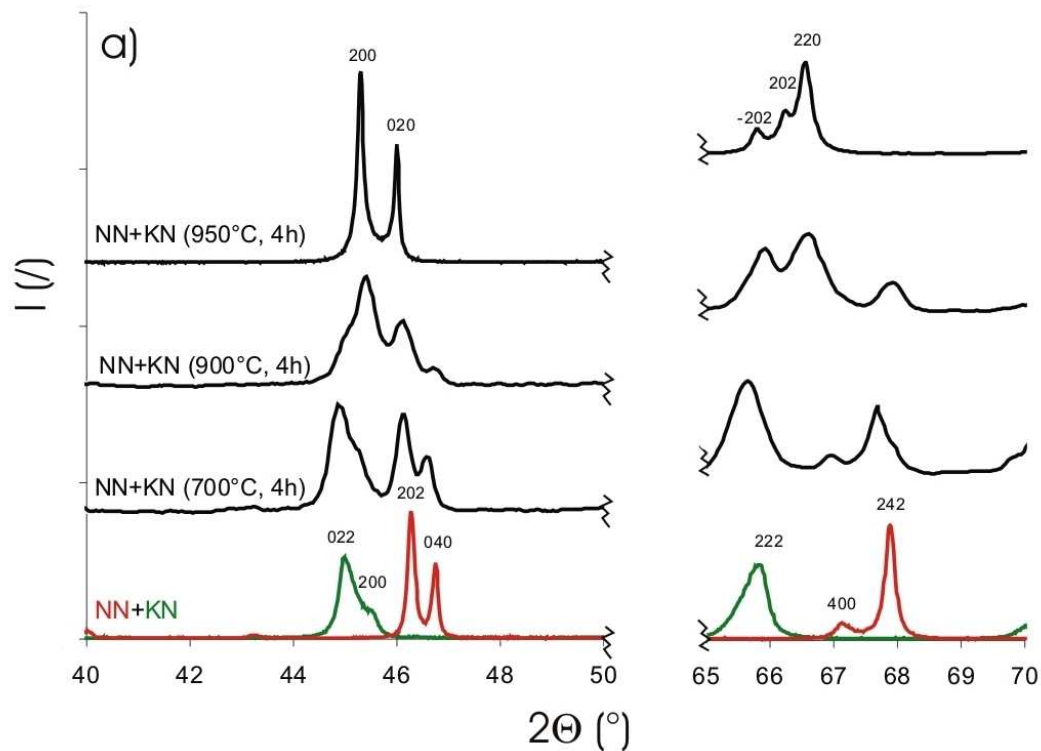
Slika 4.1.-2.: Porazdelitev velikosti delcev a) NN in b) KN po mletju v atritorju 4 ure.



Slika 4.1.-3.: SEM-SE posnetka a) prahu NN, sintetiziranega pri 650°C in b) prahu KN, sintetiziranega pri 700°C.

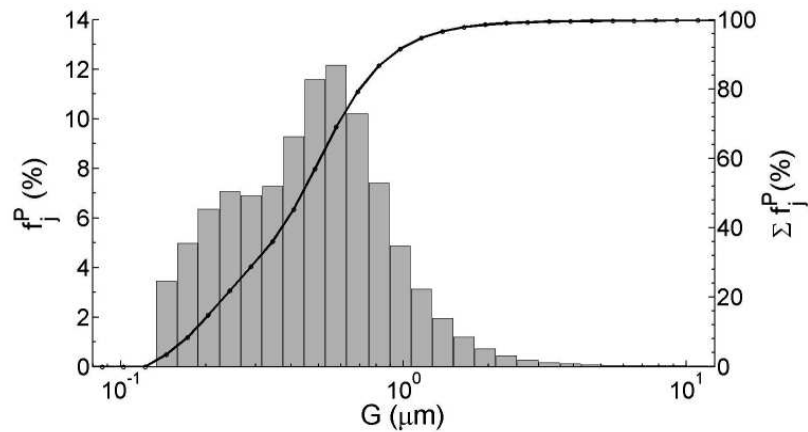
Ekvimolarno mešanico alkalijskih niobatov smo segrevali 4 ure pri temperaturah 700°C, 900°C in 950°C in spremljali fazno sestavo prahov. Na sliki 4.1.-4.a so prikazani

deli difraktogramov prahov v območju kotov 2θ od 40° do 50° in od 65° do 70° , kjer lahko dobro ločimo uklone NN, KN in trdne raztopine KNN. Po segrevanju pri 700°C so v difraktogramu prisotni samo ukloni NN in KN. V difraktogramu prahu, segretega pri 900°C , opazimo uklone, ki pripadajo monoklinski trdni raztopini KNN, ^(Tellier et al., 2009) vendar so ukloni faz NN in KN še prisotni. Po segrevanju prahu pri 950°C so vidni samo ukloni trdne raztopine $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. Celotni difraktogram prahu, segretega pri 950°C , je prikazan na sliki 4.1.-4.b Ukloni se ujemajo s podatki, ki jih navajajo Tellier in sodelavci. ^(Tellier et al., 2009) Rentgensko fazno analizo trdne raztopine KNN bomo natančneje obravnavali v poglavjih 4.4.2. in 4.5.



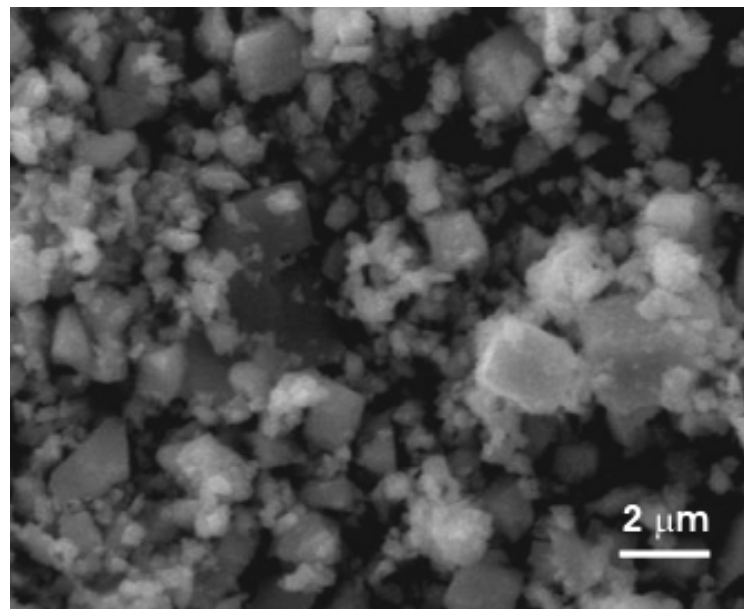
Slika 4.1.-4.: a) Deli difraktogramov prahov NN in KN in ekvimolarnih mešanic prahov NN in KN po segrevanju pri temperaturah 700°C, 900°C in 950°C v območjih 2θ od 40° do 50° in 2θ od 65° do 70°. b) Difraktogram ekvimolarne mešanice KN in NN po segrevanju pri 950 °C v območju 2θ 5° – 75°. Uklone NN smo popisali s kartico JCPDS 01-082-0606, uklone KN s 01-071-0946, uklone KNN pa z monoklinsko simetrijo, kot jo navajajo Tellier in sodelavci. (Tellier et al., 2009)

Porazdelitev velikosti delcev prahu KNN po mletju v atritorju smo določili z granulometrično analizo. Na sliki 4.1.-5. je prikazana porazdelitev velikosti delcev prahu KNN. Porazdelitev je relativno široka, z neizrazitim vrhom pri 200 nm do 300 nm in z izrazitim vrhom pri približno 700 nm. 10% delcev je manjših od 0,18 μm , srednja velikost delcev je 0,43 μm , 90% delcev pa je manjših od 1,18 μm .



Slika 4.1.-5.: Porazdelitev velikosti delcev prahu KNN, sintetiziranega pri 950°C po mletju v atritorju.

Morfologijo prahu KNN smo opazovali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 4.1.-6.). Najmanjši delci so veliki nekaj 100 nm, opazimo pa precej delcev, velikih 1 μm do 2 μm , kar se ujema z rezultati granulometrične analize.



Slika 4.1.-6.: SEM-SE posnetek prahu KNN, sintetiziranega pri 950°C, po mletju v atritorju.

Če primerjamo rezultate granulometričnih analiz prahov NN, KN in KNN, lahko ugotovimo, da so v vseh treh primerih srednje velikosti delcev med 0,3 μm in 0,4 μm (preglednica 4.1.-1.). Prahovi imajo podobne porazdelitve velikosti, polidisperznost (PI , enačba 3.2.-1.) je v vseh primerih približno 2. Vendar primerjava mikroskopskih posnetkov razkrije, da sta prahova NN in KN sestavljena iz delcev, velikih približno 200 nm, ki se združujejo v aglomerate približno mikronske velikosti, medtem ko je prah KNN

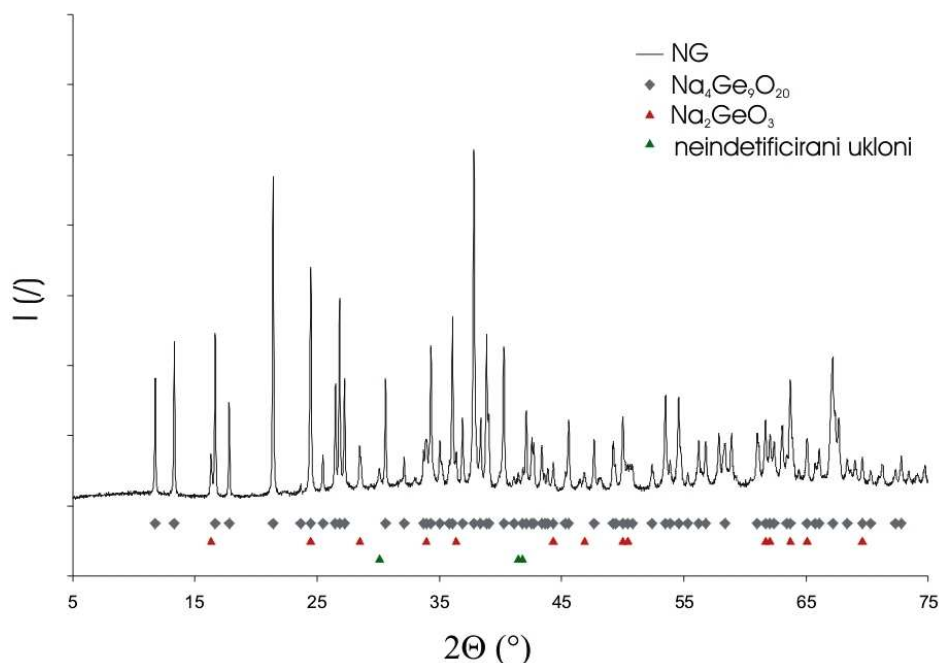
sestavljeno iz delcev, katerih velikost sega od nekaj 100 nm do mikrometra. KNN smo sintetizirali pri višji temperaturi kot KN in NN. Domnevamo, da je visoka temperatura sinteze prahu KNN vzrok za rast delcev KNN.

Preglednica 4.1.-1.: Porazdelitve velikosti delcev prahov NN, KN in KNN po površini, določene z lasersko granulometrijo.

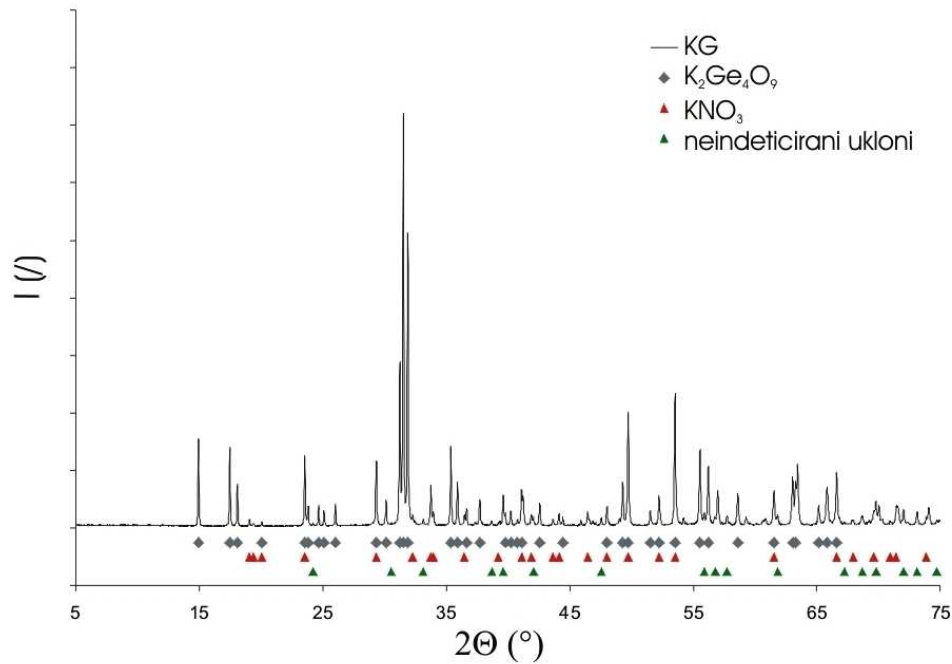
Prah	G_{10}^P (μm)	G_{50}^P (μm)	G_{90}^P (μm)	PI (/)
NN	0,20	0,30	0,82	2,07
KN	0,23	0,38	0,93	1,84
KNN	0,18	0,43	1,18	2,33

4.2 Sinteza kalijevega in natrijevega germanata

Zmes kalijevega in natrijevega germanata (KNG) smo pripravili iz binarnih mešanic alkalijskih spojin in germanijevega oksida z atomskim razmerjem Na/Ge = 1 (NG) in K/Ge = 1 (KG), ki smo ju segrevali pri 650 °C. Fazno sestavo prahov smo določili z rentgensko praškovo difrakcijo (sliki 4.2.-1. in 4.2.-2.). V prahu NG prevladuje $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ (JCPDS 40-011-3305), prisoten je še Na_2GeO_3 (JCPDS 10-073-6155), nekaj uklonov nismo mogli identificirati. Prah KG sestoji pretežno iz $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (JCPDS 00-022-0821), verjetno je prisoten še KNO_3 (JCPDS 40-008-9587), nekaj uklonov nismo mogli identificirati.

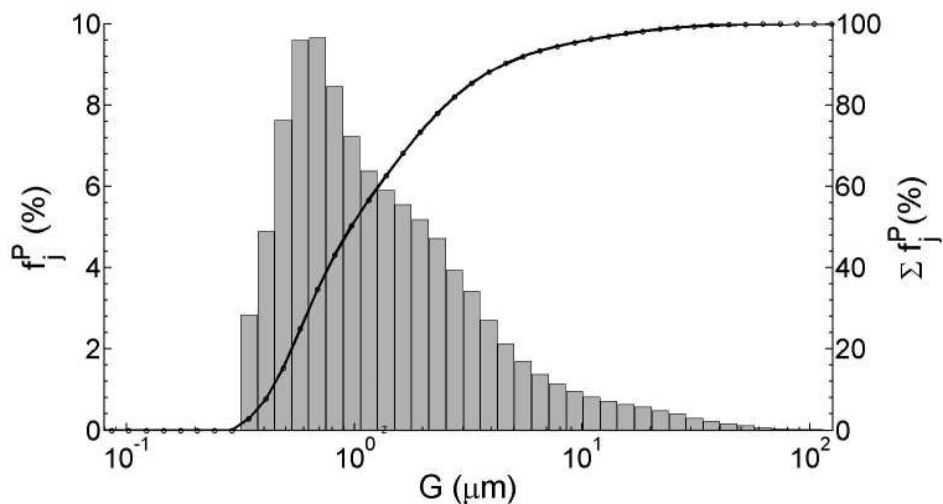


Slika 4.2.-1.: Fazna sestava prahu NG, pripravljenega iz $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in GeO_2 , po segrevanju pri 650°C. Uklone $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ in Na_2GeO_3 smo popisali s karticama JCPDS 40-011-3305 in JCPDS 10-073-6155.

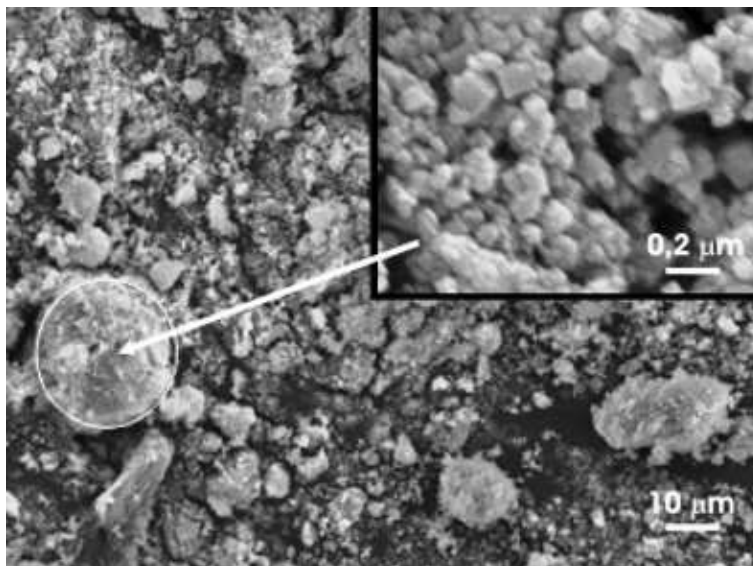


Slika 4.2.-2.: Fazna sestava prahu KG, pripravljene iz KNO_3 in GeO_2 , po segrevanju pri 650°C . Uklone $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, smo popisali s kartico JCPDS 00-022-0821, uklone KNO_3 pa z JCPDS 40-008-9587.

Prahova NG in KG smo homogenizirali v planetarnem mlinu 1 uro. Porazdelitev velikosti delcev zmesi po homogenizaciji (KNG) je prikazana na sliki 4.2.-3. Mediana velikosti delcev prahu je $0,74 \mu\text{m}$, 10% delcev je manjših od $0,37 \mu\text{m}$, 90% delcev pa manjših od $4,28 \mu\text{m}$. Polidisperznost prahu je 5,28. Iz SEM posnetkov na sliki 4.2.-4. je razvidno, da so osnovni delci prahu KNG veliki okrog 200 nm , ki se združujejo v aglomerate, katerih velikost sega do nekaj $10 \mu\text{m}$.



Slika 4.2.-3.: Porazdelitev velikosti delcev prahu zmesi alkalijskih germanatov KNG.

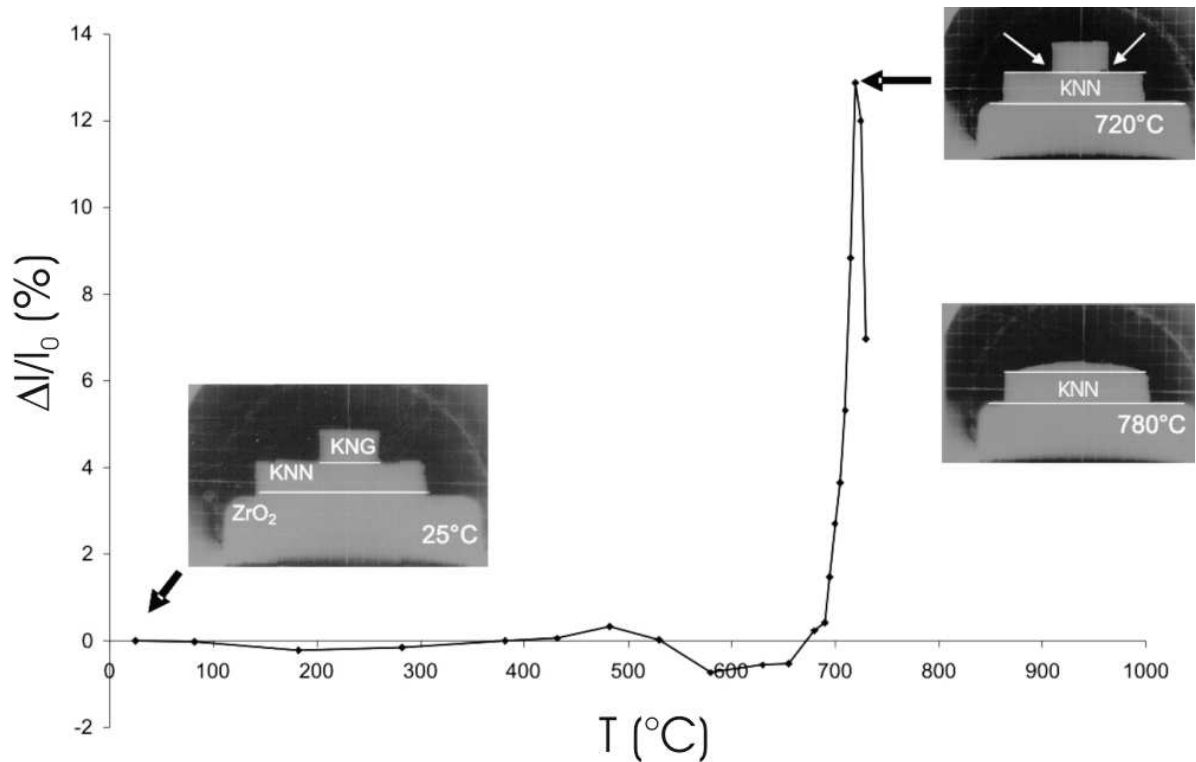


Slika 4.2.-4.: SEM-SE posnetka prahu zmesi KNG, pri različnih povečavah.

4.3 Krivulje sintranja in omakalni koti v sistemu KNN-KNG

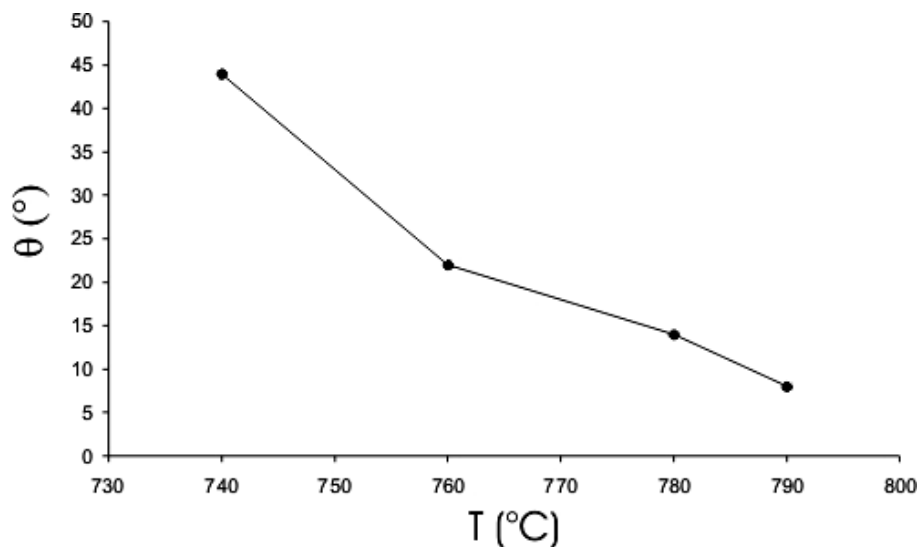
S segrevanjem vzorca KNG v segrevalnem mikroskopu smo želeli določiti tališče KNG, poleg tega nas je zanimalo, kakšen je omakalni kot θ KNG na podlagi KNN. Vzorec KNG smo postavili na polirano površino goste keramike KNN, ki smo jo pripravili s sintranjem pod pritiskom. Na sliki 4.3.-1. je prikazana krivulja sintranja vzorca KNG in posnetki vzorca pri 25°C, 720°C in 780°C. S pomočjo posnetkov oblikovanja KNG med segrevanjem smo spremljali, kako se omakalni kot KNG na podlagi KNN spreminja s temperaturo.

V temperaturnem območju od 530°C do 655°C opazimo raztezek oblikovanja, ki je značilen za segrevanje zmesi iz komponent z različnimi termičnimi raztezki. ^(Kingery, str. 478, 1960) Oblikovanec se je pričel krčiti pri 655°C in se je nato zelo hitro krčil do tališča pri $720 \pm 5^\circ\text{C}$. Taljenje smo zaznali kot zaobljenje robov oblikovanja na stiku s podlago (glej oznake na posnetku pri 720°C).



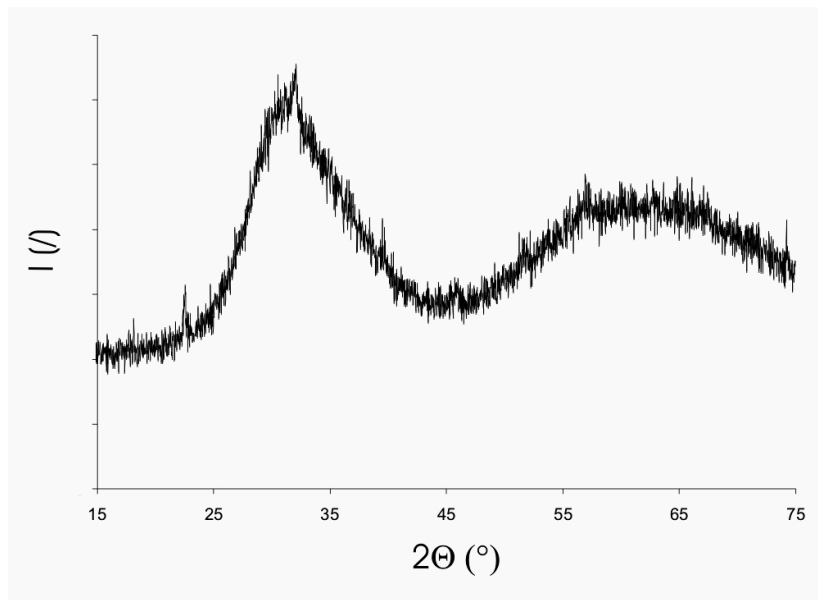
Slika 4.3.-1.: Krivulja sintranja in posnetki oblikovanja KNG na podlagi iz gosto sintrane keramike KNN pri različnih temperaturah.

Omakalni kot taline na podlagi KNN je pri 740°C približno 44° in se z naraščajočo temperaturo zmanjšuje. Najmanjši omakalni kot, približno 8°, smo izmerili pri 790°C (Slika 4.3.-2., določanje omakalnega kota je prikazano tudi na sliki 3.2.-1.). Pri višjih temperaturah je talina prekrila celotno površino podlage, torej je prišlo do popolnega omakanja. Meritve omakalnega kota so pokazale, da talina KNG že pri temperaturah pod 800°C odlično omaka površino KNN, na osnovi česar smo sklepali, da je KNG primeren dodatek za sintranje KNN v prisotnosti taline.



Slika 4.3.-2.: Omakalni kot taline KNG v odvisnosti od temperature.

Nadalje nas je zanimalo, če vzorec KNG, ki je zmes različnih kalijevih in natrijevih germanatov, po segrevanju nad temperaturo tališča in počasnem ohlajanju kristalizira ali ostane v steklasti fazi. Vzorec KNG smo segrevali pri 1000°C, 2 uri in ga s hitrostjo 5 K/min ohladili do sobne temperature. Temperaturo 1000°C smo izbrali, ker smo v nadaljevanju nameravali pri tej temperaturi sintrirati KNN z dodatkom KNG. Z rentgensko fazno analizo smo ugotovili, da je vzorec amorfen (Slika 4.3.-3.). Zaljučili smo, da se talina kljub počasnemu ohlajanju ni rekristalizirala. Rekristalizacija dodatka za sintranje lahko neugodno vpliva na lastnosti sintranih vzorcev. ^(German et al., 2009)



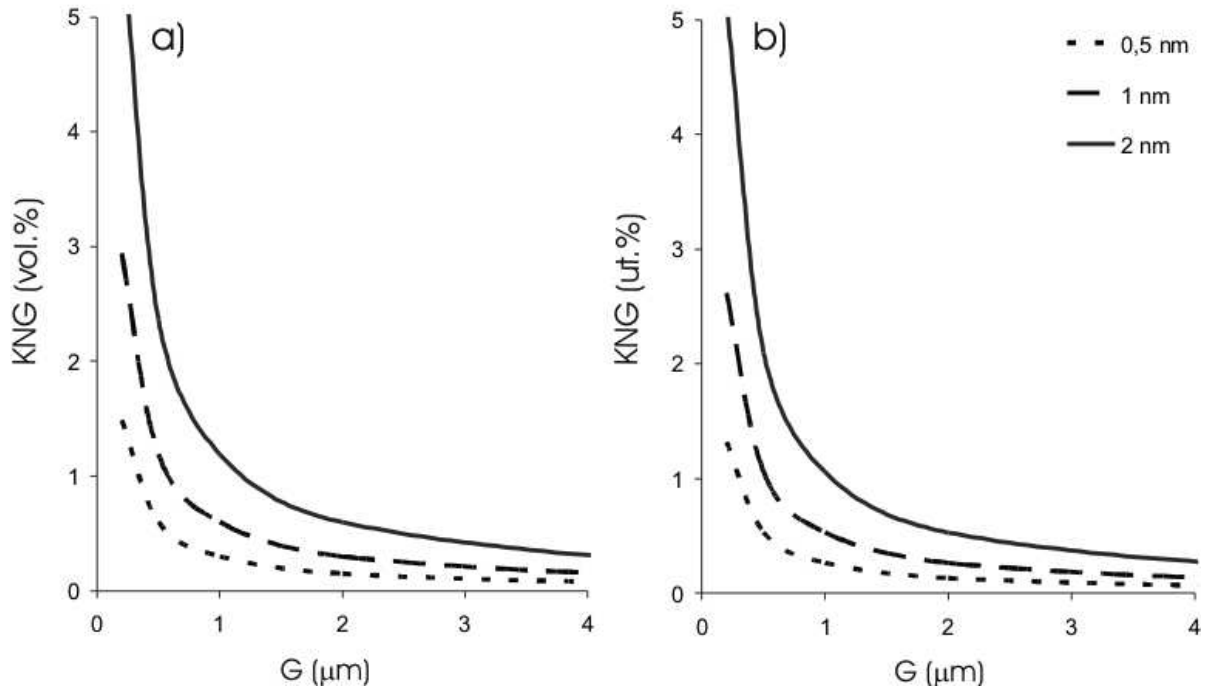
Slika 4.3.-3.: Difraktogram vzorca KNG po segrevanju pri 1000°C, 2 uri, in ohlajanju s hitrostjo 5 K/min.

Ocenili smo količino dodatka, potrebna za popolno omakanje zrn matrice pri sintranju v prisotnosti taline. Po literaturi je količina dodatka močno odvisna od sistema. BaTiO₃ so sintrali do velike gostote že v prisotnosti 0,9 vol.% Li₂O ^(Valant et al., 2006). Ponavadi sintrajo keramiko z dodatki od 2 vol.% do 10 vol.% ^(Rahaman, str. 621, 2003).

Količino dodatka KNG smo določili na osnovi predpostavke, da KNN sestoji iz enako velikih okroglih zrn, ki naj bi bila popolnoma oblita s talino. Ravnotežna debelina sloja taline med zrni naj bi bila od 0,5 nm do 2 nm. ^(Rahaman, str. 639-640, 2003) V literaturi nismo našli podatka o gostoti kalij-natrij-germanatnih stekel, navajajo pa, da so gostote natrij-germanatnih in kalij-germanatnih stekel od 3,1 g/cm³ do 4,1 g/cm³. ^(Murty in Aguayo 1964, Murty et al. 1968; Yiannopoulos et al., 2001; Kiczanski et al., 2000) Za gostoto KNG smo privzeli vrednost 4,0 g/cm³.

Slika 4.3.-4. prikazuje količino dodatka KNG, ki je potreben za omakanje zrn KNN s slojem taline, debelim od 0,5 nm do 2 nm. Z naraščanjem začetne velikosti zrn se količina taline, potrebna za popolno omakanje, zmanjšuje. Razvidno je, da že zelo majhna količina dodatka za sintranje zadošča za popolno omakanje zrn matrice. Za okrogla zrna KNN s premerom 0,5 μm že dodatek 0,6 vol.%, oziroma 0,53 ut.% KNG zadošča za popolno omakanje delcev z 0,5 nm debelim slojem taline.

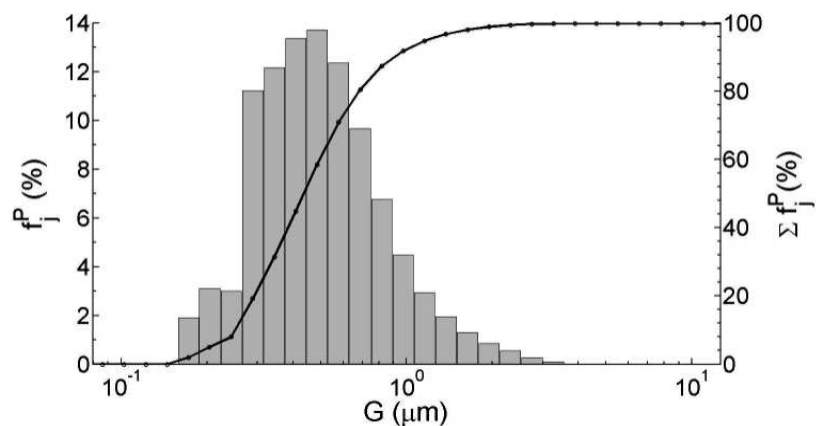
Kljub temu, da je ocenjena količina KNG, ki omogoča popolno omakanje majhna, smo se pri eksperimentalnem delu odločili tudi za večje dodatke KNG, in sicer od 0,5 do 4 ut.%. Pričakovali smo, da bo KNG pri večjih dodatkih bolj enakomerno porazdeljen, poleg tega opisani izračun temelji na predpostavki, da so zrna matrice okrogla in enako velika.



Slika 4.3.-4.: Debelina ravnotežnih slojev taline pri sintranju KNN z dodatkom KNG v a) volumskih %, in b) utežnih % v odvisnosti od velikosti zrn keramične matrice. Izračun velja za okrogla zrna enake velikosti.

Zmesi prahov KNN in KNG smo homogenizirali v planetarnem mlinu 1 uro in jim z lasersko granulometrijo izmerili porazdelitev velikosti delcev. Za vse vzorce KNN-KNG smo dobili podobne rezultate, zato v nadaljevanju navajamo rezultate samo za KNN+2KNG. Na sliki 4.3.-5. je prikazana porazdelitev velikosti delcev vzorca KNN+2KNG. Mediana velikosti delcev prahu je $0,44 \mu\text{m}$, 10% delcev je manjših od $0,25 \mu\text{m}$, 90% delcev pa je manjših od $0,90 \mu\text{m}$. Polidisperznost prahu je 1,48.

Srednja velikost delcev prahu KNN+2KNG je primerljiva z vrednostjo samega KNN, polidisperznost KNN+2KNG pa je celo nekoliko manjša od polidisperznosti KNN (slika 4.3.-5., preglednica 4.1.-1.).

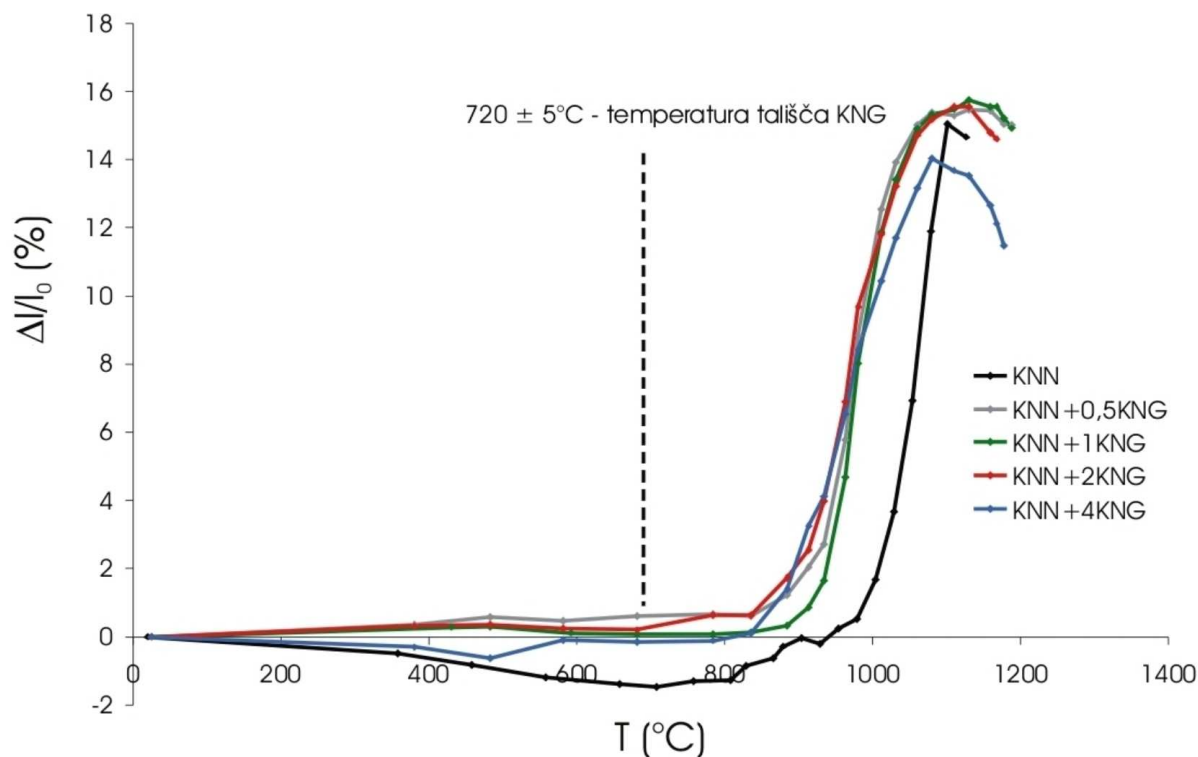


Slika 4.3.-5.: Porazdelitev velikosti delcev zmesi prahov KNN+2KNG.

Z optičnim dilatometrom smo določili krivulje sintranja vzorcev KNN in KNN z dodatki 0,5, 1, 2 in 4 ut.% KNG (Slika 4.3.-6.). Od sobne temperature do 700°C se KNN razteza in pri segrevanju nad 800°C se prične krčiti. Do približno 1000°C je zgoščevanje

počasno, kar je značilno za začetno fazo sintranja, kjer se vzpostavijo vratovi med zrnji, vzorec pa se skrči za približno 3% do 5% največjega skrčka. (Rahaman str. 483, 2003) Med 1000°C in 1100°C se zgoščevanje pospeši, kar je značilno za srednjo fazo sintranja. (Rahaman str. 483, 2003) Vzorec se tali v temperaturnem območju pri $1127 \pm 25^\circ\text{C}$, največji skrček 16 %, pa doseže pri 1102°C. Acker in sodelavci so z dilatometrijo ugotovili, da se kompaktiran prah KNN s 65 %TD zgoščuje med 848°C in 1028°C, kjer doseže maksimalni skrček 12 %. (Acker et al., 2010) Jenko in sodelavci pa poročajo o zgoščevanju KNN med 800°C in 1130°C, z maksimalnim skrčkom 16 %. (Jenko et al., 2003)

Vzorci KNN+KNG se do 800°C precej manj raztezajo kot KNN. Možna razlaga za manjši raztezek do približno 800°C je viskozni tok faze KNG po mejah med zrnji. (Kingery, 1959) Oblikovanci se prično krčiti pri približno 885°C, kar je 165°C nad temperaturo tališča KNG 720°C (glej sliko 4.3.-6.). Razlog za temperaturni zamik med tališčem KNG in začetkom zgoščevanja vzorcev je verjetno razporejanje taline med zrnji. Verjetno se zato vzorca z večjim deležem KNG (2 ut.% in 4 ut.%) do 963°C zgoščujeta nekoliko hitreje kot vzorca z 0,5 ut.% in 1 ut.% KNG. Vzorci KNN z dodatki, 0,5 ut.% 1 ut.% in 2 ut.% KNG se zgoščujejo do 1130°C in dosežejo približno 16 % skrčke. Vzorec KNN+4KNG se zgoščuje do 1081°C in doseže 14% skrček.



Slika 4.3.-6.: Krivulje sintranja vzorcev KNG in KNN+KNG. Temperatura tališča KNG pri $720 \pm 5^\circ\text{C}$ je označena.

4.4 Sintranje vzorcev KNN+KNG

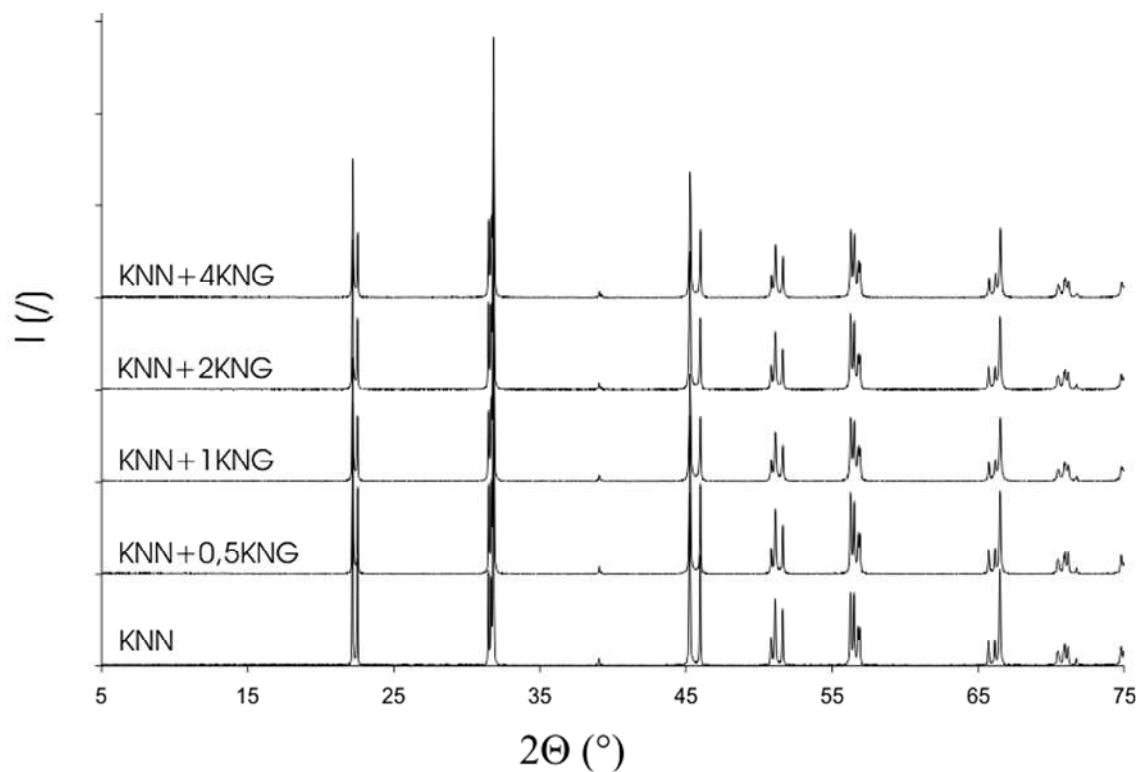
Vzorci KNN in KNN+KNG smo sintrali pri 1000°C, 8 ur in pri 1100°C, 8 ur. Za temperaturo 1000°C smo se odločili na osnovi poskusov v segrevalnem mikroskopu (Slika 4.3.-6.), ki so pokazali, da se vzorci KNN+KNG intenzivno zgoščujejo že nad 885°C. Omeniti velja, da so v študijah o sintranju KNN v prisotnosti taline poročali o sintranju blizu temperatur sintranja v trdnem, to je blizu 1100°C (preglednica 1.3.-1.), zato lahko sklepamo, da je bil osnovni namen dodatka za sintranje predvsem doseči večjo gostoto KNN kot pri sintranju brez dodatka in ne toliko znižati temperaturo sintranja. Kot smo že napisali v uvodu, sta že Kosec in Kolar^(Kosec in Kolar, 1975) ugotovila, da se KNN sintra do velikih gostot v ozkem temperaturnem intervalu nekaj 10 K pod temperaturo solidusa pri 1140°C. Pregled literaturnih podatkov o gostoti keramike KNN v odvisnosti od pogojev sintranja tako v trdnem stanju kot v prisotnosti taline podajamo v preglednici 4.4.-1.

Preglednica 4.4.-1.: Gostota (ρ) keramike KNN v odvisnosti od pogojev sintranja po podatkih iz literature.

Pogoji sintranja	ρ (g/cm ³)	ρ (%TD)	Viri
sintranje v trdnem stanju			
1125°C, 24 ur	4,20	93,1	Kosec in Kolar, 1975
1115°C, 2 uri	4,26	94,5	Malič et al., 2005
1030°C, 8 ur	3,92	86,9	Jenko et al., 2005
1100°C, 2 uri	4,28	94,9	Jenko et al., 2005
1120°C, 2 uri	4,40	97,6	Du et al., 2006
1100°C, 4 ure	4,44	98,4	Zuo et al., 2006
sintranje v prisotnosti taline			
1095°C, 1 uro, 0,5 mol.% KCN	4,40	97,6	Matsubara et al., 2004
1120°C, 1 uro, 0,38 mol.% KCT	4,60	-	Matsubara et al., 2005b
1070°C, 2 uri, 0,5 mol.% KZT	4,34	96,3	Ryu et al., 2007

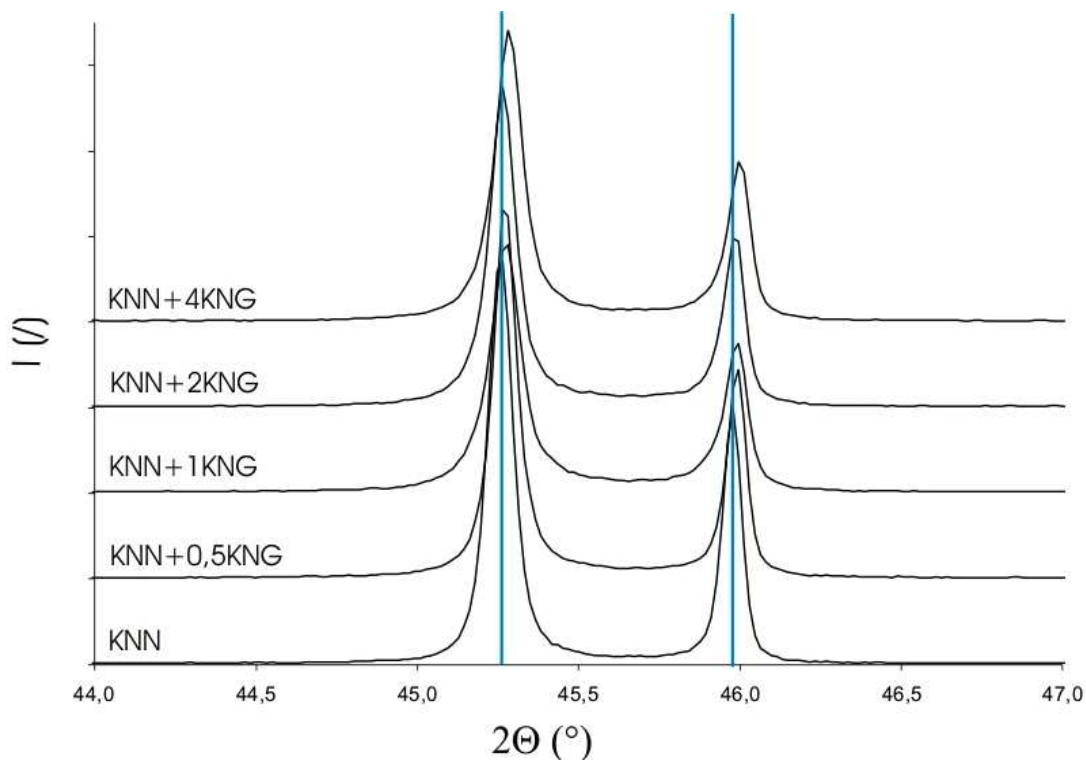
4.4.1 Keramika KNN+KNG, sintrana pri 1000°C

Vzorci KNN in KNN+KNG smo sintrali pri 1000°C, 8 ur. Z XRD analizo smo spremljali vpliv dodatka KNG na fazno sestavo ter strukturo KNN+KNG keramike. Na sliki 4.4.-1. so prikazani difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG. Vse uklone lahko popišemo s perovskitno KNN celico, z monoklinsko simetrijo (SG: Pm, $a = 0,40046(4)$ nm, $b = 0,394464(3)$ nm, $c = 0,400200(5)$, $\beta = 90,3327(5)^\circ$).^(Tellier et al., 2009) V difraktogramih nismo zasledili uklonov sekundarnih faz.



Slika 4.4.-1.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ od 5° do 75°.

Na sliki 4.4.-2. so prikazani izseki difraktogramov v območju 2θ od 44° do 47°. Prikazana sta uklona 200 in 020.



Slika 4.4.-2.: Difraktogrami vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ od 44° do 47°.

Z dodatkom KNG se uklona premikata proti večjim 2θ , oziroma manjšim d-vrednostim, glede na osnovno KNN celico. Prav tako je iz slike 4.4.-2. razvidno, da se ukloni s količino dodanega KNG širijo. Premike položajev uklonov ter njihove širitve bi lahko razložili z vgrajevanjem Ge^{4+} v perovskitno strukturo KNN, kar je podrobneje opisano v poglavju 4.5., kjer tudi podajamo izračunane celične volumne vzorcev KNN in KNN+KNG.

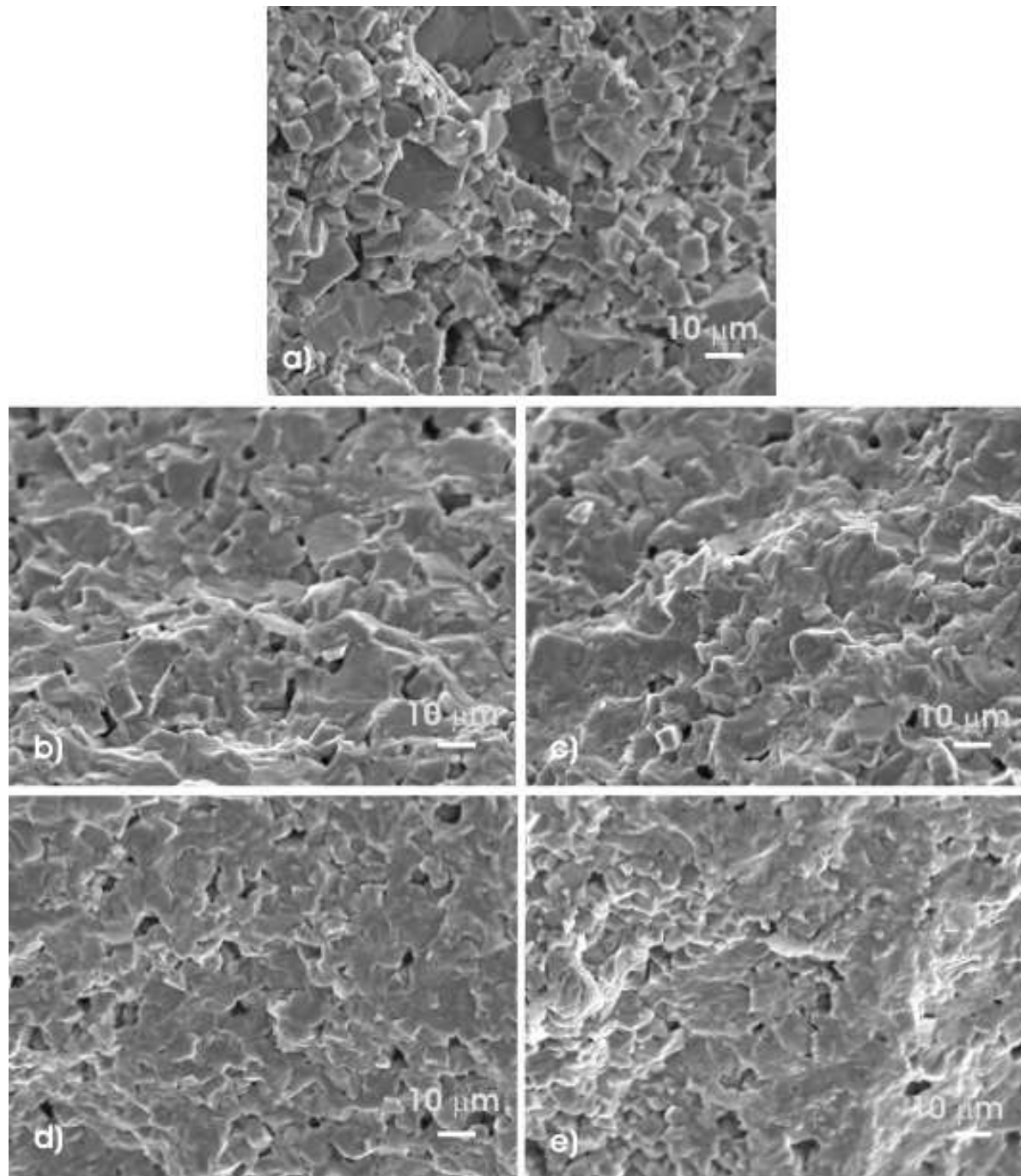
V preglednici 4.4.-2. podajamo gostote vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C , 8 ur. Gostota vzorcev se zvišuje od 90 %TD za KNN do 95,9 %TD za KNN+4KNG.

Preglednica 4.4.-2.: Gostote izražene v (g/cm^3) in (%TD) s standardnim odstopanjem za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1000°C , 8 ur.

Vzorec	ρ (g/cm^3)	%TD
KNN	$4,06 \pm 0,00$	90,0 \pm 0,0
KNN+0,5KNG	$4,22 \pm 0,02$	93,7 \pm 0,4
KNN+1KNG	$4,31 \pm 0,03$	95,6 \pm 0,7
KNN+2KNG	$4,31 \pm 0,04$	95,7 \pm 0,8
KNN+4KNG	$4,31 \pm 0,05$	95,9 \pm 1,1

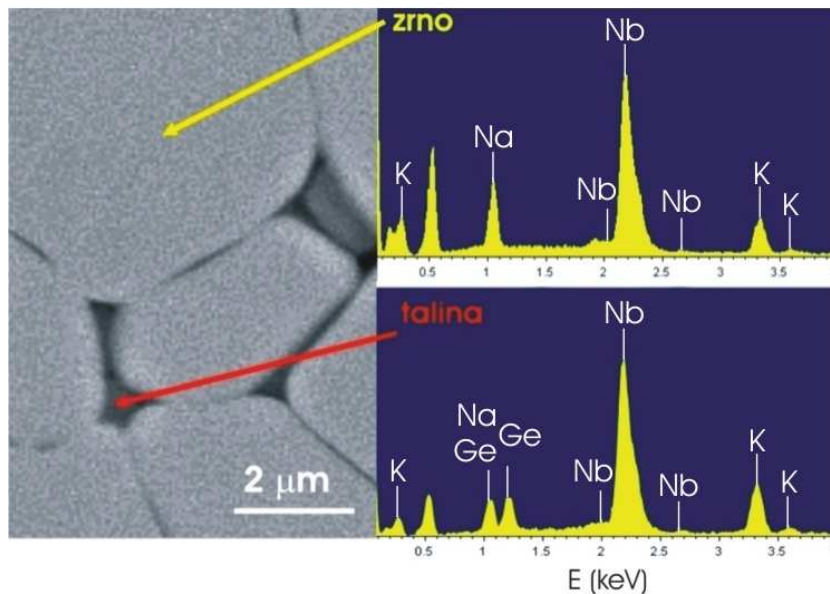
Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo spremljali vpliv dodatka KNG na mikrostrukturo keramike. Na sliki 4.4.-3. so prikazani prelomi površin vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C , 8 ur. Keramika KNN sestoji iz kuboidalnih zrn, pretežno iz manjših (pod $5 \mu\text{m}$), in nekaj večjih (nad $15 \mu\text{m}$) zrn (slika 4.4.-3. a). Opazili smo, da se keramika KNN lomi predvsem po mejah med zrn (interkristalno). Opažanja so skladna z literaturnimi navedbami. ^(Jenko et al., 2005; Malič et al., 2008b) Način preloma se spremeni z dodatkom KNG (slike 4.4.-3. b do 4.4.-3. e). Pri vzorcih KNN+KNG smo poleg interkristalnega opazili tudi transkristalni tip preloma, to je prelom skozi zrno.

O vplivu dodatka za sintranje na tip preloma keramike KNN poročajo tudi Ryu in sodelavci. ^(Ryu et al., 2007) Podobno kot v našem primeru, se keramika KNN z dodatkom $\text{K}_{1,94}\text{Zn}_{1,06}\text{Ta}_{5,19}\text{O}_{15}$ (KZT), sintrana pri 1070°C , lomi preko zrn in ne po mejah, kot je značilno za čisti KNN. Avtorji domnevajo, da talina, ki se nahaja med zrn, okrepi meje. Oziroma povedano drugače, napetosti, ki nastanejo pri ohlajanju med anizotropnimi zrn KNN, se relaksirajo v talini.



Slika 4.4.-3.: SEM-SE posnetki prelomov vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur.

Da bi ovrednotili fazno sestavo in velikost zrn, smo opazovali mikrostrukture vzorcev KNN in KNN+KNG. Keramika KNN je homogena, v njej nismo zasledili sekundarnih faz. V vzorcih KNN+KNG smo na mejah med zrn opazili sekundarno fazo, bogato z germanijem. Na sliki 4.4.-4. je prikazana mikrostruktura vzorca KNN+4KNG, to je vzorec, kjer je bilo dodatka za sintranje največ. Dodana sta tudi EDXS spektra sekundarne faze in zrna. Na EDXS spektru sekundarne faze poleg Na, K in Ge opazimo tudi Nb. Najverjetneje smo pri EDXS analizi zajeli signal iz okolice. Interakcijski volumen elektronskega snopa s keramiko KNN je namreč pri 15 keV 3,8μm, ^(Hovington et al., 1997) kar je več kot je velikost vključkov sekundarne faze v vzorcu. Po naših analizah velikost vključkov ne presega 1 μm.



Slika 4.4.-4.: SEM-BE posnetek vzorca KNN+4KNG, po sintranju pri 1000°C, 8 ur. Dodana sta EDXS spektra sekundarne faze (taline) in zrna KNN, zajeta pri 15keV. Neoznačeni uklon pri 0,5keV pripada kisiku.

Spodnjo mejo detekcije germanija v KNN s SEM-EDXS analizo smo izračunali po zvezi 4.4.-1.:^(Williams in Carter, str. 637, 2009)

$$C_{Ge} = 3KONC \frac{\sqrt[3]{2BKG1}}{DPIK - BKG} \quad (4.4.-1.)$$

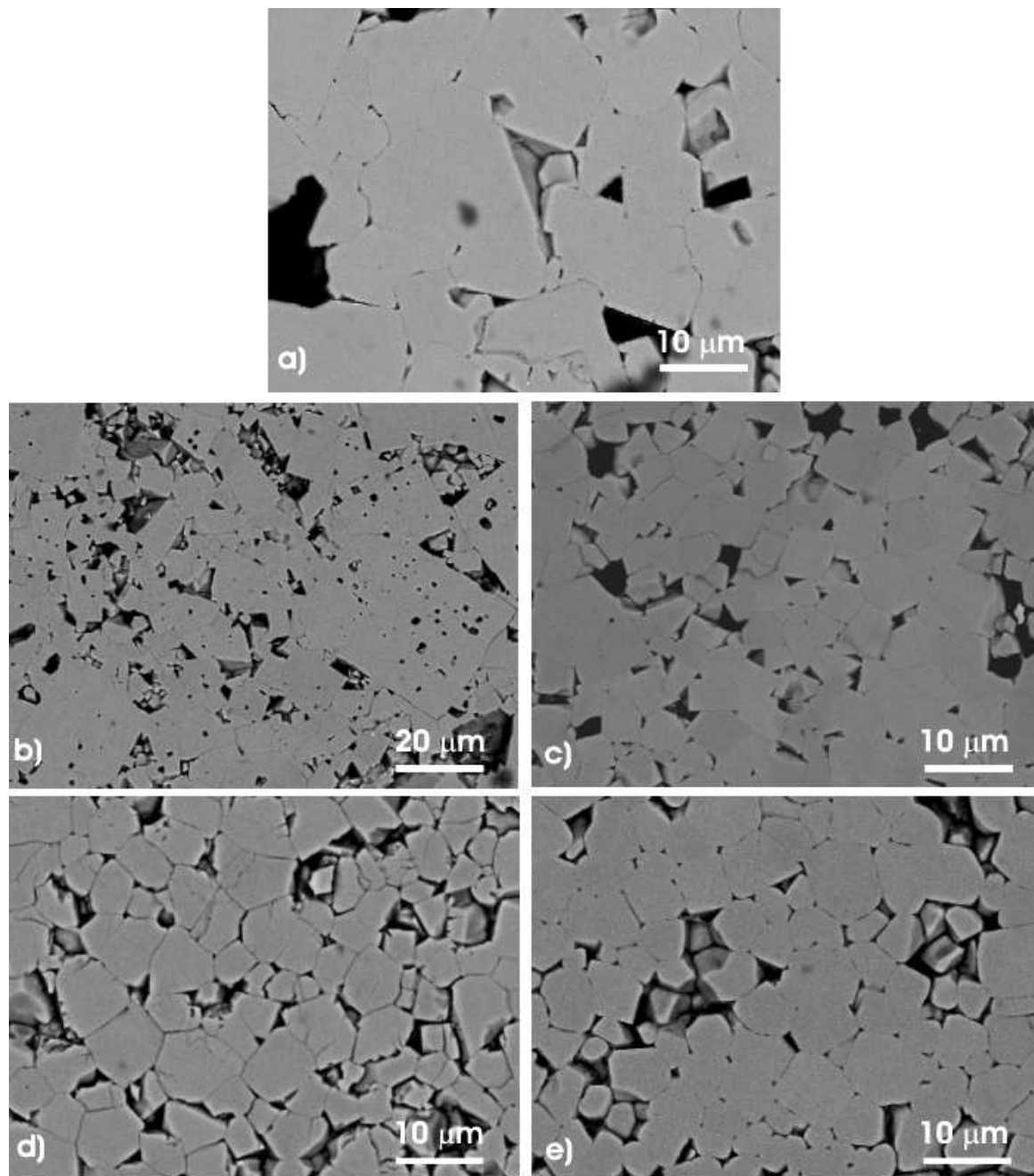
Kjer so:

- C_{Ge} – meja detekcije germanija v vzorcu (ut.%),
- $BKG1$ – ozadje na obravnavanem piku (/),
- BKG – ozadje na najvišjem piku (/),
- $DPIK$ – višina najvišjega pika (/),
- $KONC$ – koncentracija najvišjega pika (ut.%).

Kot je razvidno iz EDXS spektra, prikazanega na sliki 4.4-4., je najvišji pik Nb L linija, pri 2,17 keV. V tem primeru je bilo Nb 54 ut.% $KONC$. Višina Nb L pika je 82 $DPIK$, ozadje tega pika pa 3 BKG . Ozadje na mestu L linije Ge je 5 $BKG1$. Pri uporabljenih eksperimentalnih pogojih, to je pri pospeševalni napetosti 15 keV, je razmerje signal/šum približno 27 in meja detekcije germanija v vzorcih KNN+KNG približno 6,5 ut.%. S SEM-EDXS analizo torej nismo mogli določiti količino germanija v zrnih KNN, ker je bila le-ta pod mejo detekcije.

Na sliki 4.4.-5. so prikazane mikrostrukture vzorcev KNN in KNN+KNG. Porazdelitve velikosti zrn vzorcev so prikazane na sliki 4.4.-6, podatki o povprečnih premerih zrn so zbrani v preglednici 4.4.-3.

Za vzorec KNN (4.4.-5. a) je značilna bimodalna porazdelitev velikosti zrn, z zrn, katerih velikost sega od 1 μm do skoraj 30 μm, podobno kot poročajo v literaturi.^(Jenko et al., 2005) V vzorcu KNN+0,5KNG je bimodalna mikrostruktura še bolj izrazita kot v KNN, največja zrna so velika čez 60 μm (4.4.-5. b). V mikrostrukturah vzorcev z večjo vsebnostjo KNG (to so vzorci: KNN+1KNG, KNN+2KNG in KNN+4KNG), pretirane rasti zrn nismo opazili, največja zrna segajo do približno 10 μm.



Slika 4.4.-5.: SEM-BE posnetki površin vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, po sintranju pri 1000°C, 8 ur. Posnetek vzorca KNN+0,5KNG je pri dvakrat manjši povečavi kot ostali.

Velikost zrn v KNN in KNN+KNG smo kvantitativno ovrednotili s programsko opremo Image Tool, izrazili smo jo na osnovi številskih porazdelitev velikosti. Kot smo že napisali, je porazdelitev velikosti zrn v mikrostrukturi KNN široka, z največjimi zni do skoraj 30 μm, povprečna velikost zrn je 8,6 μm. Mikrostruktura KNN+0,5KNG je izrazito bimodalna. Največja zrna so približno dvakrat večja, povprečna velikost zrn pa je dvakrat manjša kot v KNN, to je 4,2 μm, zaradi česar je tudi relativno standardno odstopanje velikosti zrn v tem vzorcu dvakrat večje kot pri KNN, to je 102 % v primerjavi s 56 %. V sliki 4.4.-6. smo za KNN+0,5KNG poleg porazdelitve velikosti zrn po številu dodali kot vstavljeno sliko še porazdelitev velikosti zrn po površini, kjer je delež pretirano zraslih zrn še bolj razviden.

V vzorcih KNN z večjimi deleži KNG so porazdelitve velikosti zrn unimodalne. V

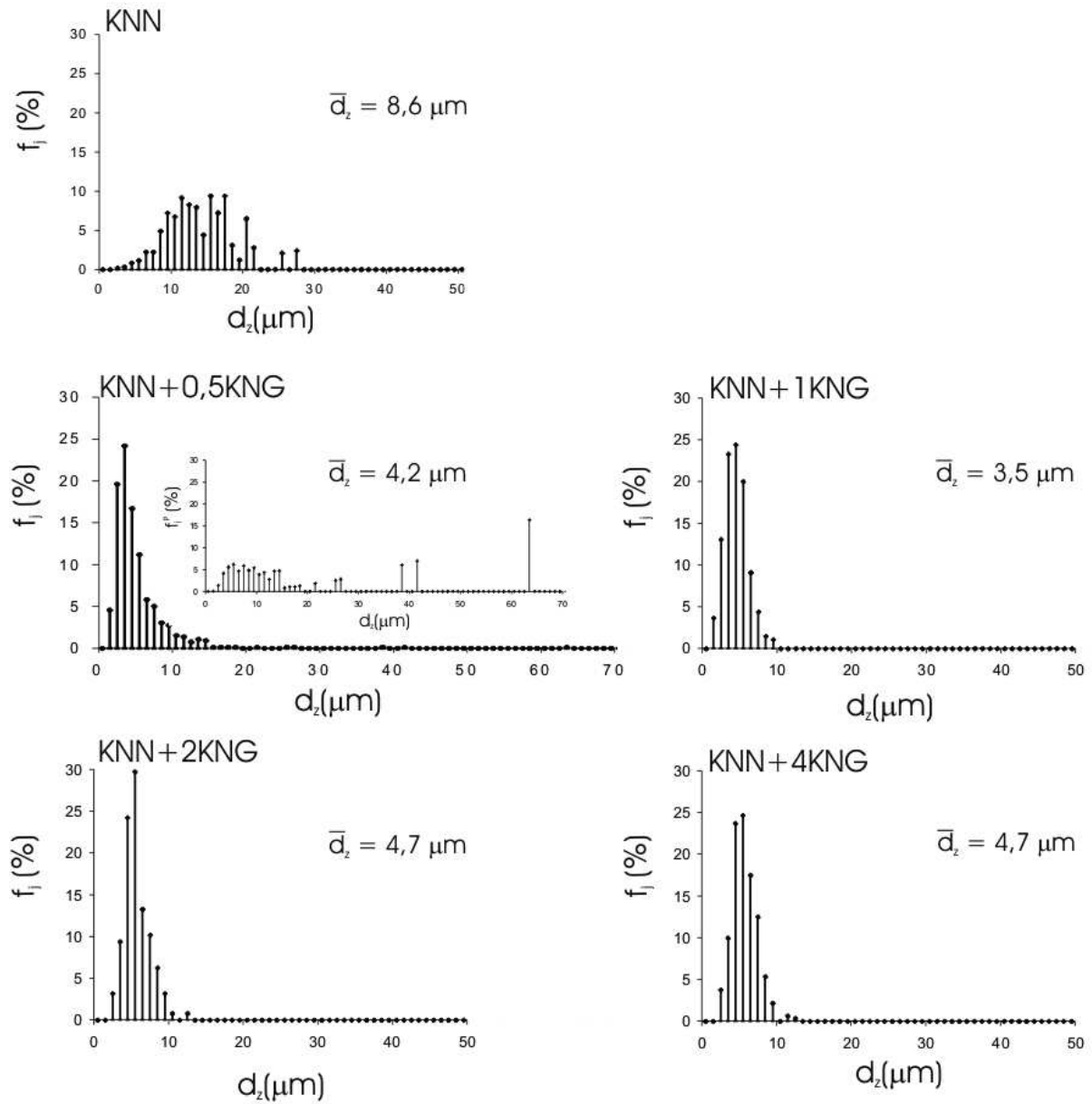
vzorcu KNN+1KNG je povprečna velikost zrn $3,5 \mu\text{m} \pm 1,6 \mu\text{m}$ (46 %) in v preostalih dveh vzorcih KNN z večjim deležem KNG $4,7 \mu\text{m}$, relativno standardno odstopanje je v obeh primerih okrog 35 %, torej še manjše kot pri KNN+1KNG.

O pretirani rasti zrn v keramiki KNN (Jenko et al., 2005; Malič et al., 2008b; Acker et al., 2010) in keramiki bogati s KNN (Zhen et al., 2006) poročajo v literaturi. Na osnovi analiz mikrostrukture keramike, pripravljene s sintranjem v zraku, (Jenko et al., 2005, Ahn et al., 2008, Acker et al., 2010) v različnih atmosferah, (Fisher in Kang, 2009) v oziroma brez zasipa (Zhen et al., 2006) so avtorji sklepali, da je pretirana rast zrn povezana s sublimacijo alkalij iz matrice.

V našem primeru je pretirana rast zrn precej bolj kot v samem KNN izrazita v vzorcu KNN+0,5KNG, kar je razvidno tako iz primerjav mikrostruktur kot porazdelitev velikosti zrn (sliki 4.4.-5., 4.4.-6.). Posledica izrazito hitre rasti zrn v tem vzorcu je tudi velik delež ujetih por v pretirano zraslih zrnih, ki kaže na dejstvo, da je gibljivost mej večja od gibljivosti por, kar po Brooku predstavlja primerne pogoje za pretirano rast. (Brook, 1969)

Menimo, da je pri KNN+0,5KNG pretirana rast zrn predvsem posledica neenakomerne porazdelitve taline med zrnji KNN med sintranjem, saj imajo vzorci z večjimi deleži KNG enakomerne mikrostrukture. Matsubara in sodelavci so pretirano rast zrn v vzorcih KNN z dodatki od 0,2 mol.% do 0,8 mol.% $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ (KCN) pripisali nehomogeni porazdelitvi taline KCN med zrnji. (Matsubara et al., 2005a)

Ko smo primerjali mikrostrukture vzorcev KNN in KNN+KNG, smo opazili tudi, da so zrna vzorcev KNN, KNN+0,5KNG, kuboidalna, v vzorcu KNN+4KNG pa so zrna zaobljena. Talina v primeru enakomernega raztapljanja in obarjanja zrn lahko povzroči zaobljenost zrn. (Kang, str. 216, 2005) Zaobljenost zrn smo kvantitativno ovrednotili s parametrom R (zveza 3.2.-10.). (Baxes, str. 157, 1994) R z naraščajočo zaobljenostjo geometrijskega lika narašča, tako je na primer za kvadrat enak $\pi/4 = 0,785$ in za krog 1. Parameter R vzorca KNN je R je 0,62, medtem ko je v vzorcih KNN+KNG okrog 0,7. Če primerjamo samo vzorce KNN+KNG z enakomerno mikrostrukuro, opazimo, da parameter R rahlo narašča z naraščajočim deležem KNG od 0,68 pri KNN+1KNG do 0,71 pri KNN+4KNG, kar nakazuje povečevanje zaobljenosti zrn.



Slika: 4.4.-6.: Porazdelitve velikosti zrn po številu v vzorcih KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur. Vstavljena slika pri vzorcu KNN+0,5KNG prikazuje površinsko porazdelitev velikosti zrn.

Preglednica 4.4-3.: Povprečni premer $\overline{d_z}$, standardno odstopanje velikosti zrn in parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG sintranih pri 1000°C, 8 ur. Dodano je število ovrednotenih zrn n .

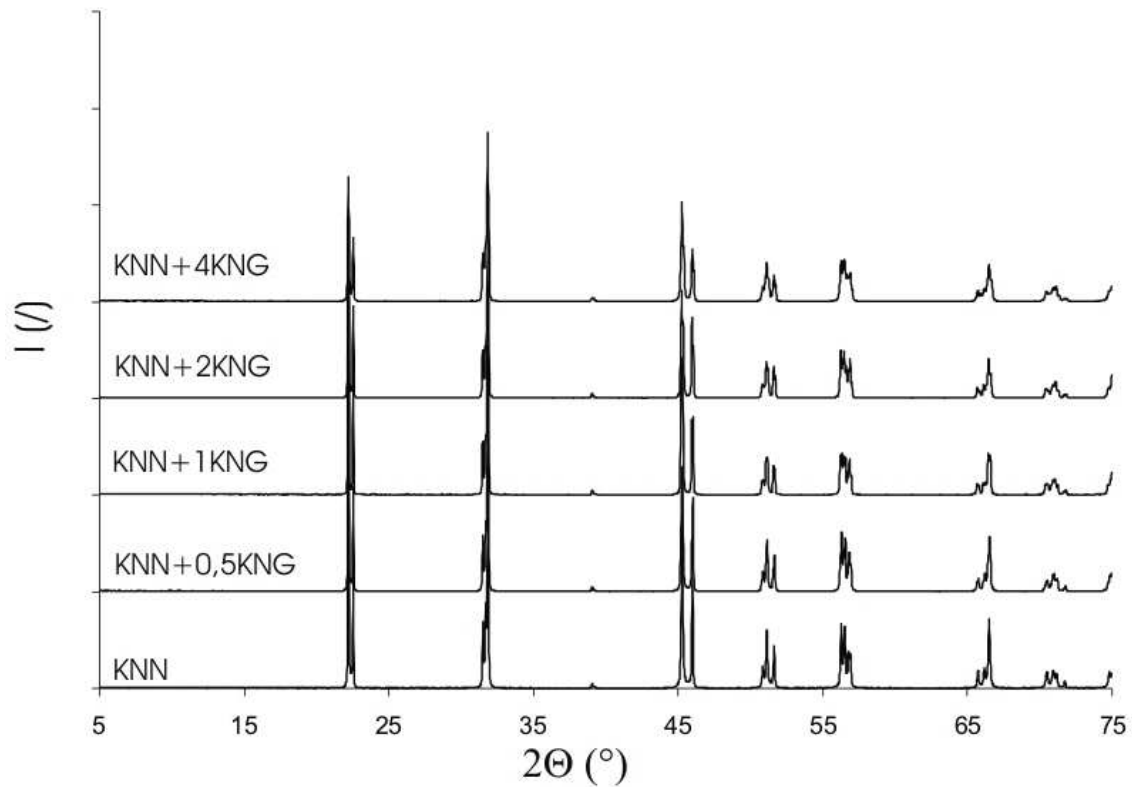
Vzorec	$\overline{d_z}$ (μm)	st.odst. $\overline{d_z}$ (μm ; %)	R (/)	st.odst. R (/)	n (/)
KNN	8,6	4,8; 56	0,62	0,09	300
KNN+0,5KNG	4,2	4,3; 102	0,70	0,10	654
KNN+1KNG	3,5	1,6; 46	0,68	0,08	276
KNN+2KNG	4,7	1,7; 36	0,69	0,07	129
KNN+4KNG	4,7	1,6; 34	0,71	0,07	322

4.4.2 Keramika KNN+KNG, sintrana pri 1100°C

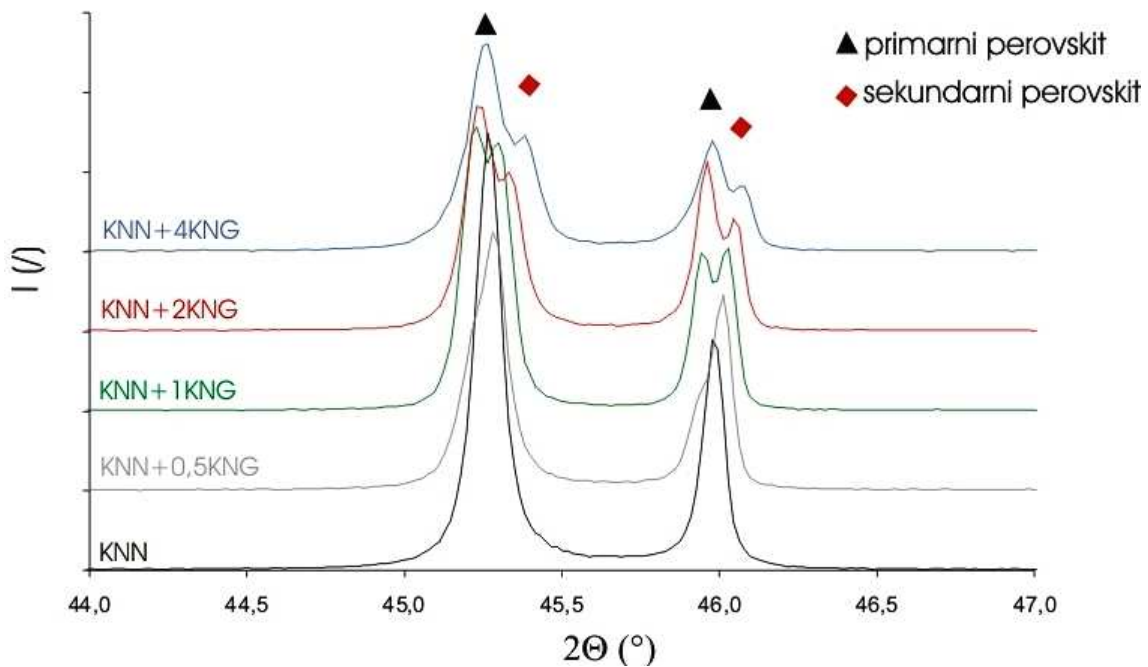
Da bi ugotovili, kako povišana temperatura sintranja vpliva na zgoščevanje ter na razvoj mikrostrukture smo vzorce KNN in KNN+KNG sintrali pri 1100°C, 8 ur. Na sliki 4.4-7. so prikazani difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG.

Uklone v vzorcu KNN lahko popišemo s monoklinsko simetrijo, ^(Tellier et al., 2009) uklonov sekundarnih faz nismo zasledili. V difraktogramih vzorcev KNN+KNG opazimo cepitve vseh uklonov, kar je še posebej izrazito na sliki 4.4.-8., kjer so prikazani deli difraktogramov vseh vzorcev v kotnem območju 44° do 47° z ukloni 200 in 020. Cepitve vseh uklonov bi lahko popisali s kombinacijo dveh perovskitnih faz z različnimi celičnimi parametri. Podobnih cepitev uklonov v difraktogramih vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, nismo opazili.

Menimo, da so spremembe v fazni sestavi vzorcev KNN+KNG, to je pojav dveh perovskitnih faz, posledica vgrajevanja germanija v strukturo KNN, kar podrobneje obravnavamo v poglavju 4.5.



Slika 4.4.-7.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ 5° do 75°.



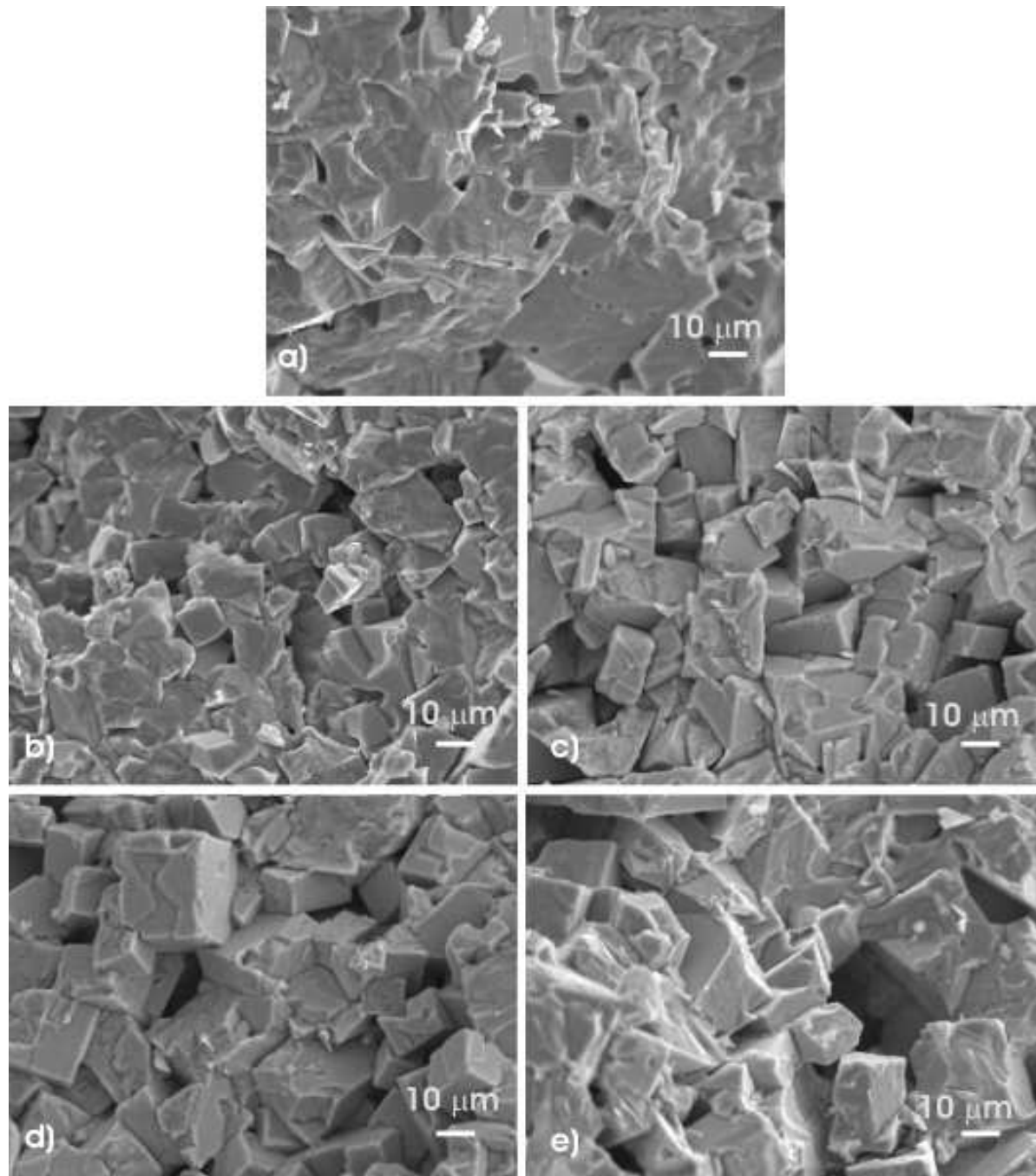
Slika 4.4.-8.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ 44° do 47°.Uklone lahko opišemo z dvema perovskitnima celicama z različnimi celičnimi parametri, ki smo ju poimenovali primarni in sekundarni perovskit.

Gostote vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, so prikazane v preglednici 4.4.-4. Za primerjavo z vzorci, sintranimi pri 1000°C, glej tudi preglednico 4.4.-2. Sam KNN se je pri 1100°C sintrali do večje gostote kot pri 1000°C; to je do 93,2 %TD v primerjavi z 90 %TD pri 1000°C, kar se ujema s podatki iz literature. ^(Jenko et al., 2005) Gostota KNN+0.5KNG je 94,0 %TD, v vzorcih z večjimi deleži KNG so gostote 1 – 3 % manjše, vzorec KNN+4KNG doseže samo 91,1 %TD. V primerjavi z vzorci KNN+KNG, sintranimi pri 1000°C, so gostote vzorcev, sintranih pri 1100°C, manjše. Možen razlog za nižje gostote vzorcev KNN+KNG bi bil lahko termični razpad matrice KNN, saj o sublimaciji alkalijskih oksidov iz KNN pri sintranju poročajo tudi v literaturi, ^(Jenko et al., 2005) možen pa je tudi razpad sredstva za sintranje (KNG), ki tudi sestoji iz alkalij. Kot primer navajamo študijo Si₃N₄, kjer so avtorji opazili, da se vzorci, sintrani pri ≈ 2000°C in 2,1 MPa do 7,1 MPa N₂ slabše zgoščujejo. V vzorcih, v katerih je bila prisotna tudi sekundarna faza bogata s SiO₂, so se med sintranjem tvorili plini SiO in N₂, ki naj bi zavrli zgoščevanje Si₃N₄. ^(Greskovich, 1981)

Preglednica 4.4.-4.: Gostote izražene v (g/cm³) in (%TD) s standardnim odstopanjem za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1100°C, 8 ur.

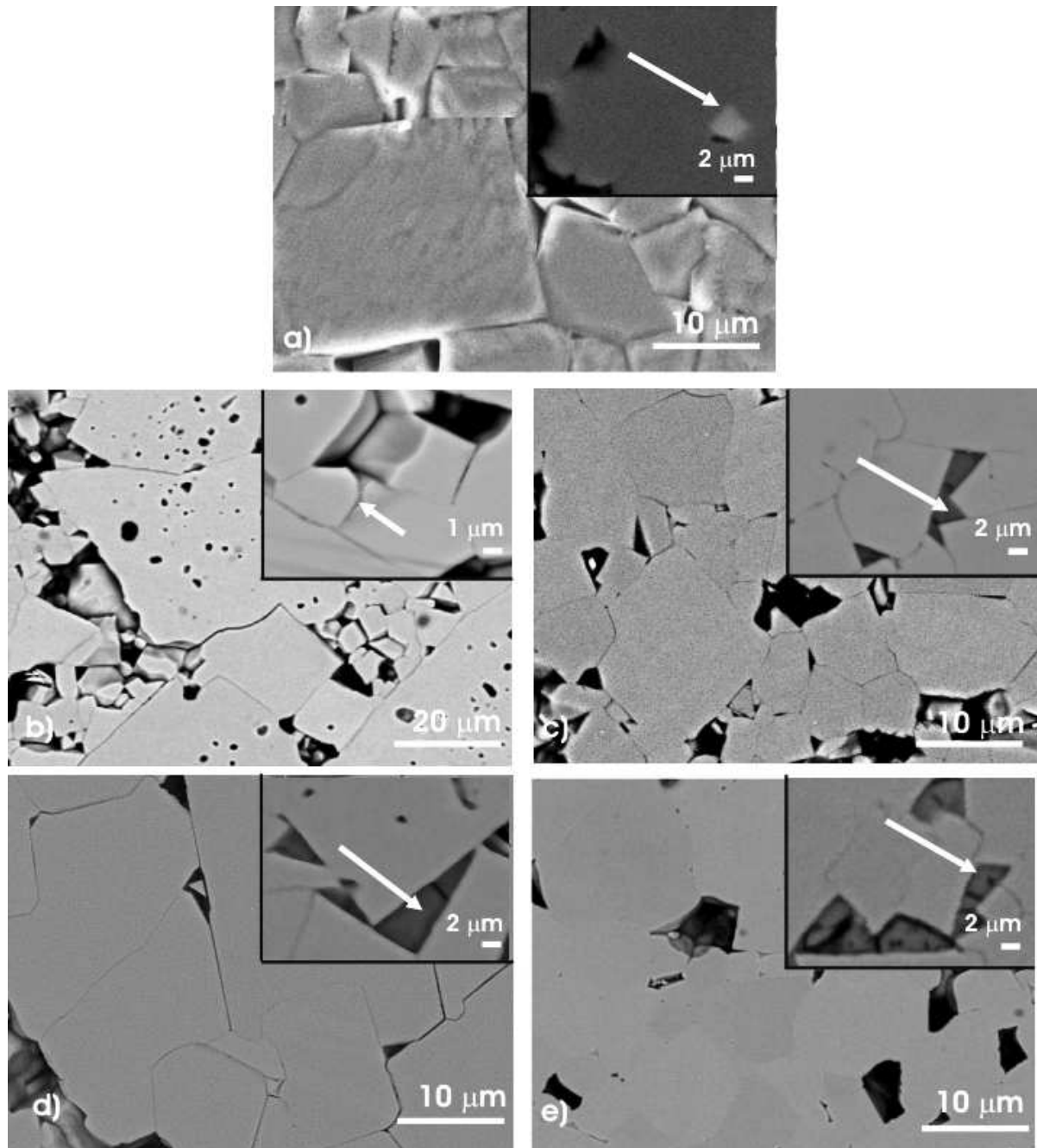
vzorec	ρ (g/cm ³)	%TD)
KNN	4,21 ± 0,01	93,2 ± 0,2
KNN+0,5KNG	4,24 ± 0,04	94,0 ± 0,9
KNN+1KNG	4,15 ± 0,01	92,0 ± 0,1
KNN+2KNG	4,18 ± 0,03	92,8 ± 0,6
KNN+4KNG	4,09 ± 0,02	91,1 ± 0,4

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo posneli prelome vzorcev, sintranih pri 1100°C (Slika 4.4.-9.). Keramiko KNN, sintrano pri 1100°C, 8 ur, sestavljajo kuboidalna zrna velikosti od nekaj µm do nekaj deset µm. V notranjosti velikih zrn opazimo ujete pore. Prelomna površina poteka tako po mejah med zrnji kot tudi preko zrn, kar je drugače kot pri KNN, sintranem pri 1000°C, kjer je lom predvsem interkristalen. Za razliko od KNN v vzorcih KNN+KNG prevladuje interkristalni tip preloma. Na prelomnih površinah so vidna kuboidalna zrna velikosti do nekaj deset µm. Vzorci KNN+KNG, sintrani pri 1100°C se po načinu loma izrazito razlikujejo od vzorcev, sintranih 100°C nižje. Za slednje je, kot je razvidno iz slike 4.4.-3, značilen transkristalni lom, ki smo ga povezali z večjo jakostjo mej med zrnji v primerjavi z matrico.



Slika 4.4.-9.: SEM-SE posnetki prelomov vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur.

Na sliki 4.4.-10. so prikazane brušene spolirane površine vzorcev, sintranih pri 1100°C, 8 ur. V vzorcu KNN smo opazili svetle vključke sekundarne faze, s primanjkljajem natrija (Slika 4.4.-10. a). V vseh KNN+KNG vzorcih smo opazili vključke sekundarne faze, bogate z germanijem. Glej vstavljene slike 4.4.-10. b, c, d in e. Podrobnosti analize EDXS smo opisali v prejšnjem poglavju.



Slika 4.4.-10.: SEM-BE posnetki površin vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. V vstavljenih slikah je pri KNN označena sekundarna faza s primankljajem alkalij, pri vzorcih KNN+KNG pa so označeni vključki sekundarne faze, bogate z germanijem.

O sekundarni fazi s primankljajem natrija v KNN so poročali v literaturi (Jenko et al., 2005). Opazili so jo tudi v KN (Kodaira et al., 1982) in v trdnih raztopinah na osnovi KNN (Ahn et al., 2008; Shen et al., 2009; Wang et al., 2008). Vključki sekundarne faze v vzorcih KNN+KNG so bili v vseh primerih bogati z germanijem, faze s primankljajem alkalij in prebitkom niobija, torej s podobno sestavo kot pri KNN, nismo opazili. Možna razlaga za odsotnost faze s primankljajem alkalij v KNN+KNG, je, da se primankljaj natrija oz. kalija v KNN, do katerega lahko pride zaradi sublimacije alkalijskih oksidov pri temperaturi sintranja, nadomešča z alkalijami iz KNG. Podobno so sklepali tudi Ryu in sodelavci pri študiju sintranja KNN z dodatki $K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O_{15}$ (KZT). (Ryu et al., 2007) Ker so bili vzorci KNN+KZT po sintranju pri 1070°C, 2 uri, bogati na kaliju, ki je prisoten v KZT, so

domnevali, da je izguba mase vzorcev (0,4 ut.%) predvsem posledica sublimacije Na_2O .

Ob predpostavki, da je površinski delež sekundarne faze enak njenemu volumskemu deležu ^(Chinn str. 197, 2002) smo iz SEM posnetkov poliranih površin vzorcev KNN+KNG sintranih pri 1100°C , ocenili volumski delež sekundarne faze (Preglednica 4.4.-5.). Potrdili smo, da površinski deleži sekundarne faze v vzorcih sintranih pri 1100°C naraščajo, z naraščajočim nominalnim deležem KNG, vendar so sistematično nižji od dejanskih vsebnosti dodatka v vzorcih, kar je verjetno posledica izpadanja delcev KNG pri pripravi vzorcev.

Na enak način, vendar neuspešno, smo poskušali določiti tudi volumske deleže sekundarne faze v vzorcih sintranih pri 1000°C . Vključki sekundarne faze na posnetkih vzorcev sintranih pri 1000°C so namreč slabše razvidni, saj so mikrostrukture vzorcev bolj fino zrnate in z manjšimi vključki sekundarne faze, kot pri vzorcih sintranih pri 1100°C .

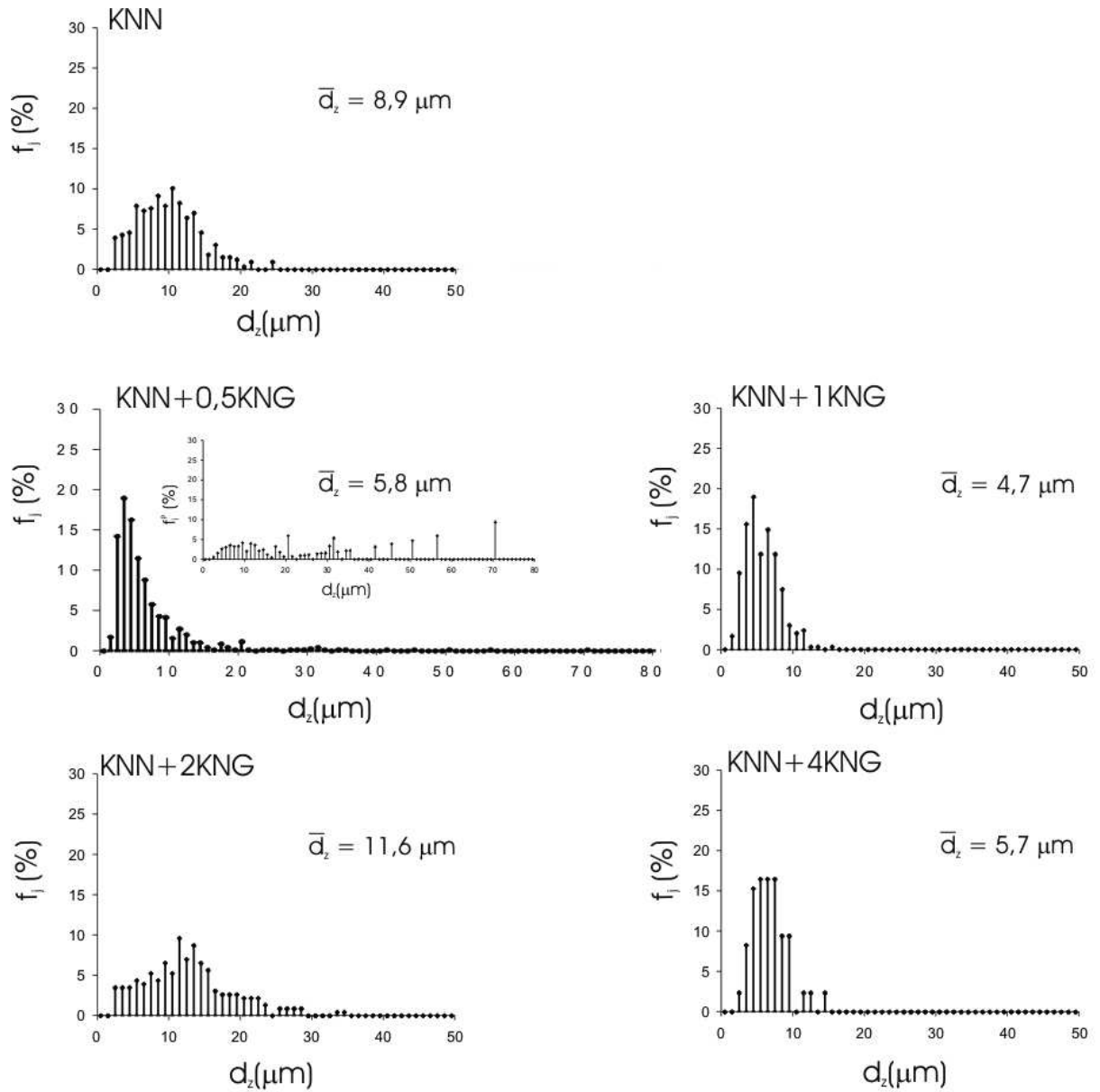
Preglednica 4.4.-5.: Razmerja površine taline A_{KNG} proti površini vzorca A_{vzorca} , ki je $52272 \mu\text{m}^2$.

Vzorec	$A_{KNG}/A_{vzorca} \times 100\%$
KNN+0,5KNG	0,16
KNN+1KNG	0,45
KNN+2KNG	1,65
KNN+4KNG	2,83

Velikosti zrn, za KNN in KNN+KNG, po sintranju pri 1100°C , smo kvantitativno ovrednotili s programsko opremo Image Tool. ^(UTHSCSA Image Tool Verzija 3.00, 2002) Porazdelitve velikosti zrn vzorcev so prikazane na sliki 4.4.-11., v preglednici 4.4.-6. pa podajamo povprečne premere po številu zrn.

V vzorcu KNN je povprečni premer zrn $8,9 \mu\text{m}$, porazdelitev velikosti zrn je široka, največja zrna segajo do $25 \mu\text{m}$. Mikrostruktura KNN, sintranega pri 1100°C , je precej podobna mikrostrukturi KNN, sintranega 100°C niže (glej preglednico 4.4.-3.).

Za vzorec KNN+0,5KNG je značilna bimodalna mikrostruktura, s populacijo zrn do približno $10 \mu\text{m}$ in z velikimi zrn do $70 \mu\text{m}$. Velika zrna so razvidna v vstavljenem diagramu s porazdelitvijo velikosti zrn po površini v sliki 4.4.-11, Pretirano rast zrn nakazuje tudi veliko relativno standardno odstopanje povprečnega premera zrn pri $5,8 \mu\text{m}$, ki znaša 110 % (glej preglednico 4.4.-6. in sliko 4.4.-11.).



Slika: 4.4.-11.: Porazdelitve velikosti zrn po številu vzorcev KNN in KNN+KNG sintranih pri 1100°C, 8 ur. Vstavljena slika, pri vzorcu KNN+0,5KNG, prikazuje površinsko porazdelitev velikosti zrn.

Preglednica 4.4.-6.: Povprečni premer \bar{d}_z , standardno odstopanje velikosti zrn in parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. Dodano je število ovrednotenih zrn - n .

Vzorec	\bar{d}_z (μm)	st.odst. \bar{d}_z (μm ; %)	R (/)	st. odst. R (/)	n (/)
KNN	8,9	4,4; 49	0,66	0,11	329
KNN+0,5KNG	5,8	6,4; 110	0,71	0,11	696
KNN+1KNG	4,7	2,4; 51	0,71	0,07	296
KNN+2KNG	11,6	6,1; 53	0,62	0,10	231
KNN+4KNG	5,7	2,4; 42	0,67	0,07	86

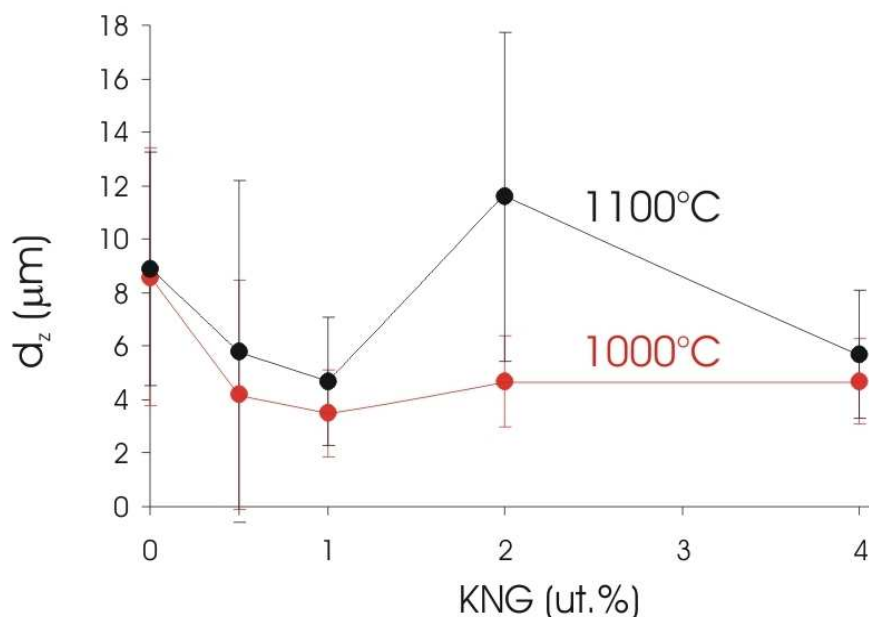
Podobno kot pri KNN je mikrostruktura KNN+0,5KNG, sintranega pri 1100°C, podobna mikrostrukturi vzorca, sintranega 100°C niže, le da sta tako povprečna premer zrn kot premer največjih zrn pomaknjena k večjim vrednostim. Podobno kot pri vzorcu, sintranem pri 1000°C, sklepamo, da do pretirane rasti zrn pride zaradi neenakomerne porazdelitve taline med zrnji pri sintranju.

V vzorcu KNN+1KNG je povprečni premer zrn 4,7 μm , porazdelitev velikosti zrn je ozka, z največjimi zrnji pri 12 μm .

Pri vzorcu KNN+2KNG je povprečni premer zrn večji in sicer 11,6 μm , tudi porazdelitev velikosti zrn je široka, z največjimi zrnji do 35 μm , vendar je relativno standardno odstopanje podobno kot pri vzorcu KNN+1KNG, okrog 50 %

Pri vzorcu KNN+4KNG je povprečni premer zrn 5,7 μm , porazdelitev velikosti zrn je, podobno kot pri KNN+1KNG, ozka.

V primerjavi z vzorci z enako sestavo, sintranimi pri 1000°C, kjer je bila velikost zrn 3,5 μm za KNN+1KNG oziroma 4,7 μm za KNN+2KNG in KNN+4KNG, sta povprečni velikosti zrn obeh krajnih sestav nekoliko večji, medtem ko vzorec KNN+2KNG izrazito odstopa, saj je zanj značilna približno dvakrat večja povprečna velikost zrn tako od niže sintranega vzorca z enako sestavo, kot od obeh krajnih sestav (Slika 4.4.-12.).



Slika 4.4.-12.: Povprečna velikost zrn v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1000°C in pri 1100°C, 8 ur.

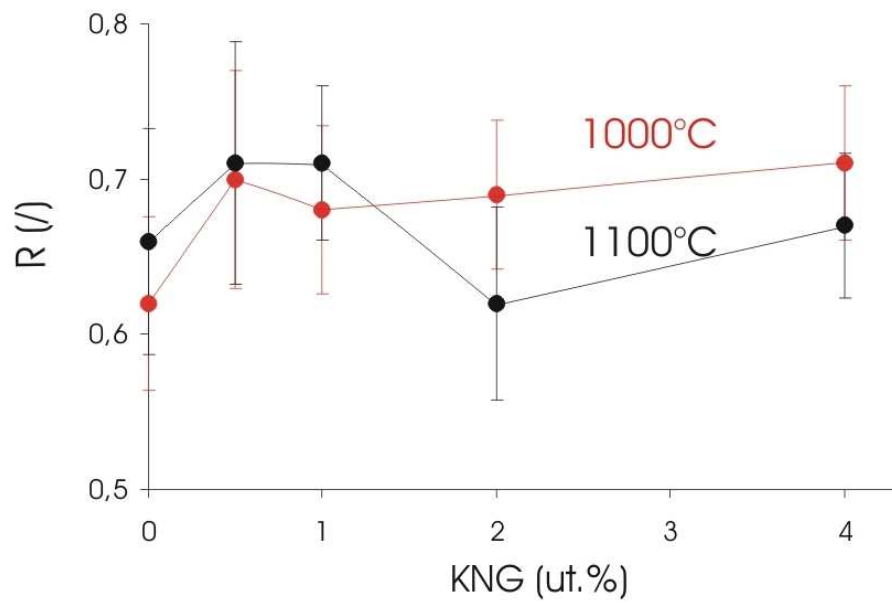
V splošnem velja, da se z naraščanjem vsebnosti taline večja debelina sloja taline med zrn, zato naraščajo tudi difuzijske razdalje in rast zrn se upočasni. (Lu in German, 2001)

Pri študiju sintranja PZT z dodatki donorskega dopanta so ugotovili, da obstaja kritična količina dodatka, ki pospeši rast zrn, nad to vrednostjo se rast zrn upočasni. Hammer in Hoffman (Hammer in Hoffman, 1998) sta sintrala vzorce $\text{Pb}_{1-1,5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ s koncentracijami La^{3+} od 0,1 at.% do 8 at.% v trdnem stanju in ob prebitku 3 mol.% taline PbO . Ugotovila sta, da prisotnost 0,2 at.% La^{3+} pospeši rast zrn, tako v vzorcih, sintranih v prisotnosti taline, kot v vzorcih, sintranih v trdnem stanju. Rast zrn je bila bolj izrazita v vzorcih, sintranih v prisotnosti taline. Ko se je količina donorskega dopanta povečala, se je rast zrn v vseh vzorcih upočasnila.

Podobno dinamiko rasti zrn v odvisnosti od količine taline pri sintranju so opazili tudi v sistemu $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$. Pri temperaturi evtektika 740°C se v sistemu pojavi talina, sam Bi_2O_3 se tali pri 824°C . Kim in sodelavci so ugotovili, da pri temperaturah sintranja od 1000°C do 1200°C velikost zrn v vzorcih raste do dodatka 2,75 ut.% Bi_2O_3 , pri večjih dodatkih pa se velikost zrn zmanjšuje. (Kim et al., 1989) O podobnem vplivu količine Bi_2O_3 na velikost zrn ZnO poročata tudi Senda in Bradt. Ugotovila sta, da že 1 ut.% dodatek Bi_2O_3 pri temperaturi sintranja od 1030°C znatno pospeši rast zrn ZnO . (Senda in Bradt, 1990) Wong in Morris (Wong in Morris., 1980) ter Asokan in sodelavci (Asokan et al., 1987) poročajo o podobnem vplivu Bi_2O_3 na rast zrn ZnO in domnevajo, da se pri kritični vsebnosti Bi_2O_3 spremeni mehanizem rasti zrn v vzorcih. Bernik in sodelavci so ugotovili, da Sb_2O_3 podobno vpliva na rast zrn ZnO kot Bi_2O_3 . (Bernik et al., 2009)

Možno je, da na rast zrn v vzorcih KNN+KNG pri 1100°C vplivata tako količina dodatka KNG in s tem povezana debelina sloja taline med zrn, kot vgrajevanje germanija v perovskitno rešetko KNN, kar se odraža v cepitvi uklonov perovskitne faze (slika 4.4.-8.). Omeniti velja, da sta si vpliva nasprotujoča: prvi v splošnem zavira, drugi pa pospešuje rast zrn.

Podobno kot pri vzorcih, sintranih pri 1000°C , smo tudi pri vzorcih, sintranih pri 1100°C , izračunali parameter zaobljenosti zrn R . Rezultati za 1100°C so zbrani v preglednici 4.4.-6. Opazimo, da je vrednost R samega KNN (0,66) podobna vrednosti za KNN, doseženi pri nižji temperaturi (glej preglednico 4.4.-3.). Vrednosti parametra R vzorcev KNN+KNG so odvisne od deleža KNG: pri 0,5KNG in 1KNG je $R = 0,71$, kar je primerljivo z vrednostima R vzorcev z enako sestavo, sintranih pri nižji temperaturi. Pri vzorcih z večjima deležema KNG je R izrazito manjši, 0,62, kar je manj tako od vrednosti, ki jih imata vzorca z manjšim deležem KNG, sintrana pri isti temperaturi, kot od vrednosti, ki jo dosežeta vzorca z enako sestavo, sintrana pri 1000°C (slika 4.4.-13.). Na osnovi primerjave vrednosti parametra R vzorcev, sintranih pri različnih temperaturah, lahko sklepamo, da dodatek KNG drugače vpliva na sintranje pri 1000°C kot pri 1100°C . Medtem ko pri nižji temperaturi parameter R in s tem torej zaobljenost mej zrn narašča z naraščajočim deležem KNG, je pri višji temperaturi parameter zaobljenosti večji pri vzorcih z deležem KNG do 1 ut.%, pri večjih deležih KNG pa izrazito pade.



Slika 4.4.-13.: Parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1000°C in pri 1100°C, 8 ur.

4.5 Vgrajevanje germanija v matrico KNN

Z Rietveldovo metodo smo na osnovi difraktogramov vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C in 1100°C, določili volumne osnovnih celic. Rezultati so zbrani v preglednicah 4.5.-1. in 4.5.-2. Pri vzorcih KNN+KNG, sintranih pri 1100°C smo, kot je že opisano v poglavju 4.4., opazili cepitev vseh uklonov perovskitne faze, kar smo razložili s soobstojem dveh perovskitnih faz z različnim celičnimi parametri (slika 4.4.-8.). V preglednici 4.5.-2. sta ti dve fazi označeni kot primarni in sekundarni perovskit.

Preglednica: 4.5.-1.: Izračunani celični volumni za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 8 ur.

Vzorec	V (Å ³)
KNN	63,193 (2)
KNN+0,5KNG	63,192 (2)
KNN+1KNG	63,197 (1)
KNN+2KNG	63,160 (2)
KNN+4KNG	63,130 (2)

Preglednica: 4.5.-2.: Izračunani celični volumni za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1100°C, 8 ur.

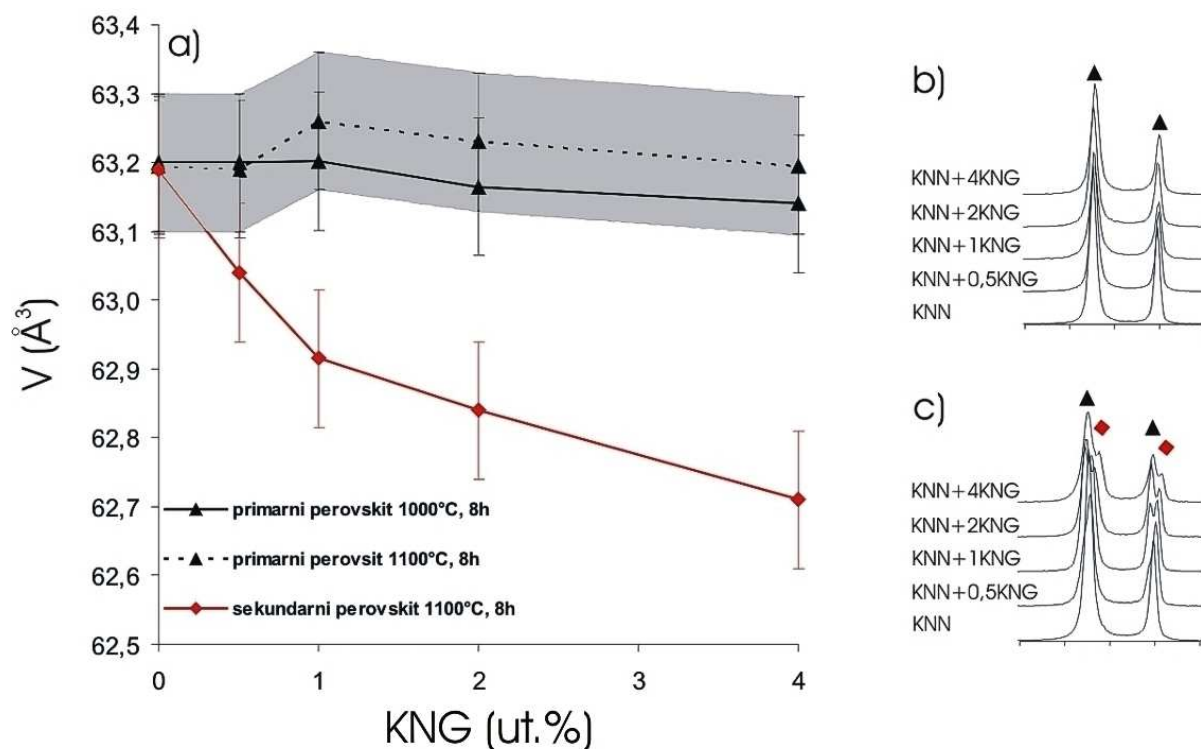
Vzorec	$V_{\text{primarni perovskit}}$ (Å ³)	$V_{\text{sekundarni perovskit}}$ (Å ³)
KNN	63,184 (2)	-
KNN+0,5KNG	63,187 (3)	63,041 (3)
KNN+1KNG	63,254 (2)	62,913 (2)
KNN+2KNG	63,230 (2)	62,839 (2)
KNN+4KNG	63,192 (3)	62,715 (3)

Na sliki 4.5.-1. a podajamo grafični prikaz izračunanih volumnov perovskitnih osnovnih celic vseh vzorcev, na slikah 4.5.-1. b in c pa sta dodana dela difraktogramov vzorcev KNN in KNN+KNG z družino uklonov {200}. Celični volumen KNN, sintranega pri 1000°C, je 63,193 Å³. V vzorcih KNN+0,5KNG in KNN+1KNG, sintranih pri 1000°C, sta celična volumna skoraj enaka kot pri KNN, z nadaljnjim povečevanjem deleža KNG v vzorcih pa opazimo rahlo zmanjšanje, in sicer do 63,130 Å³ za KNN+4KNG.

Podobno se pri vzorcih, sintranih pri 1100°C, celični volumen primarnega perovskita le malo spreminja v odvisnosti od dodatka KNG, in sicer je za KNN 63,184 Å³, pri dodatku 1 ut.% KNG doseže največjo vrednost 63,254 Å³, nakar z nadaljnjim dodatkom KNG rahlo pada do 63,192 Å³ pri 4 ut.% KNG. Ob predpostavki, da je napaka XRD meritve in analize ± 0,1 Å³, so opisane spremembe volumna osnovne celice znotraj omenjene napake.

Vzorci KNN+KNG, sintrani pri 1100°C, poleg primarnega sestojijo tudi iz sekundarnega perovskita, katerega volumen je močno odvisen od količine KNG. Tako je volumen osnovne celice pri KNN+0,5KNG enak 63,041 Å³, z naraščajočim deležem

KNG volumen pada do $62,715 \text{ \AA}^3$ pri KNN+4KNG.

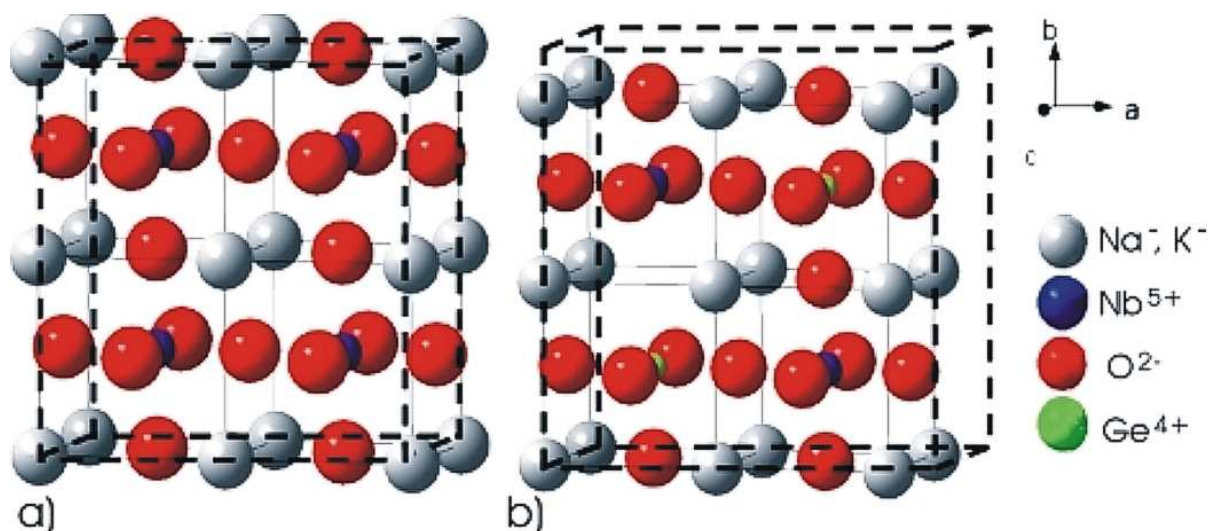


Slika 4.5.-1.: a) Izračunani celični volumni vzorcev, sintranih pri 1000°C in 1100°C , 8 ur, v odvisnosti od vsebnosti KNG. Dodani so XRD difraktogrami za vzorce sintranih pri b) 1000°C , in c) 1100°C . S sivo je poudarjeno območje merske napake v volumnih celice primarnega perovskita vzorcev sintranih pri 1100°C . Primarni perovskit je označen z (\blacktriangle), sekundarni pa z (\blacklozen).

Zmanjševanje celičnega volumna sekundarnega perovskita z naraščanjem količine KNG v vzorcih lahko razložimo z vgrajevanjem Ge^{4+} v perovskitno rešetko KNN. Domnevamo, da se Ge^{4+} v osnovni celici nadomešča z Nb^{5+} , saj sta velikosti Ge^{4+} in Nb^{5+} ionov podobni, ionska radija za koordinacijsko število 6 sta $0,053 \text{ nm}$ in $0,070 \text{ nm}$. Iona alkalij Na^+ in K^+ sta precej večja, kar pomeni, da vgrajevanje Ge^{4+} na mesta alkalij ni verjetno (Preglednica 4.5.-3.). Shemi perovskitne strukture KNN in KNN z vgrajenima Ge^{4+} ionoma sta prikazani na sliki 4.5.-2. Predpostavili smo, da se pri vgrajevanju dveh Ge^{4+} ionov na mesta Nb^{5+} zaradi ohranitve nevtralnosti v perovskitni strukturi tvori ena kisikova vrzel. Volumen celice KNN z vgrajenima Ge^{4+} ionoma je manjši kot volumen celice KNN.

Preglednica 4.5.-3.: Ionski radiji in koordinacijska števila za Na^+ , K^+ , Ge^{4+} in Nb^{5+} .

Kation	Koordinacijsko število (/)	Ionski radij (nm)	Viri
Na^+	12	0,139	Shannon, 1976
K^+	12	0,164	
Ge^{4+}	6	0,053	
Nb^{5+}	6	0,070	

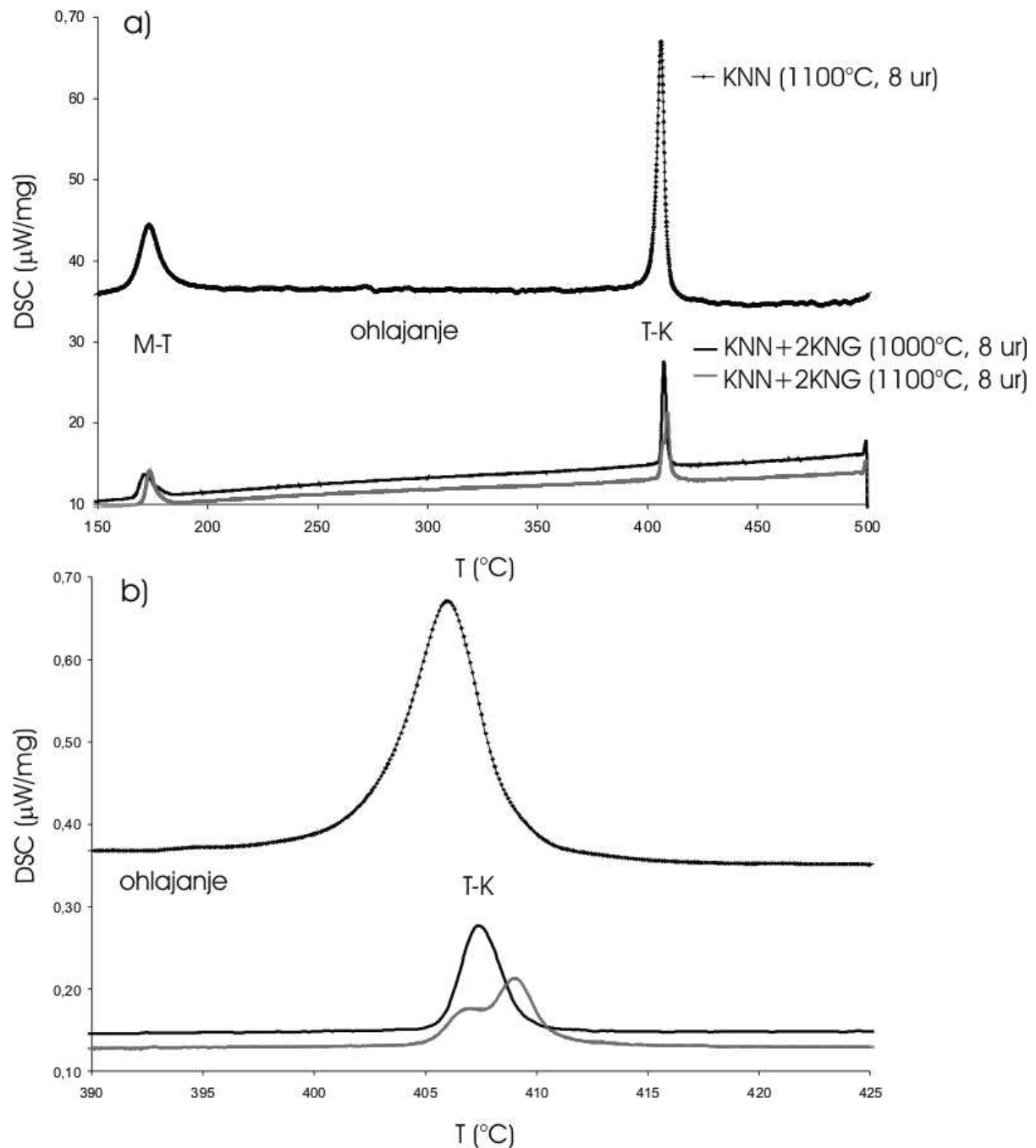


Slika 4.5.-2.: Shema kristalne strukture KNN a) ter predlagana shema kristalne strukture KNN z vgrajenima Ge⁴⁺ ionoma b). Zaradi ohranitve električne nevtralnosti se ob vgrajevanju dveh Ge⁴⁺ ionov na mesta Nb⁵⁺ tvori kisikova vrzel.

Iz izračunanih celičnih volumnov smo izračunali teoretični delež vgrajenega Ge⁴⁺ v celico sekundarnega perovskita. Kot smo lahko sklepali že iz sistematičnega zmanjševanja celičnih volumnov, se delež germanija v sekundarnem perovskitu zvišuje z večanjem količine dodatka KNG od 1,32 at.% za KNN+0,5KNG do 1,77 at.% za vzorec KNN+4KNG.

Zanimalo nas je, če prisotnost sekundarnega perovskita v vzorcih KNN+KNG vpliva na temperature faznih prehodov, zato smo primerjali entalpijske spremembe pri segrevanju do 500°C in ohlajanju vzorcev KNN+2KNG, sintranih pri 1000°C in 1100°C z diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC). Na sliki 4.5.-3. so prikazane krivulje ohlajanja omenjenih vzorcev in KNN, ki smo ga dodali kot referenco. Slednji ima eksotermni odklon z vrhom pri približno 406°C, ki predstavlja fazni prehod iz kubične v tetragonalno fazo, iz tetragonalne v monoklinsko pa pri 172°C. Rezultati se ujemajo z literaturo. (Tellier et al., 2009)

Vzorec KNN+2KNG, sintran pri 1000°C ima fazni prehod iz kubične v tetragonalno pri 407°C in prehod iz tetragonalne v monoklinsko fazo pri 170°C. Pri vzorcu KNN+2KNG, sintranem pri 1100°C, opazimo, da je eksotermni odklon pri približno 400°C sestavljen iz dveh vrhov pri 406°C in 408°C, medtem ko pri eksotermnem odklonu pri 173°C cepitve ne opazimo. Sklepamo, da vrhova pri 406°C in 408°C ustrezata faznima prehodoma primarnega in sekundarnega perovskita (glej sliko 4.4.-8.) iz kubične v tetragonalno fazo. V našem predhodnem delu smo ugotovili, da dopiranje KNN z zemljoalkalijskimi dopanti različno vpliva na Curiejevo temperaturo: dodatek 0,5 at.% Mg je ne spremeni, medtem ko dodatek 0,5 at.% Ca ali Sr povzroči znižanje za 7 do 8°C. (Malič et al., 2005) Dodatek 1 mol.% SnO₂ ali 1 mol.% Sc₂O₃ zniža temperaturo prehoda iz kubične v tetragonalno fazo za 13°C oziroma 19°C. (Zuo et al., 2006)

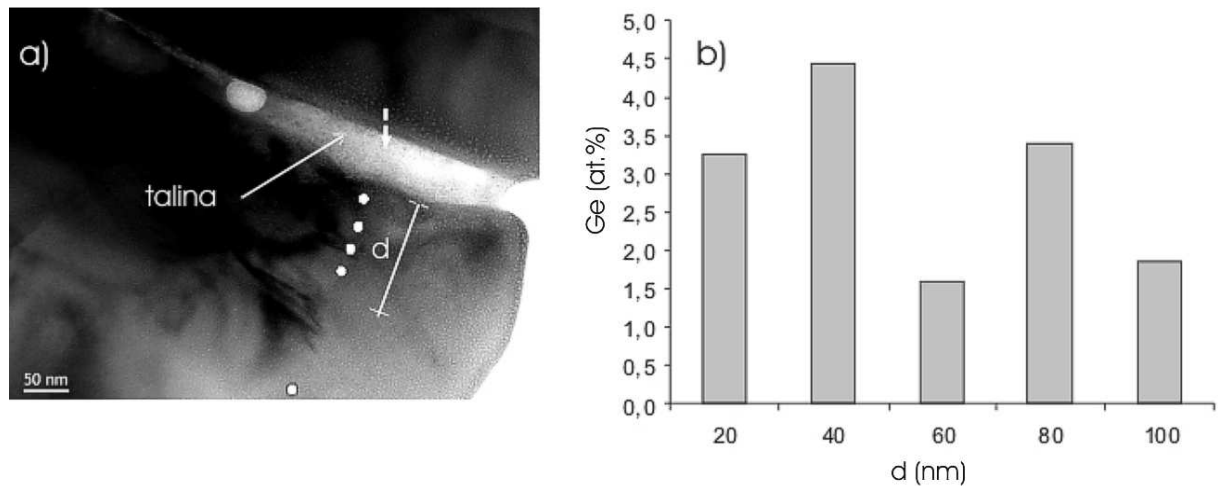


Slika 4.5.-3.: DSC krivulje, posnete pri ohlajanju vzorca KNN sintranega pri 1100°C in vzorcev KNN+2KNG sintranih pri 1000°C in 1100°C. a) območje od 150°C do 500°C in b) območje od 390°C do 425°C. *T-K*: fazni prehod iz kubične v tetragonalno fazo, *M-T*: fazni prehod iz tetragonalne v monoklinsko fazo.

Da bi potrdili prisotnost dveh perovskitnih faz z različno kemijsko sestavo v vzorcih KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, ter da bi ugotovili, kako sta ti dve fazi porazdeljeni v mikrostrukturi, smo s TEM-EDXS analizo podrobneje analizirali vzorec z največjim deležem KNG, to je KNN+4KNG.

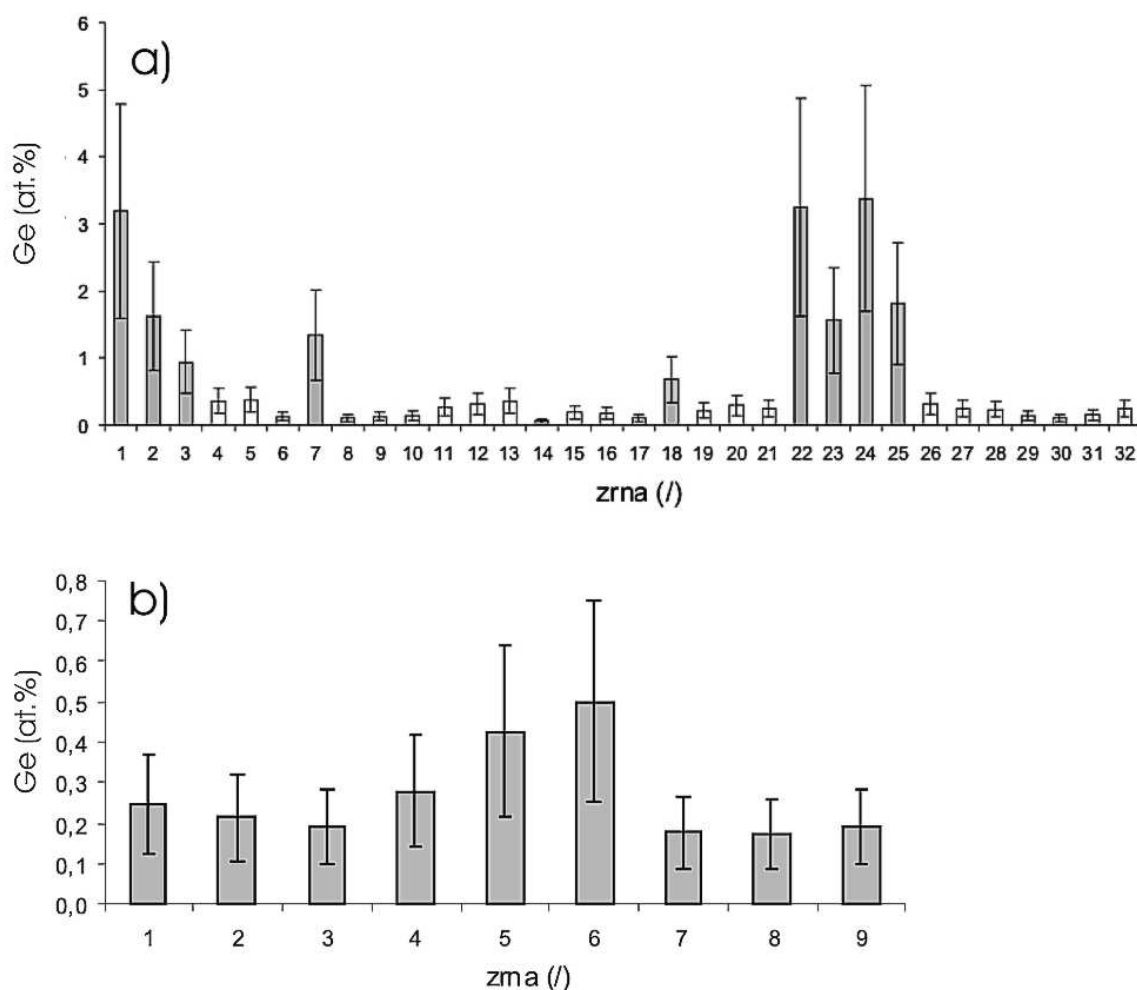
Najprej smo želeli preveriti kemijsko homogenost znotraj posameznih zrn, zato smo s TEM-EDXS določili vsebnost germanija v enem zrnju. Možno je, da se pri dopiranju lahko pojavi gradient koncentracije dopanta od površine v notranjost zrn, t.i. »core shell« struktura. (Roessel et al., 2004; Malič et al., 2008b)

Kot je prikazano na sliki 4.5.-4. a smo s točkovno EDXS analizo pričeli na robu zrna ob talini in nadaljevali v ≈ 20 nm razmikih proti notranjosti zrna. Ugotovili smo, da se vsebnost germanija v zrnju spreminja med 1,5 at.% in 4,5 at.% (Slika 4.5.-4. b), z oddaljevanjem analiziranega mesta od meje zrna večje spremembe v koncentraciji germanija nismo opazili. Rezultat torej pomeni, da se germanij ne koncentrira v mejnem področju zrna, torej da ne gre za »core shell« strukturo, kar je drugače kot v našem predhodnem delu, kjer smo sintrali KNN z dodatkom delcev ZrO_2 . Ugotovili smo, da del Zr^{4+} ionov vgrajuje v perovskitno rešetko, pri čemer smo s TEM-EDXS analizo potrdili povečano koncentracijo Zr v mejnem področju zrna v primerjavi z notranjostjo zrna KNN. (Malič et al., 2008b)



Slika 4.5.-4.: a) TEM posnetek zrna vzorca KNN+4KNG sintranega pri 1100°C, 8 ur. S točkami so označena s TEM-EDXS analizirana področja. b) Vsebnosti germanija v odvisnosti od razdalje med analiznim področjem v zrnju in slojem tekoče faze na meji med zrnji.

V nadaljevanju smo s TEM-EDXS analizirali različna zrna vzorca KNN+4KNG (Slika 4.5.-5. a). Za primerjavo smo s TEM-EDXS analizirali tudi vzorec KNN+4KNG, ki smo ga sintrali pri 1000°C, 8 ur (Slika 4.5.-5. b).



Slika 4.5.-5.: a) Vsebnost germanija v posameznih zrnih vzorca KNN+4KNG, sintranega pri 1100°C in b) pri 1000°C.

Na sliki 4.5.-5. a) so prikazane vsebnosti germanija, izražene v at.%, v 32 zrnih po sintranju pri 1100°C. Delež germanija je v $\approx 70\%$ zrn manjši od 0,5 at.%, medtem ko je v ostalih zrnih delež germanija večji in doseže $\approx 3,5$ at.%. V vzorcu, sintranem pri 1000°C je bila koncentracija germanija v vseh analiziranih zrnih med 0,18 at.% in 0,50 at.% (Slika 4.5.-5. b).

EDXS rezultati kažejo, da je vzorec KNN+4KNG, sintran pri 1100°C, sestavljen iz dveh tipov zrn, ki se razlikujejo glede na vsebnost germanija. Zrna z večjo koncentracijo germanija bi lahko povezali z nastankom sekundarnega perovskita, ki smo ga opazili z XRD analizo.

S TEM-EDXS analizo nismo mogli ugotoviti, kakšna je mikrostrukturalna razlika med zrnji z različno koncentracijo germanija, ker je analiza omejena na področja, ki so prepustna za elektronski snop. Vsebnost germanija v posameznih zrnih KNN+4KNG smo poskušali določiti s SEM-EDXS, vendar je, kot smo opisali v poglavju 4.4, spodnja meja detekcije germanija približno 6,5 ut.%, zato nam tudi ta analiza ni dala nedvoumnega rezultata.

Možno razlaga za različno vsebnost germanija v posameznih zrnih KNN+4KNG temelji na premisleku o trdni topnosti tujih ionov v zrnih z različno velikostjo, ki jo opisuje Gibbs-Thompsonova zveza.^(Cao str. 29, 2004) Topnost zvrsti je odvisna od ukrivljenosti površine po zvezah 4.5.-1. in 4.5.-2.:

$$\ln\left(\frac{S_c}{S_\infty}\right) = \gamma V_0 \frac{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}{kT} \quad (4.5.-1.)$$

oziroma, ob pogoju $R_1 = R_2$:

$$\ln\left(\frac{S_c}{S_\infty}\right) = \frac{2\gamma V_0}{RkT} \quad (4.5.-2.)$$

Kjer so:

S_c - topnost na ukrivljeni trdni površini (koncentracija, npr. ppm),

S_∞ - topnost na ravni trdni površini (koncentracija, npr. ppm),

γ - površinska napetost (N/m),

V_0 - molski volumen (m^3/mol),

R_i - radij ukrivljenosti (m).

Topnost zvrsti na bolj ukrivljeni konveksni površini je večja kot na ravni površini, oziroma, povedano drugače, topnost zvrsti v manjših delcih ali zrnih bo večja kot v večjih zrnih. Opisano odvisnost topnosti od velikosti zrn so v študiji ZnO, dopiranega z Mn^{2+} z rentgensko fazno analizo in TEM potrdili Straumal in sodelavci. ^(Straumal et al., 2009) Ugotovili so namreč, da je topnost mangana v ZnO močno odvisna od velikosti matričnih zrn. Pri 550°C je topnost Mn v 1000 nm velikih zrnih ZnO približno 10 at.%, v 20 nanometrskih zrnih pa okoli 40 at.%.

Predlagamo torej, da je v našem primeru različna topnost germanija v zrnih KNN odvisna od njihove velikosti: v manjših zrnih bo večja in obratno. Pričakovali smo, da bomo v posameznih zrnih matrice opazili gradient koncentracije germanija od roba zrna proti notranjosti, vendar tega nismo našli. Možna razlaga za enakomerno porazdelitev germanija v matričnih zrnih je velika hitrost difuzije v perovskitni rešetki.

4.6 Obnavna sintranja KNN+2KNG pri 1000°C po teoriji polnjenja por

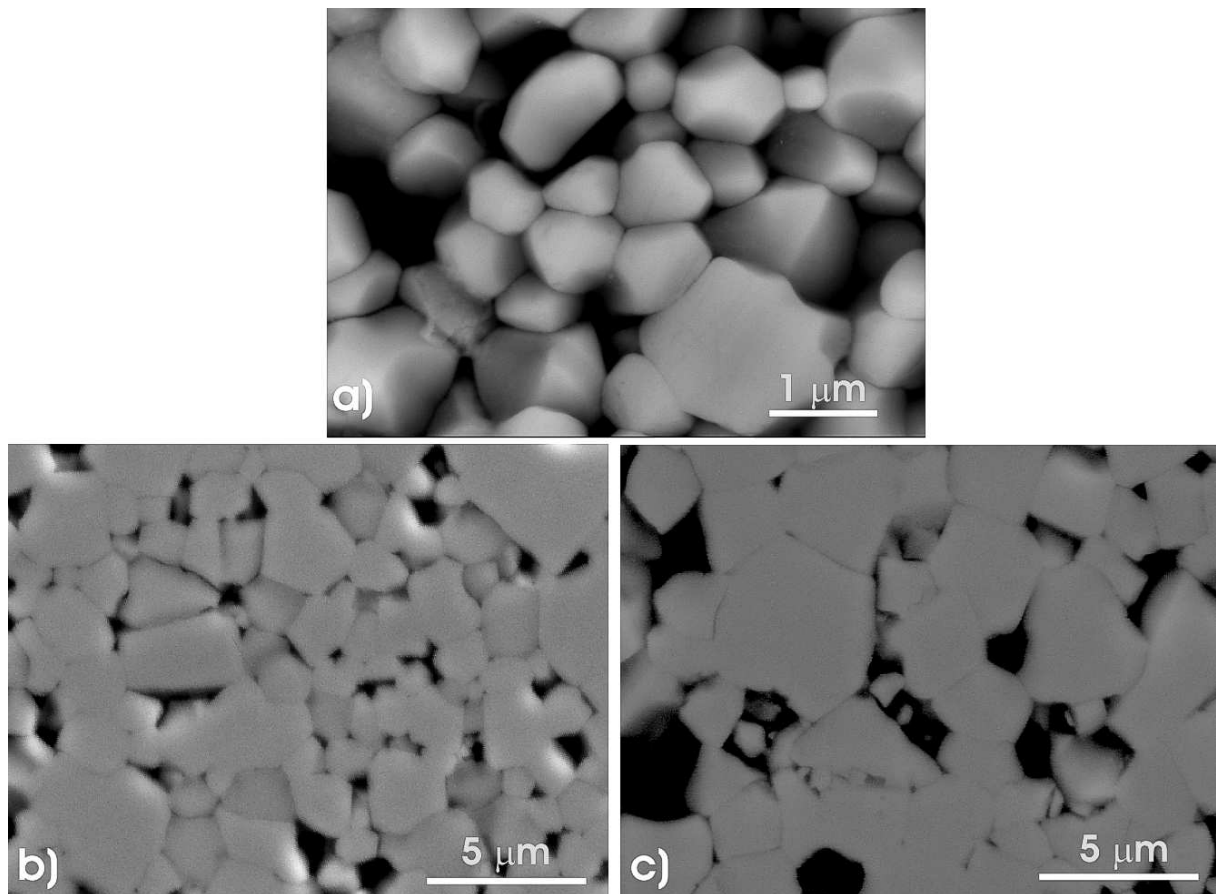
V predhodnih poglavjih smo predstavili rezultate sintranja KNN v prisotnosti taline KNG. Ugotovili smo, da dodatek KNG pri sintranju pri 1000 °C učinkovito pospeši zgoščevanje in vzorci KNN z dodatki KNG od 0,5 ut.% do 4 ut.% so dosegli gostote od 93,7 %TD do 95,9 %TD, medtem ko je sam KNN dosegel le 90,0 %TD. Dodatek KNG je vplival na razvoj mikrostrukture, vzorci z najmanj 1 % KNG so imeli enakomerne mikrostrukture z nekaj mikronskimi zrnji, le KNN z najmanjšim dodatkom KNG je imel bimodalno mikrostrukturo, kar smo pripisali premajhni količini taline in posledično neenakomerni razporeditvi med sintranjem. Ugotovili smo, da je med sintranjem KNN v prisotnosti KNG pri 1100°C prišlo do izrazite trdne topnosti germanija v perovskitni rešetki, zaradi česar se je delež taline med zrnji zmanjšal, gostote vzorcev KNN+KNG pa so bile zelo podobne gostoti KNN, okrog 93 %TD ali celo manj.

Sintranje KNN z dodatkom KNG pri 1000°C lahko opišemo kot sintranje trdne matrice v prisotnosti taline, kjer je teoretično možno doseči popolno zgoščitev. ^(Lee in Kang, 1998) Zato smo se odločili, da bomo eksperimentalne rezultate sintranja primerjali z modelom. Odločili smo se za KNN z dodatkom 2 ut.% KNG, saj smo na osnovi mikrostrukturne analize (slika 4.4.-13.) zaključili, da je količina taline dovolj velika, da se v

nanometrskem sloju enakomerno porazdeli med zrna matrične faze (glej sliko 4.2.-7.) . Hitrost zgoščevanja KNN+2KNG smo obravnavali po teoriji polnjenja por, ^(Lee in Kang, 1998) ki je opisana v poglavju 1.4.3.2. Teorija je po navedbah avtorjev primerna za obravnavanje zgoščevanja delcev različnih oblik, kar je prednost v primerjavi s klasično teorijo sintranja, ^(Kingery, 1959) ki obravnava le zgoščevanje okroglih delcev. Teorija obravnava sintranje oblikovanca pri izotermnih pogojih, torej, ko je talina v mikrostrukturi že prisotna.

Pri izračunu smo zaradi lažje primerjave velikosti por in zrn predpostavili, da so tako pore kot zrna okrogle oblike. S pomočjo analize mikrostruktur smo spremljali gostoto, porazdelitve velikosti por in zrn ter njihove povprečne velikosti v vzorcih po segrevanju pri 1000°C, 0 ur, 2 uri in 8 ur. Segrevanje pri 1000°C, 0 ur, v nadaljevanju imenujemo začetni pogoj sintranja.

Mikrostrukture vzorcev KNN+2KNG so prikazane na sliki 4.6.-1. Velikost zrn, izražena kot povprečni premer vzorcev, je po sintranju pri 1000°C, 0 h, ($\bar{d}_z = 0,74 \mu\text{m}$), po 2 urah je 2,18 μm in po 8 urah sintranja 4,71 μm . Relativne gostote vzorcev z naraščajočim časom segrevanja od 0 do 8 ur naraščajo od 86 % do 95 %. Gostote in velikosti zrn vzorcev KNN+2KNG so zbrane v preglednici 4.6.-1.



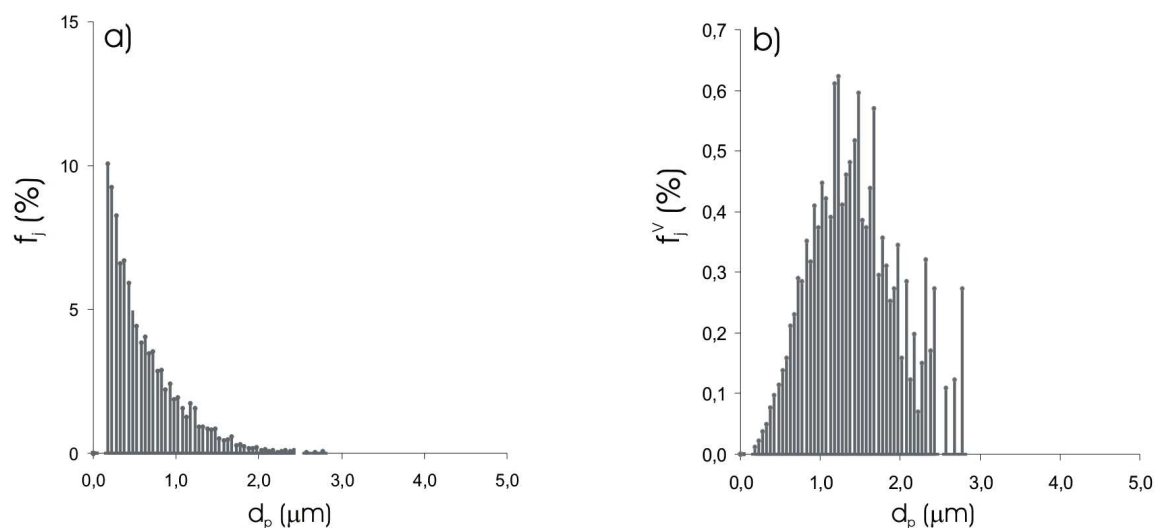
Slika 4.6.-1.: Mikrostruktura vzorcev KNN+2KNG, sintranih pri 1000°C: a) 0 ur, b) 2 uri in c) 8 ur.

Porazdelitev poroznosti v vzorcu KNN+KNG po sintranju pri začetnih pogojih, to je po sintranju pri 1000°C, 0 ur, smo v nadaljevanju uporabili kot vhodni podatek za modeliranje. Poroznost smo prikazali kot številsko porazdelitev por in kot porazdelitev por po volumnu (slika 4.6.-2.). Premer najmanjših por je 0,20 μm in premer največjih por 2,80 μm . Povprečni premer por \bar{d}_p je 0,61 μm (Zveza 3.2.-13.), medtem ko je povprečni

premer por, določen iz porazdelitve po volumnu, $\overline{d_p^V}$ enak 1,44 μm (Zveza 3.2.-16.). Kot je razvidno iz primerjave obeh porazdelitev poroznosti, je skoraj dvakratna razlika med številka posledica velikega deleža majhnih por. Majhne in velika pore so »enakovredne« v številski porazdelitvi, nasprotno pa izrazito manj pripevajo v porazdelitvi por po volumnu, zato je ($\overline{d_p} < \overline{d_p^V}$).

Preglednica 4.6.-1.: Gostota ρ in povprečni premeri zrn $\overline{d_z}$ vzorcev KNN+2KNG.

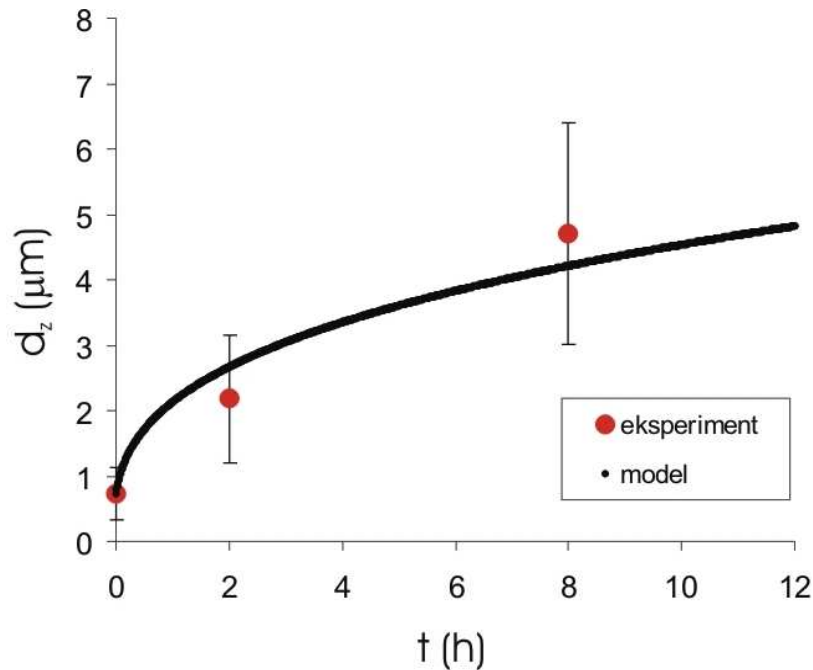
Pogoji sintranja vzorca KNN+2KNG	ρ (%TD)	$\overline{d_z} \pm \text{st. odst. } (\mu\text{m})$
1000°C, 0 ur	86,0	0,74 \pm 0,38
1000°C, 2 uri	93,9	2,18 \pm 0,94
1000°C, 8 ur	95,0	4,71 \pm 1,69



Slika 4.6.-2.: Porazdelitvi velikosti por vzorca KNN+2KNG po segrevanju pri 1000°C, 0 h, a) po številu in b) po volumnu por.

Na osnovi literature ^(Lee in Kang, 1998) smo predpostavili difuzijsko kontrolirano rast zrn z eksponentom rasti $n = 3$, opisano z zvezo 1.4.-14. Iz eksperimentalno določenih velikosti zrn po sintranju pri 1000°C, zbranih v preglednici 4.6.-1., smo s prilagajanjem po metodi najmanjših kvadratov določili konstanto rasti zrn $K = 2,58 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$.

Na sliki 4.6.-3. je prikazana prilagajana krivulja rasti zrn. Dodali smo še dejanske povprečne vrednosti velikosti zrn po 0, 2 in 8 urah sintranja. Opazimo, da se točki ne ujemata s predpostavljeno kinetiko rasti zrn. Dejanska velikost zrn je po 2 urah sintranja manjša, po 8-ih urah sintranja pa večja, kot predvideva difuzijsko kontrolirana rast zrn.

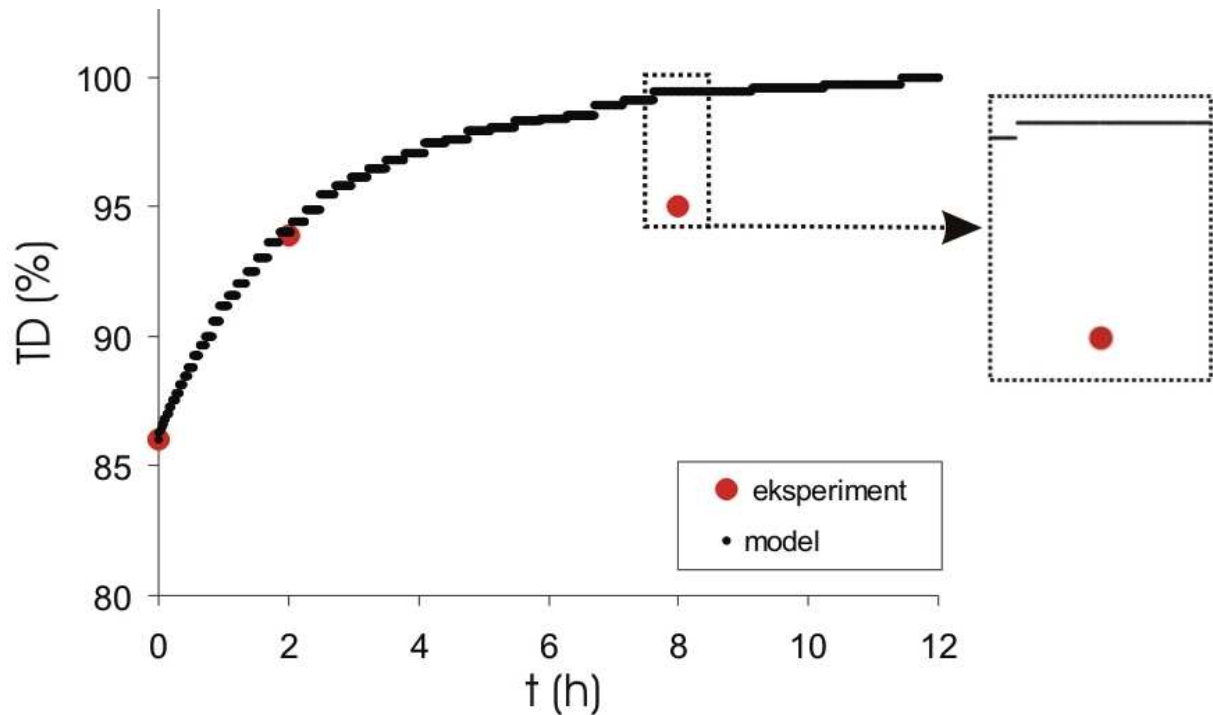


Slika 4.6.-3.: Rast zrn vzorca KNN+2KNG po sintranju pri 1000°C. Povprečne eksperimentalno določene vrednosti velikosti zrn smo določili po 0, 2 in 8 urah sintranja. Poleg navedenih vrednosti so prikazana tudi standardna odstopanja. Prilagajana krivulja opisuje rast zrn v skladu z zvezo $d^3 = k t$.

Pri izračunu smo zanemarili morebitno prisotnost slabo difuzivnih plinov v porah. Privzeli smo, da se (prazna) pora zapolni, ko se premer meniskusa taline izenači s premerom pore ($\rho_m = d_p$).

Ob upoštevanju opisanih predpostavk in začetnih podatkov, to je relativne gostote vzorca pri času 0, to je 86 %TD, začetne porazdelitve velikosti por (glej sliko 4.6.-2.), prilagajane konstante rasti zrn $K = (\overline{d_z^3} - (0,74 * 10^{-6} m)^3) / t$ in volumskega deleža taline (2,25 vol.%) smo z zvezami 3.2.-12. do 3.2.-19. izračunali, kako se gostota vzorca KNN+2KNG spreminja s časom segrevanja pri 1000°C po teoriji polnjenja por. Rezultat je prikazan na sliki 4.6.-4. Opazimo, da zgoščevanje poteka v stopnjah, kar je v skladu s teorijo polnjenja por.^(Lee in Kang 1998) Stopenjsko povečevanje gostote, ki je posledica polnjenja por različnih velikostnih razredov, je še posebej razvidno na vstavljeni sliki, ki prikazuje ozek časovni interval, ko se relativna gostota približuje 100 % in je zaradi počasnejše rasti zrn polnjenje por upočasnjeno. Po modelu gostota v začetni stopnji izotermnega sintranja hitro narašča in doseže po 2 urah 94 %TD. Nadaljnje zgoščevanje je počasnejše, kar je posledica počasnejše rasti zrn, kot je prikazano na sliki 4.6.-3. in torej počasnejšega polnjenja večjih por. Po modelu bi moral vzorec po 8 urah sintranja doseči 99,4 %TD in po 11,44 urah 100 %TD.

V diagramu sta poleg relativne gostote vzorca pri začetnih pogojih sintranja, vrisani tudi relativni gostoti vzorcev, sintranih 2 uri in 8 ur. Gostota vzorca po 2 urah sintranja, to je 94,0 %TD, se dobro ujema z modelom. Po 8 urah sintranja je gostota vzorca 95,0 %TD, kar je precej manj od vrednosti, ki jo predpostavlja model. To pomeni, da je v časovnem intervalu od dveh do osmih ur prišlo do izrazite upočasnitve zgoščevanja.

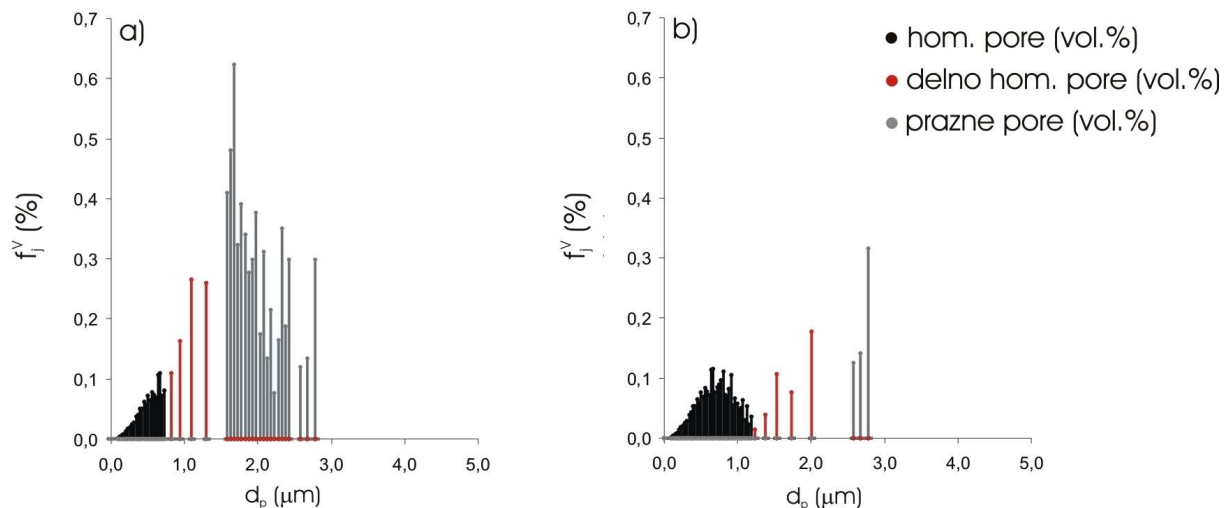


Slika 4.6.-4: Relativna gostota vzorca KNN+2KNG v odvisnosti od časa segrevanja pri 1000°C: primerjava modela in eksperimentalnih podatkov. Vstavljena slika prikazuje povečevanje gostote v ozkem časovnem intervalu med 7,5 in 8 ur.

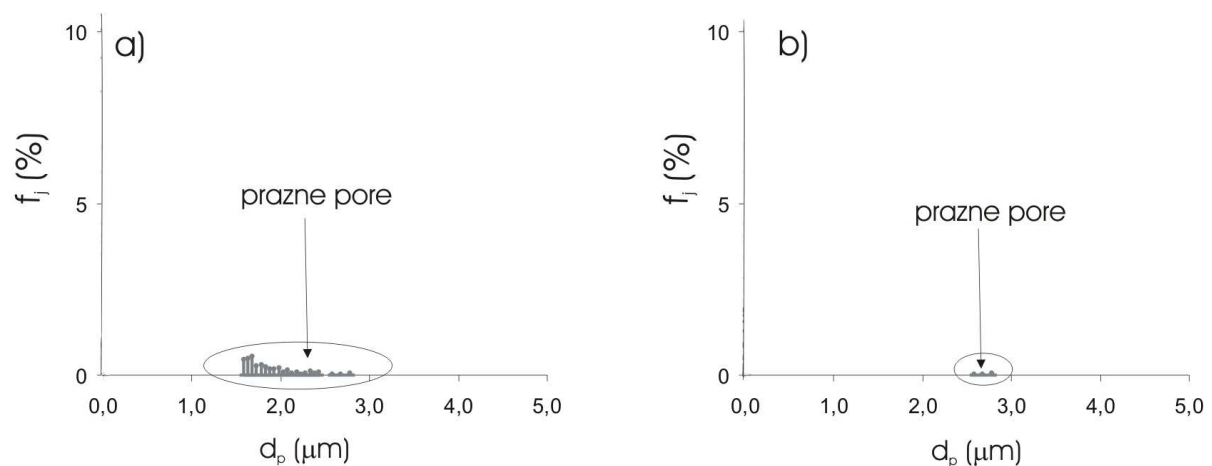
Na sliki 4.6.-5. so prikazane volumske porazdelitve por pri sintranju. Vidimo, da so po dveh urah sintranja premeri homogeniziranih por v intervalu od 0,2 μm do 0,72 μm , delno homogeniziranih por v intervalu od 0,82 μm do 1,30 μm , medtem ko je premer praznih por od 1,58 do 2,78 μm .

Po osmih urah sintranja je premer homogeniziranih por v intervalu od 0,2 μm do 1,18 μm , premer delno homogeniziranih med 1,23 μm in 2,00 μm , premer praznih por pa med 2,58 μm in 2,78 μm .

Razvidno je, da se z naraščajočim časom sintranja populaciji homogeniziranih in delno homogeniziranih por povečujeta in širita, medtem ko se delež praznih por manjša. Poleg tega se povprečna velikost preostalih praznih por s časom povečuje, obenem pa se porazdelitev velikosti oži. Na sliki 4.6.-6. sta posebej prikazani številski porazdelitvi praznih por po dveh in osmih urah sintranja. Iz primerjave porazdelitev je razvidno, da se z daljšim časom sintranja delež por manjša in njihova povprečna velikost raste.



Slika 4.6.-5.: Modelirana porazdelitev velikosti por po volumnu v vzorcu KNN+2KNG po a) 2 urah in b) 8 urah sintranja pri 1000°C po skupinah: homogenizirane, delno homogenizirane in prazne pore.



Slika 4.6.-6.: Modelirana številna porazdelitev velikosti praznih por v vzorcu KNN+2KNG po a) 2 urah in b) 8 urah sintranja pri 1000°C.

Da bi pojasnili odstopanje med modelom in dejanskim potekom zgoščevanja smo izmerili poroznost in porazdelitve velikosti por po volumnu v sintranih vzorcih. Na sliki 4.6.-7. so prikazane porazdelitve velikosti por po volumnu vzorca KNN+2KNG v intervalu od 0,2 μm do 20 μm po dveh in osmih urah sintranja. Za primerjavo smo dodali tudi porazdelitev velikosti por vzorca, segretega do 1000°C, 0 ur, kjer je povprečni premer por po volumnu 1,44 μm . (glej tudi sliko 4.6.-2.). Po dveh urah sintranja je povprečni premer por po volumnu 3,44 μm , premer najmanjših por je približno 0,9 μm , premer največje pore je 7 μm . Po osmih urah sintranja je povprečni premer por po volumnu 4,47 μm , premer najmanjših por je okrog 0,9 μm medtem, ko je premer največje pore 10,2 μm .

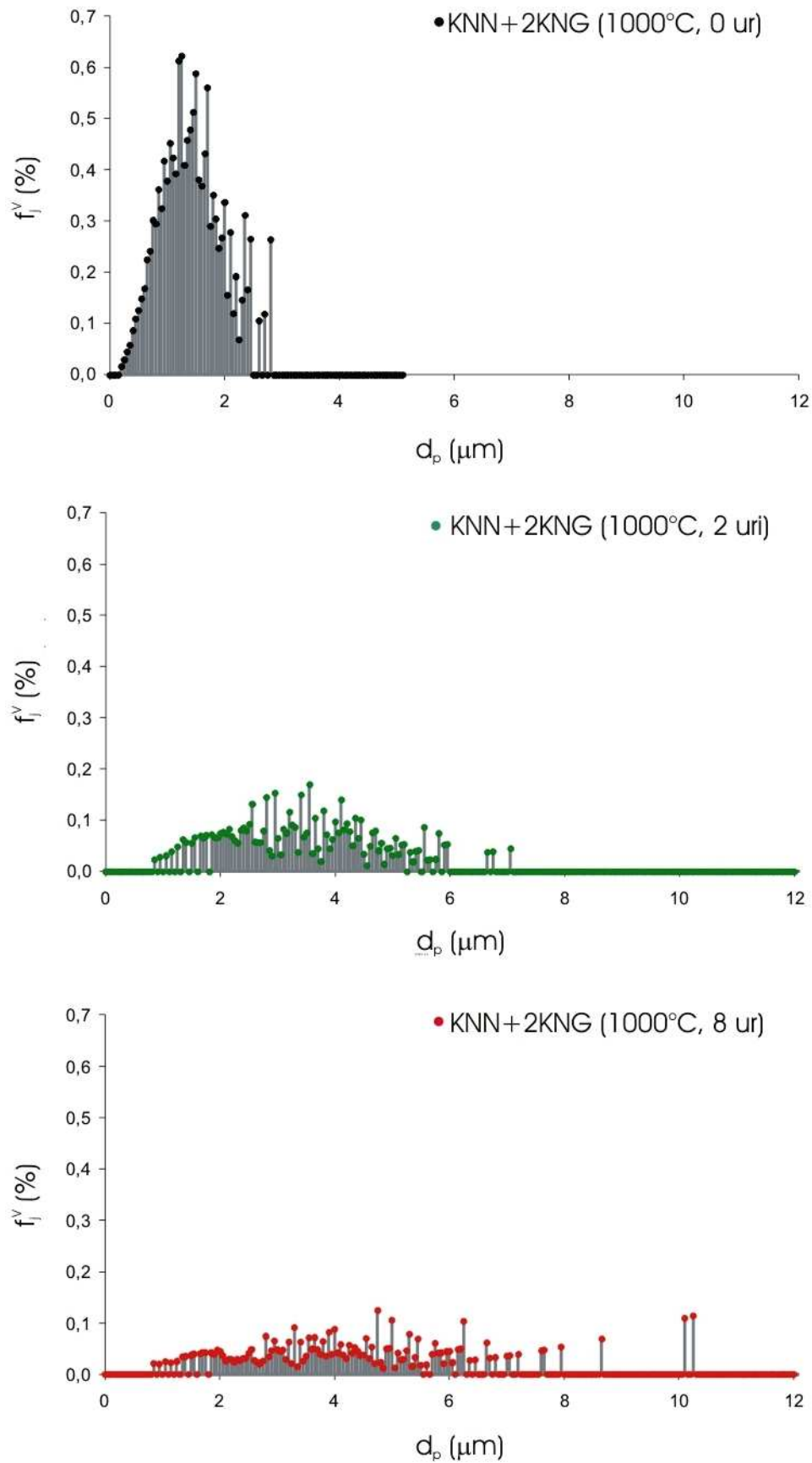
Opazimo, da se z naraščajočim časom sintranja delež majhnih por zmanjšuje, oziroma, da se velikost najmanjših por pomika k večjim vrednostim, kar se ujema s teorijo. Nadalje opazimo, da z naraščajočim časom sintranja pride do rasti ali koalescenco por, česar teorija polnjenja por ne obravnava. Rast por je izrazita že po dveh urah sintranja, saj se velikost največjih por glede na začetno stanje ($t = 0$ ur) poveča od 2,8 μm do 7 μm , in po

osmih urah do 10 μm , pri čemer je volumski delež poroznosti skoraj enak. Relativni gostoti vzorcev, sintranih 2 in 8 ur sta namreč 93,9 % in 95,0 % (glej preglednico 4.4.2.)

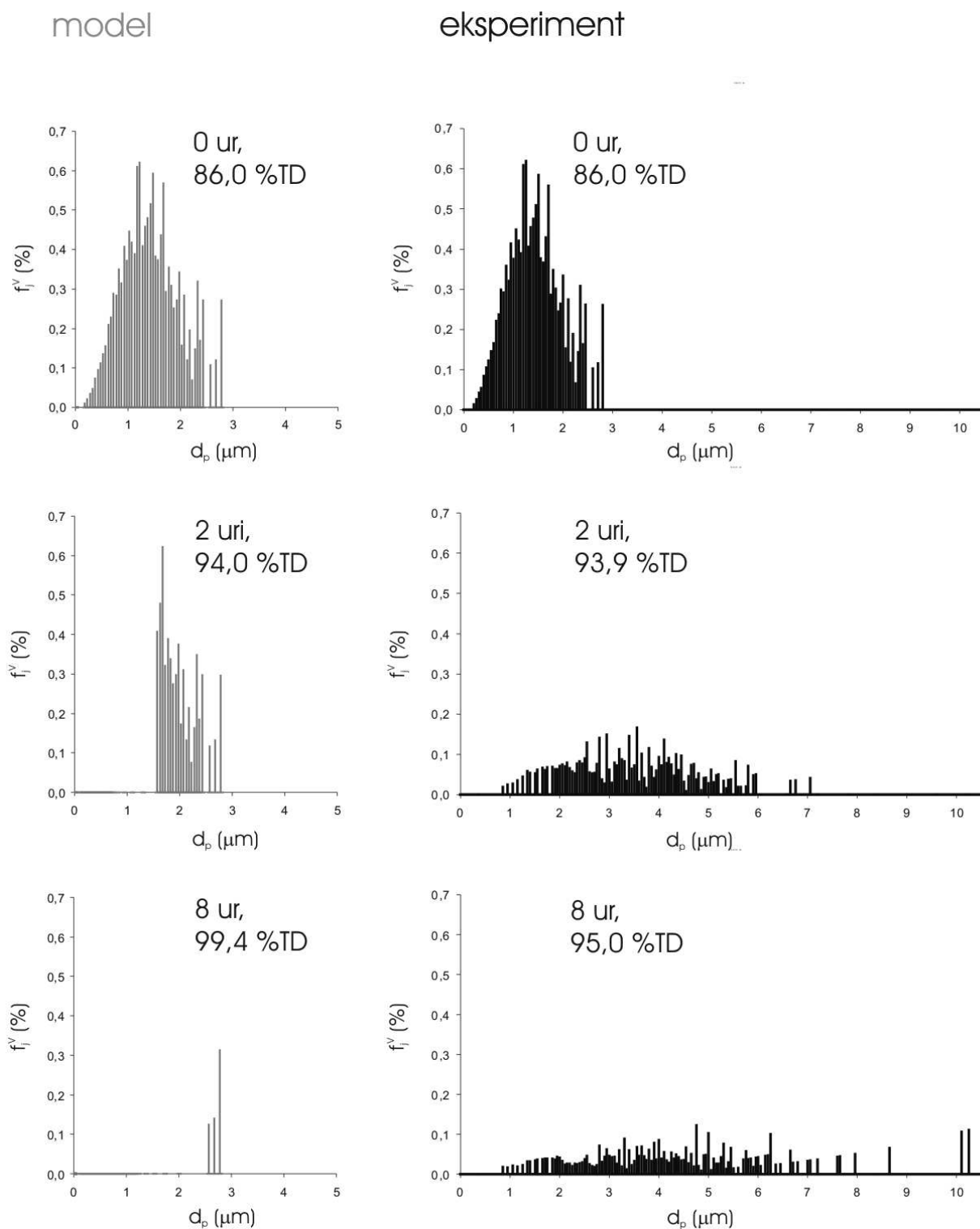
Koalescenco por med sintranjem v prisotnosti taline pojasnjujejo z dvema mehanizmoma. Prvi je Ostwaldova pogrobitvev por, pri katerem zaradi rasti zrn talina lažje prodira med zni in omogoči združevanje manjših por v velike stabilne pore, ki vsebujejo slabo difuziven plin. Spodnja meja zgoščevanja je meja odprte poroznosti, to je okrog 92 %TD. ^(Oh et al. 1988) Do koalescence por lahko pride tudi zato, ker je v porah plin, ki se sprosti ob termičnem razpadu vzorca, na primer odparevanju. ^(Greskovitch, 1981) Meja zgoščevanja omenjenega mehanizma je lahko tudi pri relativnih gostotah, ki so manjše od meje odprte poroznosti. ^(Greskovitch, 1981) Koalescenco por je sicer možno upočasniti z dodatki za zaviranje rasti zrn, ^(Oh et al. 1988) vendar bi s tem upočasnili tudi zgoščevanje, saj je po teoriji polnjenja por rast zrn ključni dejavnik zgoščevanja.

Omeniti velja, da teorija polnjenja por upošteva tudi vpliv prisotnosti slabo difuzivnega plina v porah na zgoščevanje, vendar je po Kangu in Yoonu ^(Kang in Yoon, 1989) ta vpliv zanemarljiv.

Na osnovi primerjave eksperimentalnih rezultatov z modelom zgoščevanja po teoriji polnjenja por lahko zaključimo, da zgoščevanja KNN z dodatkom KNG ne moremo dobro opisati z modelom. Po modelu doseže KNN+2KNG 99,4 %TD, medtem ko je dejanska gostota vzorca 95 %TD. Analiza porazdelitve deleža in velikosti por po različnih časih sintranja je pokazala, da pride že po dveh urah sintranja do izrazite rasti por do približno 7 μm in po osmih urah do približno 10 μm , zaradi česar se nadaljnje zgoščevanje upočasni, medtem ko po model ne upošteva rasti por. Slika 4.6.-8. prikazuje razliko med porazdelitvami por po volumnu pri različnih časih sintranja v dejanskih vzorcih in v modelu.



Slika 4.6.-7.: Dejanska porazdelitev velikosti praznih por po volumnu v vzorcih KNN+2KNG, sintranih 0 ur, 2 uri in 8 ur pri 1000°C.



Slika 4.6.-8.: Porazdelitve velikosti praznih por po volumnu v vzorcih KNN+2KNG, sintranih 0 ur, 2 uri in 8 ur pri 1000°C. Levo: model, desno: eksperimentalni rezultati.

4.7 Dielektrične in piezoelektrične lastnosti KNN+KNG

Merili smo dielektrične in piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih 8 ur pri 1000°C in pri 1100°C, pri sobni temperaturi. Pri obravnavi sintranja po teoriji polnjenja por (poglavje 4.6) smo ugotovili, da je vzorec KNN+2KNG že po dveh urah sintranja pri 1000°C dosegel visoko relativno gostoto, zato smo se odločili, da bomo pripravili vzorce KNN+KNG in izmerili njihove dielektrične in piezoelektrične lastnosti.

Rezultati meritev dielektričnih in piezoelektričnih lastnosti vzorcev, sintranih pri 1000°C, 2 uri, so zbrani v preglednici 4.7.-1. Keramika KNN, sintrana pri 1000 °C, 2 uri, je imela nizko gostoto (87 %TD). Pri dielektričnih meritvah je izkazala izjemno velike izgube predvsem pri nizkih frekvencah, poleg tega vzorcev nismo mogli polarizirati, ker je prišlo do prebijanja. Sklepamo, da je prišlo do močne adsorpcije zračne vlage na površino, saj so se dielektrične izgube znižale po segrevanju vzorcev pri 200°C.

Gostote vzorcev KNN+KNG so bile med 94 in 96 %TD. Vrednosti dielektričnosti za sestave z deleži KNG od 0,5 % do 2 % so podobne, od 473 do 484. Dielektričnost $\varepsilon/\varepsilon_0$ vzorca KNN+4KNG je 516. Dielektrične izgube vzorcev $\tan\delta$ KNN+KNG so od 0,03 do 0,04. Piezoelektrični konstanti d_{33} KNN z dodatkom 0,5 ut.% in 1 ut.% KNG sta 120 pC/N. Z večjimi dodatki KNG se d_{33} vzorcev rahlo zmanjša, do 110 pC/N za vzorec KNN+4KNG. Planarni sklopitveni koeficienti k_p vzorcev KNN+KNG imajo vrednosti od 0,30 do 0,40. Primerjava vrednosti tako dielektričnosti kot piezoelektričnih lastnosti pokaže, da so si precej podobne in da ni določene sestave, pri kateri bi tako dielektrične kot piezoelektrične lastnosti dosegle največjo vrednost.

Preglednica 4.7.-1. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Vzorce smo polarizirali v električnem polju 4 kV/mm. Dodani so podatki o relativnih gostotah vzorcev.

Vzorec	ρ (%TD)	$\varepsilon/\varepsilon_0$ (/)	$\tan\delta$ (/)	d_{33} (pC/N)	k_p (/)
KNN	87,4 ± 0,3	-	-	-	-
KNN+0,5KNG	94,1 ± 0,3	473	0,03	120	0,38
KNN+1KNG	95,7 ± 0,2	484	0,04	120	0,40
KNN+2KNG	95,5 ± 0,1	473	0,04	115	0,37
KNN+4KNG	93,9 ± 0,6	516	0,04	110	0,30

Tudi keramiki KNN sintrani pri 1000°C, 8 ur nismo mogli izmeriti električnih lastnosti, kar, podobno kot pri keramiki KNN, sintrani pri 1000°C, 2 uri, pripisujemo nizki gostoti vzorcev (90 %TD).

Gostote vzorcev KNN+KNG, sintrani pri 1000°C, 8 ur, so med 94 in 96 %TD. Največjo dielektričnost $\varepsilon/\varepsilon_0 = 553$, smo določili vzorcu KNN+0,5KNG, tudi vrednosti, ki smo jih določili za sestave z večjimi deleži KNG so podobne, od 511 do 534. Dielektrične izgube vzorcev $\tan\delta$ KNN+KNG so od 0,04 do 0,05. Piezoelektrične konstante d_{33} keramike KNN z dodatki so od 100 do 105 pC/N, planarni sklopitveni koeficient k_p vzorcev pa od 0,30 do 0,33 (glej preglednico 4.7.-2.). Tudi pri sestavah, sintranih pri 1000°C, 8 ur, primerjava tako dielektričnih kot piezoelektričnih lastnosti pokaže precejšnjo podobnost med posameznimi sestavami, kjub temu so piezoelektrične lastnosti vzorcev, sintranih pri 1000°C, 8 ur, nekoliko slabše kot pri vzorcih sintranih krajši čas, torej 2 uri. Možno je, da so vsaj v primeru KNN+2KNG večje vrednosti obeh piezoelektričnih konstant po krajšem času sintranja povezane z bolj fino zrnato in enakomernjšo mikrostrukturo, to je manjšo velikostjo zrn in manjšo velikostjo in ožjo porazdelitvijo velikosti por (glej poglavje 4.6).

Preglednica 4.7.-2. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Vzorce smo polarizirali v električnem polju 4 kV/mm. Dodani so podatki o relativnih gostotah vzorcev iz preglednice 4.4.-2.

Vzorec	ρ (%TD)	$\varepsilon/\varepsilon_0$ (/)	$\tan\delta$ (/)	d_{33} (pC/N)	k_p (/)
KNN	90,0 ± 0,0	-	-	-	-
KNN+0,5KNG	93,7 ± 0,4	553	0,04	105	0,30
KNN+1KNG	95,6 ± 0,7	511	0,05	105	0,33
KNN+2KNG	95,7 ± 0,8	525	0,05	105	0,30
KNN+4KNG	95,9 ± 1,1	534	0,04	100	0,32

Določili smo tudi dielektrične in piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C. Rezultati so zbrani v preglednici 4.7.-3. Gostota vzorca KNN je 93,2 % TD, medtem, ko gostote vzorcev KNN+KNG padajo od 94,0 % TD do 91,0 % z naraščajočim deležem KNG. Dielektričnost in dielektrične izgube vzorca KNN so 253 in 0,02, piezoelektrična konstanta $d_{33} = 70$ pC/N in planarni sklopitveni faktor $k_p = 0,31$. Vrednosti so primerljive s podatki, ki jih navajajo v literaturi za KNN sintran brez dodatkov (glej preglednico 4.7.-4.).

Vrednosti dielektričnosti vzorcev KNN+KNG so 437 za vzorec KNN+1KNG in nekoliko nižje, od 374 do 409, za preostale sestave. Dielektrične izgube vzorcev naraščajo z naraščajočim dodatkom KNG, od 0,04 za KNN+2KNG, do 0,17 za KNN+4KNG. Piezoelektrična konstanta d_{33} vzorcev KNN+0,5KNG in KNN+1KNG je 90 pC/N in pada do 75 pC/N za KNN+4KNG. Planarni sklopitveni faktorji k_p vzorcev KNN+KNG so med 0,23 in 0,27.

Vrednosti dielektričnosti in piezoelektričnih konstant vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, so nižje kot vrednosti vzorcev, sintranih pri nižji temperaturi, kar pripisujemo predvsem vgrajevanju germanija v matrico KNN, nižjim gostotam ter različnim mikrostrukturam.

Preglednica 4.7.-3. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Podatki o gostotah so iz preglednice 4.4.-4.

Vzorec	ρ (%TD)	$\varepsilon/\varepsilon_0$ (/)	$\tan\delta$ (/)	d_{33} (pC/N)*	k_p (/)*
KNN	93,2 ± 0,2	253	0,02	70	0,31
KNN+0,5KNG	94,0 ± 0,9	374	0,04	90	0,24
KNN+1KNG	92,0 ± 0,1	437	0,07	90	0,23
KNN+2KNG	92,8 ± 0,6	409	0,17	80	0,27
KNN+4KNG	91,1 ± 0,4	372	0,17	75	0,25

*Vzorca KNN+0,5KNG in KNN+1KNG smo polarizirali v el. polju jakosti 4 kV/mm, vzorce KNN, KNN+2KNG in KNG+4KNG pa v el. polju jakosti 2 kV/mm.

Če primerjamo dosežene vrednosti dielektričnosti, dielektričnih izgub in piezoelektričnih konstant vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri (preglednica 4.7.-1.), z vrednostmi keramike KNN iz literature s primerljivo relativno gostoto, to je med 93 % TD in 97 % TD, sintrane v trdnem stanju pri 1100°C – 1115°C, ki smo jih zbrali v preglednici 4.7.-4. Opazimo, da so vrednosti dielektričnosti okrog 500, dielektrične izgube 0,03 – 0,04 vzorcev KNN+KNG primerljive s podatki za KNN, medtem, ko sta planarni sklopitveni faktor z največjo vrednostjo 0,40 in predvsem piezoelektrična konstanta d_{33} z največjo vrednostjo 120 pC/N večja od vrednosti, ki jih navajajo za KNN

($\varepsilon/\varepsilon_0$ med 290 in 650, $\tan\delta$ med 0,02 in 0,06, k_p okrog 0,3, d_{33} do 90 pC/N, glej preglednico 4.7.-4.).

Nadalje lahko primerjamo lastnosti keramike KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 2 uri z lastnostmi keramike KNN z dodatki za sintranje v prisotnosti taline, o katerih so poročali v literaturi. Vrednosti piezoelektrične konstante d_{33} KNN+0,5 mol.% KCN (Matsubara et al., 2004) in KNN+0,38 mol.% KCT (Matsubara et al., 2005b) presegata vrednosti, ki jih ima običajno sam KNN, in torej tudi naše rezultate, saj znaša d_{33} 180 pm/V, oziroma 190 pm/V, medtem ko je planarni sklopitveni koeficient k_p enak 0,39 oziroma 0,41 in je torej primerljiv z našimi rezultati. Velja omeniti, da so Matsubara in sodelavci konstanto d_{33} določili s statično metodo z meritvijo deformacije v električnem polju. (Matsubara et al., 2004, Matsubara et al., 2005b) Mi smo določili d_{33} z dinamično metodo po Berlincourtu. Možno je, da zaradi načina meritve rezultata težko primerjati.

Ryu in sodelavci (Ryu et al., 2007) so izmerili piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN+0,5 mol.% KZT. Vrednosti d_{33} in k_p sta 126 pC/N in 0,42, kar je primerljivo z našimi rezultati za KNN+KNG.

KNN+KCN (Matsubara et al., 2004), KNN+KCT (Matsubara et al., 2005b) in KNN+KZT (Ryu et al., 2007) so bili kljub dodatkom za sintranje v prisotnosti taline sintrani pri temperaturah, ki so blizu temperaturam sintranja KNN v trdnem stanju, in sicer med 1070°C in 1120°C. Osnovni namen dodatkov za sintranje v prisotnosti taline je bil torej doseči velike relativne gostote, to je okoli 94 %TD, in ne znižati temperaturo sintranja.

V našem primeru smo keramiko KNN z dodatkom KNG sintrali do visoke gostote že pri 1000°C. Keramika, sintrana 2 uri pri 1000°C, je izkazala dobre dielektrične in piezoelektrične lastnosti, ki presegajo vrednosti za KNN, sintran pri temperaturah okrog 1100°C, ki jih navajajo v literaturi. Dobljene vrednosti so primerljive z vrednostmi KNN z dodatki za sintranje v prisotnosti tekoče faze (KCN, KCT, KZT), vendar so bili naši vzorci sintrani pri skoraj 100°C nižji temperaturi.

Preglednica 4.7.-4. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti keramike KNN, povzete po literaturi.

Vir	Pogoji sintranja	$\varepsilon/\varepsilon_0$ (/)	$\tan\delta$ (/)	d_{33}	k_p (/)
Sintranje v trdnem stanju					
Egerton in Dillon, 1959	1115°C, 2 uri	290	0,02	80 pC/N	0,36
Jenko et al., 2001	1100°C, 2 uri	430	0,04	-	-
Malič et al., 2003	1100°C, 2 uri	615	0,03	-	-
Malič et al., 2005	1115°C, 2 uri	450	0,06	80 pC/N	-
Zuo et al., 2006	1100°C, 6 ur	558	0,035	92 pC/N	0,31
Sintranje v prisotnosti taline					
Matsubara et al., 2004*	1095°C, 1 uro	300	0,01	† 180 pm/V	0,39
Matsubara et al., 2005b**	1120°C, 1 uro	320	0,004	† 190 pm/V	0,41
Ryu et al., 2007***	1070°C, 2 uri	590	0,03	126 pC/N	0,42
To delo #	1000°C, 2 uri	484	0,04	120 pC/N	0,40

*KNN+0,5 mol.% KCN, **: KNN+0,38 mol.% KCT, ***: KNN+0,5 mol.% KZT, #: KNN+1KNG.

† Matsubara in sodelavci so piezoelektrično konstanto d_{33} določili s statično meritvijo v električnem polju. (Matsubara et al., 2004, Matsubara et al., 2005b)

5 Zaključki

Študirali smo sintranje trdne raztopine $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) v prisotnosti tekoče faze. Naš namen je bil znižati temperaturo sintranja KNN do 1000°C , kar je vsaj 100°C nižje od običajnih temperatur sintranja v trdnem stanju ($1100 - 1120^\circ\text{C}$). Na osnovi pregleda literature bi bil možen dodatek za sintranje v prisotnosti tekoče faze kalijev natrijev germanat (KNG) z molskim razmerjem $K/Na/Ge = 1/1/2$. Podatkov o ternarnem sistemu $Na_2O-K_2O-GeO_2$ nismo našli, vendar smo na osnovi podatkov o faznih ravnotežjih v obeh binarnih germanatih utemeljeno pričakovali prisotnost tekoče faze v ternarnem sistemu pod 800°C . Proučevali smo vpliv dodatka tekoče faze na osnovi KNG na sintranje, mikrostrukturo, kristalno strukturo in električne lastnosti keramike KNN.

Prah KNN smo pripravili iz predhodno sintetiziranih spojin kalijevega (KN) in natrijevega (NN) niobata v molskem razmerju 1/1. Po segrevanju pri 950°C , 4 ure, je KNN homogena trdna raztopina z monoklinsko simetrijo, s celičnimi parametri, ki se ujemajo z literaturo. ^(Tellier et al., 2009)

Dodatek za sintranje KNG smo pripravili s homogenizacijo predhodno sintetiziranih binarnih mešanic z molskima razmerjema Na/Ge 1/1 in K/Ge 1/1. Ugotovili smo, da sta bili po segrevanju reakcijske zmesi natrijevega tartrata hidrata in germanijevega oksida pri 650°C prisotni predvsem natrij germanatni fazi z molskima razmerjema Na/Ge 4/9 in 2/1, v primeru zmesi kalijevega nitrata in germanijevega oksida pa predvsem kalij germanatna faza z molskim razmerjem K/Ge 2/4. Z optičnim dilatometrom smo določili tališče zmesi germanatov pri približno 720°C . Nadalje smo ugotovili, da KNG dobro omaka podlago polirane goste keramike KNN, saj je bil pri temperaturi 790°C omakalni kot 8° , zato smo sklepali, da je KNG primerno dodatek za sintranje KNN. Talina KNG, segreta do temperature 1000°C , po ohlajanju do sobne temperature ostane v steklasti fazi.

Prahu KNN smo dodali x KNG, $x = 0,5, 1, 2, 4$ ut.%, v nadaljevanju $KNN+xKNG$, in mešanice homogenizirali. Surove tablete smo sintrali pri 1000°C , 8 ur. Sam KNN je imel 90,0 % teoretične gostote (TD), vzorec z dodatkom 0,5 ut.% KNG je imel gostoto 93,7 %TD, medtem ko so bile gostote KNN z večjimi deleži KNG med 95,6 – 95,9 %TD.

V mikrostrukturi vzorcev $KNN+xKNG$, sintranih pri 1000°C , 8 ur, smo z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), potrdili prisotnost sekundarne faze, bogate na germaniju, vendar njene sestave z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDXS) zaradi premajhnega interakcijskega volumna nismo mogli določiti. V primerjavi z mikrostrukturo KNN, sintranega pri enakih pogojih, so bile mikrostrukture vzorcev $KNN+1KNG$, $KNN+2KNG$ in $KNN+4KNG$ bolj enakomerne, z manjšo povprečno velikostjo zrn in ožjo porazdelitvijo velikosti zrn. Povprečna velikost zrn v samem KNN je bila $8,6 \mu\text{m}$, v vzorcih z dodatki KNG pa okrog $4 \mu\text{m}$. Pri vzorcu $KNN+0,5KNG$ smo opazili pretirano rast zrn. Sklepali smo, da je bil delež taline v vzorcu premajhen, da bi prišlo do enakomerne porazdelitve plasti taline med zrni matrice.

Vzorci KNN in $KNN+xKNG$ smo nadalje sintrali pri 1100°C , 8 ur. Gostota samega KNN je bila 93,2 %TD, gostota $KNN+0,5KNG$ 94,0 %TD, medtem ko so bile gostote KNN z večjimi dodatki KNG okrog 92 %TD. Mikrostruktorna analiza KNN je potrdila prisotnost sekundarne faze s primanjkljajem natrija, o kateri poročajo tudi v literaturi. ^(Jenko et al., 2005) V vzorcih $KNN+xKNG$ smo opazili vključke sekundarne faze, bogate z germanijem, medtem ko niobatne faze s primanjkljajem alkalij nismo zasledili. Možno je,

da se primanjkljaj natrija v matrični fazi nadomešča z alkalijami iz KNG, podobno, kot so poročali v študiji KNN, sintranega z dodatkom $K_{1,94}Zn_{1,06}Ta_{5,19}O_{15}$.^(Ryu et al., 2007)

Mikrostrukture vzorcev KNN, KNN+0,5KNG, KNN+1KNG in KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C, so bile podobne kot pri keramiki, sintrani pri 1000°C, le povprečne velikosti zrn v vzorcih KNN+KNG so bile nekoliko večje. Tako je bila povprečna velikost zrn v KNN okrog 9 µm, v vzorcih z dodatki KNG pa med 5 in 6 µm. Pri keramiki KNN+2KNG smo opazili izrazito povečanje velikosti zrn, povprečna velikost zrn je bila skoraj 12 µm. Možna razlog za izrazito rast zrn KNN je prisotnost taline, ki pospeši rast zrn, podobno kot v sistemih ZnO-Bi₂O₃^(Kim et al., 1989; Senda in Bradt, 1990) ali ZnO-Sb₂O₃.^(Bernik et al., 2009) Možno je tudi, da pride do izrazite rasti zrn KNN pri določenem deležu dodatka zaradi vgrajevanja germanija v perovskitno rešetko. Podobno nezvezno odvisnost velikosti zrn od dodatka donorskega dopanta so opisali tudi v študiji Pb(Zr,Ti)O₃, sintranega z ali brez prisotnosti taline.^(Hammer in Hoffmann, 1998)

Po rentgenski fazni analizi je KNN, sintran pri 1100°C, 8 ur, enofazen, vse uklone smo popisali z monoklinsko osnovno celico. V difraktogramih vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, smo opazili cepitev vseh uklonov perovskitne faze, kar smo pojasnili s kombinacijo dveh perovskitnih faz z različnimi celičnimi parametri. Nasprotno v difraktogramih vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, cepitve uklonov nismo opazili.

Sklepali smo, da je pojav dveh perovskitnih faz v vzorcih, sintranih pri 1100°C, posledica vgrajevanja germanija v matrico KNN. S pomočjo Rietveldove analize smo določili celične parametre obeh faz. Ugotovili smo, da je volumen osnovne celice »primarnega« perovskita približno enak volumnu celice samega KNN in je neodvisen od količine dodatka KNG, medtem ko se volumen celice »sekundarnega« perovskita zmanjšuje z naraščajočim deležem KNG v vzorcih. Zaradi podobnih ionskih radijev germanija in niobija ($Ge^{4+} = 0,053$ nm, $Nb^{5+} = 0,070$ nm),^(Shannon, 1976) domnevamo, da se v sekundarnem perovskitu Ge^{4+} vgrajuje na mesta Nb^{5+} , pri čemer se za ohranitev električne nevtralnosti v perovskitu tvorijo kisikove vrzeli.

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo primerjali temperature faznih prehodov vzorcev KNN in KNN+2KNG, sintranih pri 1100°C. Vzorec KNN je imel med ohlajanjem eksotermni odklon pri prehodu iz kubične v tetragonalno fazo pri 406°C, medtem, ko je imel vzorec KNN+2KNG dva odklona, in sicer pri 406°C in 408°C. Sklepali smo, da vrhova ustrezata Curiejevima temperaturama primarnega in sekundarnega perovskita.

Nadalje smo z EDXS analizo v presevnem elektronskem mikroskopu (TEM) poskusili določiti vsebnost germanija v zrnih perovskitne faze. S točkovno EDXS analizo smo ugotovili, da se germanij preferenčno vgrajuje v posamezna zrna, ki vsebujejo približno 3,5 at.% germanija, medtem ko večina ostalih zrn vsebuje samo do 0,5 at.% germanija. S TEM-EDXS analizo nismo mogli določiti, kakšna je mikrostrukturna razlika med zrnji z različnimi deleži germanija. Omeniti velja, da zaradi previsoke meje detekcije deleža germanija v zrnih KNN nismo mogli določiti tudi s SEM-EDXS analizo. Sklepamo, da je topnost germanija v rešetki KNN obratno sorazmerna velikosti zrn, torej narašča z manjšanjem velikosti zrn v skladu z Gibbs-Thompsonovo zvezo. O podobni odvisnosti topnosti Mn^{2+} v ZnO z različnimi velikostmi zrn so poročali v literaturi.^(Straumal et al., 2009)

V skladu s teorijo polnjenja por^(Lee in Kang, 1998) bi moral KNN z dodatkom KNG po sintranju pri 1000°C doseči skoraj teoretično gostoto, vendar so bile največje dosežene vrednosti okrog 96 % TD. Da bi razložili, zakaj je prišlo do odstopanja od pričakovane vrednosti, smo zgoščevanje vzorca KNN+2KNG modelirali po omenjeni teoriji. Za dodatek 2 ut.% KNG smo se odločili tako na osnovi teoretičnega izračuna, kot tudi na osnovi mikrostrukturne analize. Slednja je potrdila, da je količina KNG dovolj velika, da se talina v nanometrskem sloju enakomerno porazdeli med zrnji matrične faze. Na osnovi

primerjave eksperimentalnih rezultatov z modelom zgoščevanja po teoriji polnjenja por smo zaključili, da zgoščevanja KNN z dodatkom KNG ne moremo dobro opisati z modelom. Teoretično naj bi namreč po 8 urah dosegli 99,4 %TD. Da bi pojasnili odstopanje med modelom in eksperimentom, smo primerjali modelirano in eksperimentalno določeno porazdelitev poroznosti v vzorcu pri časih sintranja 0, 2 uri in 8 ur. Ugotovili smo, da z naraščajočim časom sintranja prihaja do izrazite rasti por, česar teorija polnjenja por ne obravnava. Koalesecenco por med sintranjem v prisotnosti taline pojasnita dva mehanizma. Prvi je Ostwaldova pogrobitvev^(Oh et al., 1988), možno je tudi, da je v porah plin, ki se sprosti ob odparevanju.^(Greskovich, 1981)

Izmerili smo dielektrične in piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN+KNG. Dielektričnost in dielektrične izgube vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri, so okrog 500 in 0,04. Vrednosti piezoelektrične konstante d_{33} in planarnega sklopitvenega koeficienta k_p so med 110 pC/N in 120 pC/N in med 0,3 in 0,4. Vrednosti tako dielektričnih kot piezoelektričnih konstant vzorcev, sintranih pri 1000°C, 8 ur, so nekoliko nižje kot pri vzorcih, sintranih 2 uri. Pri vzorcih KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, so tako dielektrične kot piezoelektrične lastnosti slabše kot pri vzorcih, sintranih pri nižji temperaturi, kar povezujemo z reakcijo KNN z kalij-natrij-germanatno fazo.

Dosežene vrednosti dielektričnosti, dielektričnih izgub in piezoelektričnih koeficientov vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri, smo primerjali z literaturnimi podatki za KNN, sintran v trdnem stanju pri 1100°C – 1115°C, s primerljivo relativno gostoto, to je med 93 %TD in 97 %TD. Vrednosti dielektričnosti okrog 500, dielektrične izgube 0,03 – 0,04 vzorcev KNN+KNG so primerljive s podatki za sam KNN, medtem, ko sta planarni sklopitveni koeficient z največjo vrednostjo 0,40 in predvsem piezoelektrična konstanta d_{33} z največjo vrednostjo 120 pC/N večja od večine vrednosti, ki jih navajajo za KNN (ϵ/ϵ_0 med 290 in 650, $\tan\delta$ med 0,02 in 0,06, k_p okrog 0,3, d_{33} okrog 80 pC/N).

Nadalje smo lastnosti keramike KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 2 uri primerjali z lastnostmi keramike KNN z dodatki za sintranje v prisotnosti taline, o katerih so poročali v literaturi. Omeniti velja, da so KNN z dodatki $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN),^(Matsubara et al., 2004) $K_{5,4}Cu_{1,3}Ta_{10}O_{20}$ (KCT)^(Matsubara et al., 2005b) in KZT^(Ryu et al., 2007) sintrali pri temperaturah, ki so blizu temperaturam sintranja KNN v trdnem stanju, in sicer med 1070°C in 1120°C, saj je bil osnovni namen dodatkom doseči veliko gostoto in ne znižati temperaturo sintranja. V našem primeru smo keramiko KNN z dodatkom KNG sintrali do visoke gostote že pri 1000°C in dosegli dobre dielektrične in piezoelektrične lastnosti. Dobljene vrednosti so primerljive z vrednostmi KNN z dodatki za sintranje v prisotnosti tekoče faze (KCN, KCT, KZT), ki so jih vendarle sintrali pri približno 100°C višjih temperaturah.

6 Zahvale

Zahvaljujem se prof. Mariji Kosec, ki je omogočila opravljanje raziskav na odseku za elektronsko keramiko na inštitutu Jožef Stefan in mi ves čas pomagala z nasveti.

Zahvaljujem se mentorici izr. prof. Barbari Malič za strokovno pomoč in usmerjanje med študijem.

Za strokovno pomoč se zahvaljujem somentorici doc. Andreji Benčan, ki mi je pomagala pri mikroskopskih preiskavah keramike.

Zahvaljujem se Juriju Koruzi za poglobljene pogovore o sintranju.

Za pomoč pri eksperimentalnem delu se zahvaljujem še Jeni Cilenšek, Brigiti Kužnik in Silvu ter Sabini Drnovšek.

Ne nazadnje se zahvaljujem tudi ženi Nataši za podporo in predvsem za potrpežljivost.

7 Literatura in viri

- Abramoff, M. D.; Magalhaes, P. J.; Ram, S. J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International* **11**, 36–42 (2004).
- Acker, J.; Kungl, H.; Hoffmann, J. Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$). *Journal of the American Ceramic Society* **93**, 1270–1281 (2010).
- Ahn, Z. S.; Schulze, W. A. Conventionally Sintered ($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$) with Barium Additions. *Journal of the American Ceramic Society* **1**, C18–C21 (1987).
- Ahn, C. W.; Choi, C. H.; Park, H. Y.; Nahm, S.; Priya, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xBaTiO_3$ Ceramics. *Journal of Materials Science* **43**, 6784–6797 (2008).
- Ahn, C. W.; Park, C. S.; Choi, S. H.; Nahm, S.; Yoo, M. J.; Lee, H. G.; Priya, S. Sintering Behaviour of Lead-Free (K, Na) NbO_3 – Based Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 2033–2038 (2009).
- Ahtee, M.; Hewat, A. W. Structural Phase-Transitions in Sodium-Potassium Niobate Solid-Solutions by Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography* **34**, 309–317 (1978).
- An American National Standard, IEEE Standard on Piezoelectricity (The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 1988).
- Asokan, T.; Lyengar, G. N. K.; Nagabhushana, G. R. Influence of Process Variables on Microstructure and V-1 Characteristics of Multicomponent ZnO-Based Nonlinear Resistors. *Journal of the American Ceramic Society* **70**, 643–650 (1987).
- Baker, D. W.; Thomas, P. A.; Zhang, N.; Glazer, A. M. A Comprehensive Study of the Phase Diagram of $K_xNa_{1-x}NbO_3$. *Applied Physics, Letters* **95**, 091903 (2009).
- Baxes, G. A. *Digital Image Processing: Principles And Applications* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- Bernik, S.; Bernard, J.; Daneu, N.; Rečnik, A. Microstructure Development in Low Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 3239–3247 (2007).
- Brook, R. J. Pore Boundary interactions and Grain Growth. *Journal of the American Ceramic Society* **56**, 56–57 (1969).
- Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials* (Imperial College Press, London, 2004).
- Chinn, E. R. *Ceramography, Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures* (John Wiley & Sons, 2002).
- Coble, R. L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. *Journal of the American Ceramic Society* **41**, 55 (1958).
- Cross, E. Lead-Free at Last, *Nature* **432**, 24–25 (2004).
- Du, H.; Liu, D.; Tang, F.; Zhu, D.; Zhou, W.; Qu, S. Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi_2O_3 -Added ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) Lead-Free Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 2824–2829 (2007).

- Egerton, L.; Dillon, D. M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate. *Journal of the American Ceramic Society* **42**, 438–442 (1959).
- Egerton, L.; Bieling, C. A. Isostatically Hot-Pressed Sodium-Potassium Niobate Transducer Material for Ultrasonic Devices. *Ceramic Bulletin* **47**, 1151–1156 (1968).
- Eremenko, V. N.; Naidich, Y. V.; Lavrinenko, I. A. *Modelling of Capillary Forces Acting During Sintering in the Presence of a Liquid Phase, in Liquid Phase Sintering* (Consultants Bureau, New York, 55–65, 1970).
- Fischmeister, H.; Grimvall, G. *Ostwald Ripening – A Survey in Materials Science Research: Sintering And Related Phenomena* (Plenum Press, New York, 119–149, 1973).
- Fisher, J.; Kang, S. J. L. Microstructural Changes in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics Sintered in Various Atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 2581–2588 (2009).
- German, R. M. *Sintering Theory and Practice* (Wiley, New York, 1996).
- German, R. M.; Suri, P.; Park, S. J.; Review: Liquid Phase Sintering. *Journal of Materials Science* **44**, 1–39 (2009).
- Greskovich, C. Preparation of High-Density Si_3N_4 By a Gass- Pressure Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society* **64**, 725–730 (1981).
- Gurland, J.; Norton, J. T. Role of the Binder Phase in Cemented Tungsten Carbide-Cobalt Alloys. *Journal of Metals* **4**, 1051–1056 (1952).
- Gutierrez, G. Structure of Liquid GeO_2 from a Computer Simulation Model. *Physical Review E* **69**, 031201 (2004).
- Haertling, G. H. Properties of Hot Pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **50**, 229–230 (1967).
- Hagh, N. M.; Jadidian, B.; Safari, A. Property-Processing Relationship in Lead-Free $(K,Na,Li)NbO_3$ – Solid Solution System. *Journal of Electroceramics* **18**, 339–346 (2007).
- Hammer, M.; Hoffman, M. J. Sintering Model For Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 3277–3284 (1998).
- Hovington, P.; Drouin, D.; Gauvin, R.; Joy, D. C.; Evans, N. CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam interactions-Part III: Stopping Power at Low Energies. *Scanning* **19**, 29–35 (1997).
- Jaeger, R. E.; Egerton, L. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates. *Journal of the American Ceramic Society* **45**, 209–213 (1962).
- Jaffe, B; Cook, W. R.; Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London, 1971).
- JCPDS-ICDD 01-082-0606
- JCPDS-ICDD 01-071-0946
- JCPDS-ICDD 40-011-3305
- JCPDS-ICDD 10-073-6155
- JCPDS-ICDD 00-022-0821
- JCPDS-ICDD 40-008-9587

- Jenko, D.; Malič, B.; Kosec, M.; Starowicz, M. Sinteza keramike (K,Na)NbO₃. *Zbornik referatov s posvetovanja slovenski kemijski dnevi*. 905–910 (Maribor, 2001).
- Jenko, D.; Malič, B.; Bernard, J.; Cilenšek, J.; Kosec, M. Sinteza in sintranje keramike KNN 50/50 MTAEC9 **37**, 49–52 (2003).
- Jenko, D.; Benčan, A.; Malič, B.; Holc, J.; Kosec, M. Electronic Microscope Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics. *Microscopy and Microanalysis* **11**, 1–9 (2005).
- Jenko, D. »Sinteza keramike na osnovi (K,Na)NbO₃« doktorska disertacija. (Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2006).
- Kang, S. J. L.; Kaysser, W. A.; Petzow, G.; Yoon, D. N. Elimination of Pores During Liquid Phase Sintering of Mo-Ni. *Powder Metallurgy* **27**, 97–100 (1984).
- Kang, S. J. L.; Greil, P.; Mitomo, M.; Moon J. H. Elimination of Large Pores During Gas-Pressure Sintering of B'-Sialon. *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1166–1169 (1989).
- Kang, S. J. L.; Yoon, K. J. Densification of Ceramics Containing Entrapped Gases. *Journal of the European Ceramic Society* **5**, 135–139 (1989).
- Kang, S. J. L.; Kim, K. H.; Yoon, D. N. Densification and Shrinkage During Liquid Phase Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 425–427 (1991).
- Kang, S. J. L. *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure* (Elsevier, Oxford, 2005).
- Kiczenski, T. J.; Ma, C.; Hammarsten, E.; Wilkerson, D.; Affigato, M.; Feller, S. A Study of Selected Physical Properties of Alkali Germanate Glasses over Wide Ranges of Composition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **272**, 57–66 (2000).
- Kim, Y. S.; Park, J. K.; Yoon, D. N. Liquid Flow into the Interior of W-Ni-Fe Compacts During Liquid Phase Sintering. *International Journal of Powder Metallurgy, Powder Technology* **20**, 29–37 (1985).
- Kim, J.; Kimura, T.; Yamaguchi, T. Effect of Bismuth Oxide Content on the Sintering of Zinc Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1541–1544 (1989).
- Kim, Y. P.; Jung, S. W.; Kang, S. J. L. Enhanced Densification of Liquid-Phase-Sintered WC-Co by Use of Coarse WC Powder: Experimental Support for The Pore-Filling Theory. *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 2106–2109 (2005).
- Kingery, W. D. Densification During Sintering in the Presence of the Liquid Phase. I. Theory. *Journal of Applied Physics* **30**, 301–306 (1959).
- Kingery, W. D. *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, 1 ed., 1960).
- Kodaira, K.; Shioya, J. S.; Shimada, S.; Matsushita, T. Sintering and Dielectric Properties of KNbO₃. *Journal of Materials Science, Letters* **1**, 227–278 (1982).
- Kosec, M.; Kolar, D. On Activated Sintering And Electrical Properties of (Na,K)NbO₃. *Materials Research Bulletin* **10**, 335–340 (1975).
- Kwon, O. J.; Yoon, D. N. Closure of Isolated Pores in Liquid Phase Sintering of W-Ni. *International Journal of Powder Metallurgy, Powder Technology* **17**, 127–133 (1981).
- Lamoreaux, R. H.; Hildenbrand D. L.; High Temperature Volatilization of Oxides: 1 Alkali Metal Binary Oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **13**, 151–173 (1984).
- Landillon, V.; Cassan, D., Morel, M. H.; Cuq, B. Flowability, Cohesive, and Granulation Properties of Wheat Powders. *Journal of Food Engineering* **86**, 178–193 (2008).

- Lee, S. M.; Kang, S. J. L. Theoretical Analysis of Liquid Phase Sintering: Pore Filling Theory. *Acta Materialia* **46**, 3191–3202 (1998).
- Lenel, F. V. Sintering in the Presence of a Liquid Phase. *Transactions AIME* **175**, 878–896 (1948).
- Li, J. F.; Wang, K. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 706–709 (2006).
- Lu, P.; German, R. M. Multiple Grain Growth Events in Liquid Phase Sintering. *Journal of Materials Science* **36**, 3385–3394 (2001).
- Malič, B.; Jenko, D.; Bernard, J.; Cilenšek, J.; Kosec, M. Synthesis and Sintering of (K,Na)NbO₃ Based Ceramics. *Proceedings of Material Research Society Symposium*. 755 (2003).
- Malič, B.; Bernard, J.; Holc, J.; Jenko, D.; Kosec, M. Alkaline-Earth Doping in (K,Na)NbO₃ Based Piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2707–2711 (2005).
- Malič, B.; Jenko, D.; Holc, J.; Hrovat, M.; Kosec, M. Synthesis of Potassium Sodium Niobate: A Diffusion Couples Study. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 1916–1922 (2008a).
- Malič, B.; Bernard, J.; Benčan, A.; Kosec, M. 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 (2008b).
- Malič, B.; Benčan, A.; Rojac, T.; Kosec, M. Lead-Free Piezoelectrics Based on Alkaline Niobates: Synthesis, Sintering And Microstructure. *Acta Chimica Slovenica* **55**, 719–726 (2008c).
- Matsubara, M.; Yamaguchi, Y.; Kikuta, K.; Hirano, S. Sinterability and Piezoelectrics Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics with Novel Sintering Aid. *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 7159–7163 (2004).
- Matsubara, M.; Toshiaki, Y.; Sakamoto, W.; Kikuta, K.; Yogo, T.; Hirano, S. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na)(Nb,Ta)O₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 1190–1196 (2005a).
- Matsubara, M.; Yamaguchi, T.; Kikuta, K.; Hirano, S. Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Niobate Ceramics With Newly Developed Sintering Aid. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 258–263 (2005b).
- Matsubara, M.; Yamaguchi, T.; Kikuta, K.; Hirano, S. Synthesis and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics Sintered with Sintering Aid $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 6618–6623 (2005c).
- Murthy, M. K.; Aguayo, J. Studies in Germanium Oxide Systems: II, Phase Equilibria in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society* **47**, 444–447 (1964).
- Murthy, M. K.; Long, L.; Ip, J. Studies in Germanium Oxide Systems: IV, Phase Equilibria in the System $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society* **51**, 661–663 (1968).
- Nonoyama, T.; Nagaya, T.; Saito, Y.; Takatori, K.; Homma, T.; Takao, H. US Patent #0178605A1, (2003).
- Ogawa, T.; Sano, A.; Senda, A.; Wakino, K. Ceramic Composites of Lead Germanate Glass and PZT Ceramics. *Proceedings of The 7th Meeting On Ferroelectric Materials and their Applications*, Kyoto 1989, *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, 91–94 (1989).

- Oh, U. C.; Chung, Y. S.; Kim, D. Y.; Yoon, D. N. Effect of Grain Growth on Pore Coalescence During the Liquid-Phase Sintering Of MgO-CaMgSiO Systems. *Journal of the American Ceramic Society* **71**, 854–857 (1988).
- Park, S. H.; Ahn, C. W.; Nahm, S.; Song, J. S. Microstructure And Piezoelectric Properties Of ZnO Added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 1072–1074 (2004).
- Park, H. Y.; Ahn, C. W.; Song, H. C.; Nahm, S.; Uchihno, K.; Lee, H. G.; Lee, H. J. Microstructure and Piezoelectric Properties of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ Ceramics. *Applied Physics Letters* **89**, 062906 (2006).
- Park, H. Y.; Kwon, O. J.; Yoon D. N. The Critical Grain Size for Liquid Flow into Pores During Liquid Phase Sintering. *Metallurgical Transactions A* **17**, 325–330 (1986).
- Petricek, V.; Dusek, M. *The Crystallographic Computing System JANA2006* (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2006).
- Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering* (Taylor & Francis, Boca Raton FL, 2 ed., 2003).
- Reisman, A.; Holtzberg, F., Triebwasser, S.; Berkenblit, M. Preparation of Pure Potassium Metaniobate. *Journal of the American Chemical Society* **78**, 719–720 (1956).
- Roedel, J.; Jo, W.; Seifert K. T. P.; Anton, E. M.; Granzow, T.; Damjanovic, D. Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1153–1177 (2009).
- Roessel, M.; Hoeche, H. R.; Leipner, H. S.; Voeltzke, D.; Abicht, H. P.; Hollricher, O.; Mueller, J.; Gablenz, S. Raman Microscopic investigations of BaTiO₃ Precursors with Core-Shell Structure. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **380**, 157–162 (2004).
- Ryu, J.; Choi, J. J.; Hahn, B. D.; Park, D. S.; Yoon, W. H; Kim, K Y. Sintering and Piezoelectric Properties of KNN Ceramics Doped with KZT. *IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control* **54**, 2510–2515 (2007).
- Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. Lead-Free Piezoelectrics, *Nature* **432**, 84–87 (2004).
- Schwarz, R.; Heinrich F. Beitrage Zur Chemie Des Germaniums. IX. Mitteilung. Uber Die Germanate Der Alkali-Und Erdalkalimetalle. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **205**, 43–48 (1932).
- Schwarz, R.; Lewinsohn, M. Contributions To Chemistry Of Germanium: IV. The System Na₂GeO₃-Na₂SiO₃ And The System K₂GeO₃-GeO₂. *Berichte* **63**, 783–787, 1929.
- Senda, T.; Bradt, R. C. Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 106–114 (1990).
- Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A* **3**, 751–767 (1976).
- Shen, Z. Y.; Wang, K.; Li, J. F. Combined Effects of Li Content And Sintering Temperature on Polymorphic Phase Boundary And Electrical Properties of Li/Ta Co-Doped (Na, K)NbO₃ Lead-Free Ceramics. *Applied Physics A* **97**, 911–917 (2009).
- Singh, K.; Lingwal, V.; Bhatt, S. C.; Panwar, N. S.; Semwal, B. S. Dielectric Properties of Potassium Sodium Niobate Mixed System. *Material Research Bulletin* **36**, 2365–2374 (2001).

- Shrout, T. R.; Zhang, S. J. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics* **19**, 111–124 (2007).
- Skidmore, T. A.; Milne, S. J. Phase Development During Mixed-Oxide Processing of a $[\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x}[\text{LiTiO}_3]_x$ Powder. *Journal of Materials Research* **22**, 2265–2272 (2007).
- Stalder, A. F.; Kulik, G.; Sage, D.; Barbieri, L.; Hoffman, P. A. Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles. *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **286**, 92–103 (2006).
- Straumal, B.; Baretzky, B.; Mazilkin, A.; Protasova, S.; Myatiev, A.; Straumal, P. Increase of Mn Solubility With Decreasing Grain Size in ZnO. *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 1963–1970 (2009).
- Tellier, J.; Malič, B.; Dkhil, B.; Jenko, D.; Cilenšek, J.; Kosec, M. Crystal Structure and Phase Transitions of Sodium Potassium Niobate Perovskites. *Solid State Sciences* **11**, 320–324 (2004).
- Tennery, V. J.; Hang, K. W.; Thermal And X-Ray Diffraction Studies of the Sodium Niobate (V)-Potassium Niobate (V) System. *Journal of Applied Physics* **39**, 4749–4753 (1968).
- Tresvyatskii, S. G. A Study of $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Constitution Diagram, *Doklady Akademii Nauk Ukrainskoj SSR* **3**, 295–298 (1958).
- UTHSCSA Imagetool, Verzija 3.0, 2002, University Of Texas Health Science Center At San Antonio, Texas.
- Valant, M.; Suvorov, D.; Pullar, R. C.; Sarma, K.; Alford, N. M. Mechanism for Low Temperature Sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 2777–2783 (2006).
- Wang, Y.; Damjanovic, D.; Klein, N.; Setter, N. High-Temperature instability of Li- and Ta- Modified $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 1962–1970 (2008).
- Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy* (Springer, New York, 2 ed., 2009).
- Wong, J.; Morris, W. G. Microstructure and Phases in Nonohmic $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin* **53**, 816–820 (1974).
- Xu, C.; Lin, D.; Kwok, K. W. Electrical Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **19**, 1054–1057 (2008).
- Yiannopolus, Y. D.; Versamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I. Density of Alkali Germanates Related to Structure. *Journal Of Non-Crystalline Solids* **293–295**, 244–249 (2001).
- Zhang, B. P.; Li, J. F.; Wang, K.; Zhang, H. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 1605–1609 (2006).
- Zhen, Y.; Li, Y. F. Normal Sintering of $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ – Based Ceramics: influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 3669–3675 (2006).
- Zuo, R.; Roedel, J.; Cheng, R.; Li, L. Sintering and Electrical Properties of Lead Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 2010–2015 (2006).

8 Kazalo slik

- Slika 1.1.-1.: Fazni diagram $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$. (Jaffe et al., 1971) Oznake na diagramu pomenijo sledeče faze: P_C – paraelektrična kubična, P_{TM} – paraelektrična tetragonalna, P_{TM2} – paraelektrična psevdotetragonalna, P_{TM3} – paraelektrična psevdotetragonalna, P_{OM} – paraelektrična ortorombska, A_O – antiferoelektrična ortorombska, F_{MONO} – feroelektrična monoklinska, F_{OM1} – feroelektrična ortorombska, F_{OM2} – feroelektrična ortorombska, F_{O1} – feroelektrična ortorombska, F_{O2} – feroelektrična ortorombska, F_{TM} – feroelektrična tetragonalna, F_{T1} – feroelektrična tetragonalna, F_{T2} – feroelektrična tetragonalna, F_R – feroelektrična romboedrična (Jaffe et al., 1971)2
- Slika 1.2.-1.: SEM-BE posnetek in EDXS analiza difuzijskega para $(\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3)/\text{Nb}_2\text{O}_5$, po 48-ih urah segrevanja pri 600°C . Nad posnetkom so zapisane faze, v difuzijskem členu. Koncentracije so podane v mol.%. (Malič et al., 2008a)3
- Slika 1.2.-2.: Krivulja sintranja KNN s stehiometrično sestavo, podana kot skrček v odvisnosti od temperature. Vstavljeni graf prikazuje gostoto (g/cm^3), izraženo tudi kot delež teoretične gostote (% TD), v odvisnosti od temperature. (Jenko, str. 102, 2006)4
- Slika 1.2.-3.: a) Mikrostruktura keramike KNN po sintranju pri 1100°C , 2uri. a) Polirana mikrostruktura. Svetlo siva področja so vključki sekundarne faze. b) Mikrostruktura po termičnem jedkanju (posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom s povratno sipanimi elektroni). (Jenko et al., 2005)4
- Slika 1.2.-4.: Vpliv prebitka Nb_2O_5 in alkalij (Na_2O in K_2O) na zgoščevanje KNN pri segrevanju. (Kosec in Kolar, 1975)5
- Slika 1.2.-5.: Mikrostruktura KNN s stehiometrično sestavo: a) po sintranju pri 970°C , 5min in b) 1030°C , 5min. (Acker et al., 2010)6
- Slika 1.2.-6.: Gostota vzorcev KNN, ki vsebujejo od 0 ut.% do 1 ut.% Bi_2O_3 , v odvisnosti od temperature sintranja. (Du et al., 2007)7
- Slika 1.2.-7.: Dielektričnost vzorcev KNN, KNN+0,05 ut.% Bi_2O_3 , KNN+0,1 ut.% Bi_2O_3 in KNN+0,5 ut.% Bi_2O_3 v odvisnosti od temperature. (Du et al., 2007)8
- Slika 1.2.-8.: Mikrostrukturi termično jedkanih vzorcev: a) KNN sintran pri 1115°C , 2 uri in b) KNN+1 ut.% ZrO_2 sintran pri 1125°C , 2 uri. Vključena slika prikazuje posnetek TEM zrna ZrO_2 med zrna KNN. (Malič et al., 2008b)8
- Slika 1.2.-9.: Feroelektrične histerezne zanke vzorcev KNN z različnimi dodatki ZnO . (Park et al., 2004)9

Slika 1.2.-10.: Gostota in piezoelektrične lastnosti vzorcev KNN z različnimi dodatki ZnO. (Park et al., 2004)	10
Slika 1.2.-11.: Gostote vzorcev KNN in KNN z dodatki 1 mol.% kovinskih oksidov v odvisnosti od temperature sintranja. (Zuo et al., 2006)	10
Slika 1.3.-1.: Gostota in optimalna temperatura sintranja keramike KNN v odvisnosti od dodatka KCN. (Matsubara et al., 2004)	12
Slika 1.3.-2.: Mikrostruktura vzorca KNN z 0,5 mol.% dodatka KCN, ki so ga po 1 uri sintranja pri 1095°C hitro ohladili. (Matsubara et al., 2004)	12
Slika 1.3.-3.: Piezoelektrične lastnosti vzorcev v odvisnosti od dodatka KCN. (Matsubara et al., 2004)	13
Slika 1.3.-4.: HR-TEM posnetka mikrostrukture vzorcev: a) KNN+0,5 mol.% KZT in KNN+2 mol.% KZT. (Ryu et al., 2007)	13
Slika 1.3.-5.: XRD difraktogrami vzorcev sintranih pri 1070°C, 2 uri: a) KNN, b) KNN+0,5 mol.% KZT, c) KNN+1 mol.% KZT in d) KNN+2 mol.% KZT, v območju uklonskih kotov $2\theta \leq 80^\circ$. (Ryu et al., 2007)	14
Slika 1.3.-6.: Relativna dielektričnost vzorcev KNN+KZT sintranih pri 1070°C, 2uri. (Ryu et al., 2007)	14
Slika 1.4.-1.: Shematski prikaz razvoja mikrostrukture pri sintranju v prisotnosti taline. (German et al., 2009)	16
Slika 1.4.-2.: Fazni diagram komponent A in B. S_1 in S_2 označujeta trdni fazi, L pa tekočo fazo. T_A in T_B označujeta temperaturi tališč komponent A in B, T_1 in T_2 pa temperaturi, pri katerih so prikazani različni režimi sintranja sestav X_1 in X_2 . Veznica med solidus in liquidus krivuljama je označena s skrajnima točkama so in lq . Prirejeno po Rahamanu (Rahaman, str. 671, 2003) in Kangu. (Kang, str. 5, 2005)	17
Slika 1.4.-3.: Ravnotežno stanje površinskih napetosti trdno/tekoče γ_{st} , tekoče/plinasto γ_{lv} in trdno/plinasto γ_{sv} .	18
Slika 1.4.-4.: a) Shema zrn in taline med njimi z označenimi vektorji površinskih napetosti in dihedralnim kotom, b) porazdelitev taline v mikrostrukturah z različnimi dihedralnimi koti.	19
Slika 1.4.-5.: Shema zrn, ločenih s slojem taline. Okrajšave označujejo: l razdaljo med zrnoma s polmeroma r , ρ polmer meniskusa taline, θ omakalni kot, O_f in O središči delcev, A in A' točki do katerih talina omaka delca, ϕ kot med zveznico med zrnoma, ločenima s slojem talina, in robom taline, x projekcija razdalje med meniskusom taline in središčem delca. (Eremenko et al., 1970)	19
Slika 1.4.-6.: a) Normirana sila med delcema $F/\pi r_z \gamma_{lv}$ v odvisnosti od omakalnega kota taline θ in vsebnosti taline pri različnih kotih ϕ . b) Normirana sila med delcema v odvisnosti od omakalnega kota θ in njune medsebojne razdalje l/r_z . (Eremenko et al., 1970)	21

Slika 1.4.-7.: Shema polnjenja pore s talino. a) začetek sintranja, po prerazporeditvi taline med zrni, b) tik pred zapolnitvijo pore, ko je polmer meniskusa taline enak polmeru pore, c) polnjenje pore s talino, ko polmer meniskusa taline preseže polmer pore. P označuje poro, ρ pa polmer meniskusa taline. Pri polnjenju pore veljata naslednji neenakosti: $\rho_1 < \rho_2$ in $\rho_2 \geq \rho_2'$. ^(Kang et al., 1989)	23
Slika 1.4.-8.: Shema polnjenja por in homogenizacije mikrostrukture pri sintranju v prisotnosti taline, a) tik pred zapolnitvijo manjših por s talino, b) takoj po zapolnitvi manjših por, c) homogenizacija mikrostrukture, ko pride do rasti zrn v bližini por, napolnjenih s talino po daljših časih sintranja, d) tik pred zapolnitvijo velike pore s talino. ρ označuje polmer meniskusa taline, LP pa žep taline, ki nastane po polnjenju pore s talino. ^(Kang et al., 1991)	24
Slika 1.4.-9.: Shema možnih stanj por pri sintranju v prisotnosti taline: a) homogenizirana pora, b) delno homogenizirana pora in c) velika prazna pora. Prirejeno po Leeju in Kangu. ^(Lee in Kang, 1998)	25
Slika 1.4.-10.: Log-normalna in Weibullova porazdelitev velikosti por f_j v odvisnosti od začetnega razmerja porazdelitve velikosti por in povprečne velikosti zrn. ^(Lee in Kang, 1998)	27
Slika 1.4.-11.: a) Gostota, izražena kot delež teoretične gostote TD , in skrček $\Delta l/l_0$ v odvisnosti od časa sintranja oblikovancev z log-normalno in Weibullovo začetno porazdelitvijo velikosti por. ^(Lee in Kang, 1998)	28
Slika 1.4.-12.: Vpliv poroznosti (V_p) in volumnskega deleža taline (V_t) na čas sintranja (t), potreben za doseganje 99,5 % TD . ^(Lee in Kang, 1998)	28
Slika 1.4.-13.: Skrček oblikovanca v odvisnosti od časa sintranja v primerih, ko je v porah ujet inerten plin ali plin, ki hitro difundira po kristalni rešetki. ^(Lee in Kang, 1998)	29
Slika 2.1.-1.: Binarni fazni diagram Na_2O-GeO_2 . Številke na zveznicah podajajo molske deleže Na_2O in GeO_2 . ^(Murty in Aguayo, 1964)	32
Slika 2.2.-2.: Binarni fazni diagram K_2O-Ge_2O . Številke na zveznicah podajajo molske deleže K_2O in GeO_2 . ^(Murty et al., 1968)	33
Slika 3.1.-1. Priprava prahov KNN z dodatki KNG.	37
Slika 3.2.-1. Omakalni kot θ taline KNG na podlagi KNN.	41
Slika 3.2.-2.: a) Posnetek polirane mikrostrukture vzorca KNN, b) posnetek, obdelan s programsko opremo ImageJ, c) binarna slika in d) binarna slika z označenimi porami.	44
Slika 4.1.-1.: Difraktograma prahov NN in KN. Uklone NN smo popisali s kartico JCPDS 01-082-0606, uklone KN pa s kartico JCPDS 01-071-0946.	51
Slika 4.1.-2.: Porazdelitev velikosti delcev a) NN in b) KN po mletju v atritorju 4 ure.	52

Slika 4.1.-3.: SEM-SE posnetka a) prahu NN, sintetiziranega pri 650°C in b) prahu KN, sintetiziranega pri 700°C.	52
Slika 4.1.-4.: a) Deli difraktogramov prahov NN in KN in ekvimolarnih mešanic prahov NN in KN po segrevanju pri temperaturah 700°C, 900°C in 950°C v območjih 2θ od 40° do 50° in 2θ od 65° do 70°. b) Difraktogram ekvimolarne mešanice KN in NN po segrevanju pri 950 °C v območju 2θ 5° do 75°. Uklone NN smo popisali s kartico JCPDS 01-082-0606, uklone KN s 01-071-0946, uklone KNN pa z monoklinsko simetrijo, kot jo navajajo Tellier in sodelavci. ^(Tellier et al., 2009)	54
Slika 4.1.-5.: Porazdelitev velikosti delcev prahu KNN, sintetiziranega pri 950°C po mletju v atritorju.	55
Slika 4.1.-6.: SEM-SE posnetek prahu KNN, sintetiziranega pri 950°C, po mletju v atritorju. ...	54
Slika 4.2.-1.: Fazna sestava prahu NG, pripravljenega iz $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in GeO_2 , po segrevanju pri 650°C. Uklone $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ in Na_2GeO_3 smo popisali s karticama JCPDS 40-011-3305 in JCPDS 10-073-6155.	56
Slika 4.2.-2.: Fazna sestava prahu KG, pripravljenega iz KNO_3 in GeO_2 , po segrevanju pri 650°C. Uklone $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ smo popisali s kartico JCPDS 00-022-0821, uklone KNO_3 pa z JCPDS 40-008-9587.	57
Slika 4.2.-3.: Porazdelitev velikosti delcev prahu zmesi alkalijskih germanatov KNG.	57
Slika 4.2.-4.: SEM-SE posnetka prahu zmesi KNG, pri različnih povečavah.	58
Slika 4.3.-1.: Krivulja sintranja in posnetki oblikovanja KNG na podlagi iz gosto sintrane keramike KNN pri različnih temperaturah.	59
Slika 4.3.-2.: Omakalni kot taline KNG v odvisnosti od temperature.	59
Slika 4.3.-3.: Difraktogram vzorca KNG po segrevanju pri 1000°C, 2 uri, in ohlajanju s hitrostjo 5 K/min.	60
Slika 4.3.-4.: Debelina ravnatežnih slojev taline pri sintranju KNN z dodatkom KNG v a) volumskih %, in b) utežnih % v odvisnosti od velikosti zrn keramične matrice. Izračun velja za okrogla zrna enake velikosti.	61
Slika 4.3.-5.: Porazdelitev velikosti delcev zmesi prahov KNN+2KNG.	61
Slika 4.3.-6.: Krivulje sintranja vzorcev KNG in KNN+KNG. Temperatura tališča KNG pri 720 ± 5 °C je označena.	62
Slika 4.4.-1.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ od 5° do 75°.	64

- Slika 4.4.-2.: Difraktogrami vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ od 44° do 47°.64
- Slika 4.4.-3.: SEM-SE posnetki prelomov vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur.66
- Slika 4.4.-4.: SEM-BE posnetek vzorca KNN+4KNG, po sintranju pri 1000°C, 8 ur. Dodana sta EDXS spektra sekundarne faze (taline) in zrna KNN, zajeta pri 15keV. Neoznačeni uklon pri 0,5keV pripada kisiku.67
- Slika 4.4.-5.: SEM-BE posnetki površin vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, po sintranju pri 1000°C, 8 ur. Posnetek vzorca KNN+0,5KNG je pri dvakrat manjši povečavi kot ostali.68
- Slika: 4.4.-6.: Porazdelitve velikosti zrn po številu v vzorcih KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur. Vstavljena slika pri vzorcu KNN+0,5KNG prikazuje površinsko porazdelitev velikosti zrn.70
- Slika 4.4.-7.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ 5° do 75°.72
- Slika 4.4.-8.: Difraktogrami vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur, v območju uklonskih kotov 2θ 44° do 47°.Uklone lahko popišemo z dvema perovskitnima celicama z različnimi celičnimi parametri, ki smo ju poimenovali primarni in sekundarni perovskit.72
- Slika 4.4.-9.: SEM-SE posnetki prelomov vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur.74
- Slika 4.4.-10.: SEM-BE posnetki površin vzorcev a) KNN, b) KNN+0,5KNG, c) KNN+1KNG, d) KNN+2KNG in e) KNN+4KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. V vstavljenih slikah je pri KNN označena sekundarna faza s primankljajem alkalij, pri vzorcih KNN+KNG pa so označeni vključki sekundarne faze, bogate z germanijem.75
- Slika: 4.4.-11.: Porazdelitve velikosti zrn po številu vzorcev KNN in KNN+KNG sintranih pri 1100°C, 8 ur. Vstavljena slika, pri vzorcu KNN+0,5KNG, prikazuje površinsko porazdelitev velikosti zrn.77
- Slika 4.4.-12.: Povprečna velikost zrn v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1000°C in pri 1100°C, 8 ur.78
- Slika 4.4.-13.: Parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1000°C in pri 1100°C, 8 ur.80
- Slika 4.5.-1.: a) Izračunani celični volumni vzorcev, sintranih pri 1000°C in 1100°C, 8 ur, v odvisnosti od vsebnosti KNG. Dodani so XRD difraktogrami za vzorce sintranih pri b) 1000°C, in c) 1100°C. S sivo je povdajeno območje merske napake v volumnih celice primarnega perovskita vzorcev sintranih pri 1100°C. Primarni perovskit je označen z (▲), sekundarni pa z (◆).82

- Slika 4.5.-2.: Shema kristalne strukture KNN a) ter predlagana shema kristalne strukture KNN z vgrajenima Ge^{4+} ionoma b). Zaradi ohranitve električne nevtralnosti se ob vgrajevanju dveh Ge^{4+} ionov na mesta Nb^{5+} tvori kisikova vrzel.83
- Slika 4.5.-3.: DSC krivulje, posnete pri ohlajanju vzorca KNN sintranega pri 1100°C in vzorcev KNN+2KNG sintranih pri 1000°C in 1100°C. a) območje od 150°C do 500°C in b) območje od 390°C do 425°C. *T-K*: fazni prehod iz kubične v tetragonalno fazo, *M-T*: fazni prehod iz tetragonalne v monoklinsko fazo.84
- Slika 4.5.-4.: a) TEM posnetek zrna vzorca KNN+4KNG sintranega pri 1100°C, 8 ur. S točkami so označena s TEM-EDXS analizirana področja. b) Vsebnosti germanija v odvisnosti od razdalje med analiznim področjem v zrnu in slojem tekoče faze na meji med zrn.85
- Slika 4.5.-5.: a) Vsebnost germanija v posameznih zrnih vzorca KNN+4KNG, sintranega pri 1100°C in b) pri 1000°C.86
- Slika 4.6.-1.: Mikrostruktura vzorcev KNN+2KNG, sintranih pri 1000°C: a) 0 ur, b) 2 uri in c) 8 ur.88
- Slika 4.6.-2.: Porazdelitvi velikosti por vzorca KNN+2KNG po segrevanju pri 1000°C, 0 ur, a) po številu in b) po volumnu por.89
- Slika 4.6.-3.: Rast zrn vzorca KNN+2KNG po sintranju pri 1000°C. Povprečne eksperimentalno določene vrednosti velikosti zrn smo določili po 0, 2 in 8 urah sintranja. Poleg navedenih vrednosti so prikazana tudi standardna odstopanja. Prilagajana krivulja opisuje rast zrn v skladu z zvezo $d^3 = k t$90
- Slika 4.6.-4.: Relativna gostota vzorca KNN+2KNG v odvisnosti od časa segrevanja pri 1000°C: primerjava modela in eksperimentalnih podatkov. Vstavljena slika prikazuje povečevanje gostote v ozkem časovnem intervalu med 7,5 in 8 ur.91
- Slika 4.6.-5.: Modelirana porazdelitev velikosti por po volumnu v vzorcu KNN+2KNG po a) 2 urah in b) 8 urah sintranja pri 1000°C po skupinah: homogenizirane, delno homogenizirane in prazne pore.92
- Slika 4.6.-6.: Modelirana številska porazdelitev velikosti praznih por v vzorcu KNN+2KNG po a) 2 urah in b) 8 urah sintranja pri 1000°C.92
- Slika 4.6.-7.: Dejanska porazdelitev velikosti praznih por po volumnu v vzorcih KNN+2KNG, sintranih 0 ur, 2 uri in 8 ur pri 1000°C.94
- Slika 4.6.-8.: Porazdelitve velikosti praznih por po volumnu v vzorcih KNN+2KNG, sintranih 0 ur, 2 uri in 8 ur pri 1000°C. Levo: model, desno: eksperimentalni rezultati.95

9 Kazalo preglednic

Preglednica 1.2.-1.: Lastnosti vzorcev KNN in KNN z dodatki različnih kovinskih oksidov, sintranih pri 1100°C, 4 ure. ^(Zuo et al., 2006)	11
Preglednica 1.3.-1.: Vpliv dodatka za sintranje v prisotnosti taline na gostoto, mikrostrukturo, funkcijske lastnosti in Curiejevo temperaturo keramike KNN.	15
Preglednica 3.2.-1.: Teoretične gostote vzorcev KNN+KNG v odvisnosti od vsebnosti alkalijskih germanatov.	40
Preglednica 3.2.-2. Pogoji polarizacije vzorcev KNN in KNN+KNG.	49
Preglednica 4.1.-1.: Porazdelitve velikosti delcev prahov NN, KN in KNN po površini, določene z lasersko granulometrijo.	56
Preglednica 4.4.-1.: Gostota (ρ) keramike KNN v odvisnosti od pogojev sintranja po podatkih iz literature.	63
Preglednica 4.4.-2.: Gostote izražene v (g/cm ³) in (%TD) s standardnim odstopanjem za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 8 ur.	65
Preglednica 4.4.-3.: Povprečni premer $\overline{d_z}$, standardno odstopanje velikosti zrn in parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG sintranih pri 1000°C, 8 ur. Dodano je število ovrednotenih zrn - n	71
Preglednica 4.4.-4.: Gostote izražene v (g/cm ³) in (%TD) s standardnim odstopanjem za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1100°C, 8 ur.	73
Preglednica 4.4.-5.: Razmerja površine taline A_{KNG} proti površini vzorca A_{vzorca} , ki je 52272 μm^2	76
Preglednica 4.4.-6.: Povprečni premer $\overline{d_z}$, standardno odstopanje velikosti zrn in parameter zaobljenosti R v vzorcih KNN, KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. Dodano je število ovrednotenih zrn - n	78
Preglednica: 4.5.-1.: Izračunani celični volumni za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1000°C, 8 ur.	81
Preglednica: 4.5.-2.: Izračunani celični volumni za vzorce KNN in KNN+KNG, sintrane pri 1100°C, 8 ur.	81

Preglednica 4.5.-3.: Ionski radiji in koordinacijska števila za Na^+ , K^+ , Ge^{4+} in Nb^{5+}	82
Preglednica 4.6.-1.: Gostota ρ in povprečni premeri zrn $\overline{d_z}$ vzorcev KNN+2KNG.	89
Preglednica 4.7.-1. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 2 uri. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Vzorce smo polarizirali v električnem polju 4 kV/mm. Dodani so podatki o relativnih gostotah vzorcev.	96
Preglednica 4.7.-2. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN+KNG, sintranih pri 1000°C, 8 ur. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Vzorce smo polarizirali v električnem polju 4 kV/mm. Dodani so podatki o relativnih gostotah vzorcev iz preglednice 4.4.-2.	97
Preglednica 4.7.-3. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti vzorcev KNN in KNN+KNG, sintranih pri 1100°C, 8 ur. Dielektrične lastnosti smo merili pri frekvenci 10 kHz. Podatki o gostotah so iz preglednice 4.4.-4.	97
Preglednica 4.7.-4. Dielektrične ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\tan\delta$) in piezoelektrične (d_{33} , k_p) lastnosti keramike KNN, povzete po literaturi.	98

10 Bibliografija

10.1 Izvirni znanstveni članki v okviru doktorata

- Bernard, J.; Benčan, A.; Rojac, T.; Holc, J.; Malič, B.; Kosec, M. Low-Temperature Sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 2409–2411 (2008).
- Benčan, A.; Bernard, J.; Tellier, J.; Malič, B.; Kosec, M. The Influence of Alkaline Germanate Based Liquid Phase Sintering Aid on Microstructure and Phase Composition of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics. *Microscopy and Microanalysis* **15**, 786–787 (2009).

10.1.1 Članki s področja doktorata

- Bobnar, V.; Bernard, J.; Kosec, M. Relaxorlike Dielectric Properties and History-Dependent Effects in the Lead-Free $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$ Ceramic System. *Applied Physics Letters* **85**, 994–996 (2004).
- Fisher, J. G.; Benčan, A.; Bernard, J.; Holc, J.; Kosec, M.; Vernay, S.; Rytz, D. Growth of $(Na,K,Li)(Nb,Ta)O_3$ Single Crystals by Solid State Crystal Growth. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4103–4106 (2007).
- Jenko, D.; Malič, B.; Bernard, J.; Cilenšek, J.; Kosec, M. Sinteza in sintranje keramike KNN 50/50 MTAEC9 **37**, 49–52 (2003).
- Kosec, M.; Bobnar, V.; Hrovat, M.; Bernard, J.; Malič, B.; Holc, J. New Lead-Free Relaxors based on the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$ Solid Solution. *Journal of Materials Research* **19**, 1849–1854 (2004).
- Malič, B.; Bernard, J.; Holc, J.; Kosec, M. Strontium Doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Based Piezoceramics. *Ferroelectrics* **314**, 149–156 (2005).
- Malič, B.; Bernard, J.; Holc, J.; Jenko, D.; Kosec, M. Alkaline-Earth Doping in $(K,Na)NbO_3$ Based Piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2707–2711 (2005).
- Malič, B.; Bernard, J.; Benčan, A.; Kosec, M. Influence of Zirconia Addition on the Microstructure of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 1191–1196 (2008).

10.2 Ostali znanstveni članki

- Bernik, S.; Bernard, J.; Daneu, N.; Rečnik, A. Microstructure Development in Low Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 3239–3247 (2007).
- Gunde, K. M.; Friškovec, M.; Škapin, S. A.; Bernard, J. Fotobiološka varnost nekaterih virov nekoherentnih umetnih optičnih sevanj. *Vakuumist* **30**, 9–15 (2010).

- Hrovat, M.; Holc, J.; Drnovšek, S.; Belavič, D.; Bernard, J.; Kosec, M.; Golonka, L.; Dziedzic, A.; Kita, J. Characterization of PZT Thick Films Fired on LTCC substrates. *Journal of Materials Science Letters* **22**, 1193–1195 (2003).
- Hrovat, M.; Belavič, D.; Benčan, A.; Bernard, J.; Holc, J.; Cilenšek, J.; Smetana, W.; Homolka, H.; Reicher, R.; Golonka, L.; Dziedzic, A.; Kita, J. Thick-Film Resistors on Various Substrates as Sensing Elements for Strain-Gauge Applications. *Sensors and Actuators A: Physical* **107**, 261–272 (2003).
- Hrovat, M.; Belavič, D.; Holc, J.; Bernard, J.; Cilenšek, J. The Interactions of Conductive and Glass Phase in Thick-Film Resistors During Firing. *Informacije MIDEM* **34**, 7–10 (2004).
- Hrovat, M.; Holc, J.; Belavič, D.; Bernard, J. Subsolidus Phase Equilibria in the PbO-Poor Part of the RuO₂-PbO-SiO₂ System. *Materials Letters* **60**, 2501–2503 (2006).
- Hrovat, M.; Maeder, T.; Jacq. C.; Holc, J.; D.; Bernard, J. Subsolidus Phase Equilibria in the PbO-Poor Part of the TiO₂-PbO-SiO₂ System and Its Application in Low-Temperature Thick-Film Dielectrics. *Journal of the Materials Research* **21**, 3210–3214 (2006).
- Hrovat, M.; Maeder, T.; Holc, J.; Belavič, D.; Cilenšek, J.; Bernard, J. Subsolidus Phase Equilibria in the RuO₂-Bi₂O₃-SiO₂ System. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 2221–2224 (2008).
- Marolt, T.; Škapin, S. A.; Bernard, J.; Živec, P.; Gaberšček, M. Photocatalytic Activity of Anatase-Containing Facade Coatings. *Surface Coating Technologies* **206**, 1355–1361 (2011).

10.3 Patenti

- Bernard, J.; Malič, B.; Holc, J.; Kosec, M. *Postopek za proizvodnjo KNN (K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃) keramike visoke gostote: patent: SI 21798 (A), 2005-12-31*. Urad RS za intelektualno lastnino (Ljubljana, 2005).
- Holc, J.; Bernard, J.; Malič, B.; Kosec, M. *Postopek za izdelavo goste keramike na osnovi niobatov in niobatov tantalatov alkalijskih elementov: patent: SI 22380 (A), 2008-04-30*. Urad RS za intelektualno lastnino (Ljubljana, 2008).