

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİTİK FAZ NOKTALARINA SAHİP FARKLI Ca ve Zr
İÇERİKLERİNDE BARYUM TİTANAT ESASLI FERROELEKTRİK
SERAMİK KOMPOZİSYONLARIN DOKULU ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

GÖZDE TOPRAK SÖZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİTİK FAZ NOKTALARINA SAHİP FARKLI Ca
ve Zr İÇERİKLERİNDE BARYUM TİTANAT
ESASLI FERROELEKTRİK SERAMİK
KOMPOZİSYONLARIN DOKULU ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

GÖZDE TOPRAK SÖZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**TEXTURED PRODUCTION AND
CHARACTERIZATION OF BARIUM TITANATE
BASED FERROELECTRIC CERAMIC
COMPOSITIONS WITH CRITICAL PHASE
POINTS IN DIFFERENT Ca AND Zr CONTENTS**

GÖZDE TOPRAK SÖZEN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE
2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/07/2020 tarih ve 2020/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/08/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gözde TOPRAK SÖZEN' in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ayşe BERKSOY YAVUZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Şablonlu tane büyütme yöntemi ile tane yönlendirme, piezoelektrik seramiklerin performansını artırma yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, kritik faz noktalarına sahip kurşunsuz piezoelektrik $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ($x=0.32$, $x=0.5$) ve $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ($x=0.2$) (BZT-BCT) seramiklere şablonlu tane büyütme metodu ile doku kazandırılmıştır.

Kapasitör, termistör, dönüştürücü vb. uygulamalarda kullanılan BaTiO_3 seramikleri, saf halde düşük geçirgenliğe, zayıf piezoelektrik özelliklere ve düşük Curie sıcaklığına sahiptir. Son zamanlarda Zr, Ca katkılı BaTiO_3 'ün (BZT-BCT) yüksek dielektrik ve piezoelektrik özelliklerinin keşfi ile çevre dostu kurşunsuz ferroelektrik arayışına olan ilgi artmıştır. Şablonlu tane büyütme yönteminde, plakasal şablonlar matris tozları ile karıştırılır ve şerit döküm yöntemi ile hizalanır. Matris taneleri şablonlar üzerinde epitaksiyel olarak büyür, uygulanan ısı işlem ve süre sonrası dokulu seramikler elde edilir. Bu çalışmada kristalografik olarak $\langle 001 \rangle$ yönelimine sahip dokulu seramik üretiminde, plakasal BaTiO_3 şablonlar kullanılmıştır. Rastgele yönelen (dokusuz) ve dokulu seramiklerin X-ışını kırınımı sonuçlarından yola çıkarak, dokulu seramiklerin yönelme dereceleri Lotgering faktör (f) yöntemi ile hesaplanmıştır. Matris içerisinde şablon büyümesi ile ($f = 0.66-0.94$) yüksek oranda yönelmiş dokulu seramikler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen numunelerin yapısal analizi ve elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. Numunelerin elektriksel karakterizasyonu için dielektrik sabiti ölçümleri, polarizasyon-elektrik alan ve gerinim-elektrik alan (χ -E) ölçümleri, piezoelektrik yük katsayısı ölçümü ve elektrokalorik etki ölçümleri yapılmıştır.

Geleneksel soğutma teknolojilerine çevre dostu ve düşük maliyetli alternatif arayışı elektrokalorik etkiye olan ilgiyi artırmıştır. Tez çalışması kapsamında, çevre dostu kurşunsuz BZT-BCT seramiklerin elektrokalorik davranışı dolaylı yöntem kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: BZT-BCT, Üçlü Nokta, Dokulandırma, Elektriksel Özellikler.

SUMMARY

Grain orientation by templated grain growth method is promising way to improve the performance of piezoelectric ceramics. In this study, lead-free piezoelectric $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ($x=0.32$, $x=0.5$) and $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ($x=0.2$) (BZT-BCT) ceramics are textured with templated grain growth method.

BaTiO_3 ceramics which used in capacitor, thermistor, converter, etc. applications, have small permeability, weak piezoelectric properties and low Curie temperature in pure form. Recently, interest in the search for environmentally friendly lead-free ferroelectric has increased with the discovery of the high dielectric and piezoelectric properties of Zr, Ca doped BaTiO_3 (BZT-BCT).

In the templated grain growth process, platelet particles are mixed with matrix powders and aligned with tape casting. Matrix grains grew epitaxially on the templates and resulted in textured ceramics after applied heat treatment and time. In this work, for texturization (001)-oriented BaTiO_3 (BT) platelets were utilized as templates. According to X-ray diffractions model of randomly oriented (non-textured) and textured ceramics, the degree of orientation of textured ceramics was calculated by the Lotgering factor method. The template growth into the matrix resulted in highly oriented textured ceramics ($f=0.66-0.94$) obtained successfully. Structural analysis and electrical properties of the produced samples are characterized. For the electrical characterization of the samples, dielectric constant measurements, polarization-electric field and strain-electric field (χ -E) measurements, piezoelectric charge coefficient measurement and electrocaloric effect measurements were made.

The search for an environmentally friendly and low-cost alternative to conventional cooling technologies has increased the interest in electrocaloric effect. Within the scope of the thesis, the electrocaloric behavior of environmentally friendly lead-free BZT-BCT ceramics was investigated using the indirect method.

Key Words: BZT-BCT, Triple Point, Textured, Electrical Properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesi ile yol gösteren, her türlü çalışmamda gereken tüm imkanları sağlayan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Ebru Menşur Alkoy’a ve değerli katkı ve mentörlüğünden dolayı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sedat Alkoy’a teşekkür ederim.

Tez çalışmasına FA9550-18-1-0450 nolu proje ile gerekli finansal desteği sağlayan Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) European Office’e teşekkür ederim.

Tez çalışmasının başından beri çalışmaya olan büyük katkıları için sevgili Ömer Çakmak’a, yüksek lisans eğitimim süresince ilgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Berksoy Yavuz’a ve Dr. Öğr. Üyesi M. Yunus Kaya’ya teşekkürü bir borç bilirim. Elektrokalik sonuç analizi için Sabancı Üniversitesi’nden Prof. Dr. Burç Mısırlıoğlu ve İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi’nden Dr. Öğrt. Üyesi M. Barış Okatan’a teşekkür ederim. Ayrıca, “Piezo Research” grubundaki bütün arkadaşlarıma ve X-ışını analizleri için Sayın Adem Şen’e, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri için Sayın Ahmet Nazım’a teşekkür ederim.

Eğitim sürecinin bana kazandırdığı, motivasyon kaynağı sevgili arkadaşım Havva Bayındır’a dostluğu ve destekleri için teşekkür ederim.

Hayatımın her anında her konuda yanımda olan, sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen canım annem ve babam Necla-Şahin Toprak’a ve hayata bakışını her zaman kendime örnek aldığım, en büyük şansım abim Hüseyin Sami Toprak’a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, sadece bu süreçte değil her zaman, her konuda koşulsuz benimle olan, geleceğe umutla bakmamı sağlayan hayat arkadaşım Oğuzcan Sözen’e ve minik dostum Toprak’a bana verdiği huzur ve motivasyon için sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Ferroelektrik Malzemeler	2
2.2. Relaksör Ferroelektrik Malzemeler	4
2.3. Piezoelektrik Özellikler	7
2.4. BaTiO ₃ Tipi Ferroelektrikler	9
2.5. Kurşun Esaslı Sistemler	13
2.6. Kurşun İçermeyen Sistemler	14
2.7. BZT-BCT Seramik Sistemi	15
2.7.1. (1-x)Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -x(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Seramik Sistemi	16
2.7.2. (1-x)Ba(Zr _{0.15} Ti _{0.85})O ₃ -x(Ba _{0.8} Ca _{0.2})TiO ₃ Seramik Sistemi	20
2.8. Elektrokalik Etki	21
2.8.1. Elektrokalik Etkinin Tarihçesi	21
2.8.2. Elektrokalik Etkinin Mekanizması	21
2.8.3. Elektrokalik Malzemeler ve Özellikleri	23
2.8.4. Elektrokalik Etki (ECE) Ölçüm Teknikleri	26
2.9. Ergiyik Tuz Sentezi ve Ergiyik Tuz Sentezi ile Şablon Üretimi	28
2.10. Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Karakteristikleri	29
2.11. Şerit Döküm Yöntemi ile Dokulu Seramik Üretimi	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Tozların Sentezlenmesi	33
3.2. Plakasal BaTiO ₃ (BT) Şablon Parçacıklarının Sentezlenmesi	35

3.3. Üretim Yöntemleri	37
3.3.1. Kuru Presleme Yöntemi	37
3.3.2. Şerit Döküm Yöntemi	38
3.4. Yapısal Karakterizasyon	38
3.4.1. Yoğunluk ölçümü (Arşimet Tekniği)	38
3.4.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)	39
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	39
3.5. Elektriksel Karakterizasyon	40
3.5.1. Dielektrik Sabiti Ölçümleri	40
3.5.2. Polarizasyon-Elektrik Alan ve Gerinim-Elektrik Alan (χ -E) Ölçümleri	41
3.5.3. Elektrokalik Ölçümler	41
3.5.4. Kutuplama İşlemi ve Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümleri	42
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	43
4.1. 0.8Ba(Zr _{0.15} Ti _{0.85})O ₃ -0.2(Ba _{0.8} Ca _{0.2})TiO ₃ Kompozisyonu Çalışması	43
4.1.1. 0.8Ba(Zr _{0.15} Ti _{0.85})O ₃ -0.2(Ba _{0.8} Ca _{0.2})TiO ₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi	43
4.1.2. 0.8BZT-0.2BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	44
4.1.3. 0.8BZT-0.2BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	46
4.1.4. 0.8BZT-0.2BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	48
4.2. 0.68Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -0.32(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Kompozisyonu Çalışması	53
4.2.1. 0.68Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -0.32(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi	53
4.2.2. 0.68BZT-0.32BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	54
4.2.3. 0.68BZT-0.32BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	55
4.2.4. 0.68BZT-0.32BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	57
4.3. 0.5Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -0.5(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Kompozisyonu Çalışması	61
4.3.1. 0.5Ba (Zr _{0.2} Ti _{0.8}) O ₃ -0.5(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi	61

4.3.2. 0.5BZT-0.5BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	62
4.3.3. 0.5BZT-0.5BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri	64
4.3.4. 0.5BZT-0.5BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	66
4.4. Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları	71
4.4.1. 0.68BZT-0.32BCT Seramiklerin Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları	71
4.4.2. 0.8BZT-0.2BCT Seramiklerin Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları	76
4.4.3. 0.5BZT-0.5BCT Seramiklerin Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları	80
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°	: Derece
Å	: Angström
a,b,c	: Kafes parametreleri
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde
Θ	: Bragg açısı
ε	: Dielektrik geçirgenlik
ε ₀	: Vakumun geçirgenliği
ε _r	: Dielektrik sabiti
ε _m	: Maksimum dielektrik sabiti
ΔT	: Elektroklorik sıcaklık değişimi
ΔT _m	: Curie-Weiss yasasından sapma derecesi
ΔS	: Adyabatik entropi değişimi
μC/cm ²	: Mikro coulomb/ santimetre kare
μm	: Mikrometre
C	: Kapasitans
cm	: Santimetre
d ₃₃	: Piezoelektrik yük katsayısı
dk	: Dakika
E	: Elektrik alan
E _C	: Zorlayıcı elektrik alan
t	: Tolerans faktörü
tan δ	: Dielektrik kayıp
gr/cm ³	: Gram/ santimetre küp
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
kV	: Kilovolt
kV/cm	: Kilovolt/santimetre
Log	: Logaritma

MPa	: Mega paskal
mm	: Milimetre
pm/V	: Pikometre / volt
pC/N	: Piko coulomb / newton
P	: Polarizasyon
P _{max}	: Maksimum polarizasyon
P _r	: Kalıntı polarizasyon
P _s	: Kendiliğinden polarizasyon
T	: Sıcaklık
T _C	: Curie sıcaklığı
T _m	: Maksimum geçirgenlik sıcaklığı
T _{T-C}	: Tetragonal-Kübik faz geçiş sıcaklığı
T _{R-T}	: Rombohedral-Tetragonal faz geçiş sıcaklığı
X	: Mekanik gerinim
X	: Mekanik gerilme
V	: Volt
Y	: Admitans
Z	: Empedans
ABO ₃	: Perovskit yapı
BaTiO ₃	: Baryum titanat
BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	: Baryum bizmut titanat
(BaBiT)	
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	: Bizmut titanat
(BiT)	
BiNaTiO ₃	: Bizmut sodyum titanat
(BNT)	
BiKTiO ₃	: Bizmut potasyum titanat
(BKT)	
BZT-BCT	: Baryum zirkonyum titanat-baryum kalsiyum titanat
C	: Curie sabiti
Ca	: Kalsiyum
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetresi
DC	: Doğru akım
ECE	: Elektroklorik etki
KDP	: Potasyum dihidrojen fosfat

KNaNbO_3 (KNN)	: Potasyum sodyum niyobat
MFS	: Morfotrofik faz sınırı
PbTiO_3	: Kurşun titanat
PbZrO_3	: Kurşun zirkonat
PNR	: Polar nano bölge
PPB	: Polimorfik faz sınırı
PPT	: Polimorfik faz geçişi
PT	: Kurşun titanat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T_B	: Burns sıcaklığı
T_F	: Donma sıcaklığı
Ti	: Titanyum
TP	: Üçlü faz sınırı
XRD	: X-ışını difraksiyonu
Zr	: Zirkonyum
0.68BZT- 0.32BCT	: $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.32(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$
0.8BZT- 0.2BCT	: $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ - $0.2(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$
0.5BZT- 0.5BCT	: $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) T_c sıcaklığı altında bir ferroelektrik malzeme için tipik P-E histerisiz döngüsü, b) Ferroelektrik bir malzemenin sıcaklığa karşı polarizasyonunun değişimi.	3
2.2: a) T_c ' nin altındaki bir relaksör ferroelektrik için tipik P-E histerisiz döngüsü, b) Relaksör ferroelektrikte polarizasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.	4
2.3: Ergodik ve nonergodik ferroelektriklerde domain yapısı.	5
2.4: a) Birinci ve b) ikinci derece ferroelektrik ve c) relaksör ferroelektrik için dielektrik geçirgenliğin ve kendiliğinden polarizasyonun (P_s) sıcaklığa bağlı şematik gösterimi.	6
2.5: Düz ve ters piezoelektrik etki.	8
2.6: Piezoelektriklerin alt gruplarıyla olan ilişkileri.	9
2.7: a) $BaTiO_3$ perovskit yapısı ve b) kübik-tetragonal bozulmaya bağlı iyon yer değiştirmeleri.	10
2.8: $BaTiO_3$ 'ün belirli sıcaklıklardaki fazları.	11
2.9: $BaTiO_3$ 'ün farklı fazlarında kafes parametreleri, kendiliğinden polarizasyon ve dielektrik sabiti.	12
2.10: PZT faz diyagramı.	14
2.11: $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ kompozisyonuna ait faz diyagramı.	16
2.12: $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ sisteminin modifiye edilen faz diyagramı.	17
2.13: a1) BZT-BCT faz diyagramında Tetragonal ve rombohedral fazları arasında trikritik tip MFS. a2), a3) C-R-T noktasında tetragonal ve rombohedral fazlar arasındaki polarizasyon rotasyonu için izotropik serbest enerji diyagramı. a4), a5) MFS bileşiminin oda sıcaklığında neredeyse izotropik serbest enerji diyagramı. b1) Tetragonal (T) ve ortorombik (O) fazlar arasındaki polimorfik tip MFS'nin tipik faz diyagramı. b2), b3) Polimorfik nokta için şematik anizotropik serbest	19

enerji diyagramı. b4), b5) Polimorfik MFS (oda sıcaklığı) için şematik anizotropik serbest enerji diyagramı.	
2.14: $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ sistemine ait faz diyagramı.	20
2.15: Elektrokalik etkiye dayalı soğutma çevrimi.	22
2.16: A bölgesi ve B bölgesi dopantların BaTiO_3 'ün faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.	24
2.17: Adyabatik kalorimetrenin şematik gösterimi.	27
2.18: a) Modifiye edilmiş bir DSC'nin şematik gösterimi b) Uygulanan bir elektrik alanı altındaki bir malzemenin ısı akışının grafiği.	28
2.19: Şerit döküm yöntemi ile şablon parçacıkların hizalanması.	31
3.1: BZT-BCT toz sentezi ve numune üretimi akış şeması.	34
3.2: I. Aşama: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sentezi akış şeması.	35
3.3: II. Aşama: $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sentezi akış şeması.	36
3.4: III. Aşama: Son ürün plakasal BaTiO_3 sentezi akış şeması.	36
3.5: Kuru presleme yönteminin akış diyagramı.	37
3.6: Empedansın tanımı ve vektörel gösterimi.	41
4.1: 1200°C 'de 3 saat kalsine edilen $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-0.2(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ tozunun XRD deseni ve tane boyutu dağılımı.	44
4.2: $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ kuru pres numuneye ait XRD deseni.	45
4.3: $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ kuru pres numunenin parlatılmış a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.	45
4.4: $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ dokulu ve dokusuz seramiklere ait XRD deseni.	47
4.5: Sentezlenen BaTiO_3 şablona ait X ışını kırınım deseni ve SEM analizi.	47
4.6: $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ dokusuz numunenin a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.	48
4.7: a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemiyle üretilen b) dokusuz c) dokulu $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.	49
4.8: Kuru pres, dokulu ve dokusuz $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ seramiklerin a) bipolar gerinim-elektrik alan b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.	50
4.9: $0.8\text{BZT}-0.2\text{BCT}$ seramiklerin kıyaslamalı histerisiz eğrileri.	51

4.10:	1200°C’de 3 saat kalsine edilen 0.68Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -0.32(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ tozunun X-ışını kırınımı deseni ve parçacık boyut dağılımı.	53
4.11:	0.68BZT-0.32BCT kuru pres numuneye ait XRD deseni.	54
4.12:	0.68BZT-0.32BCT kuru pres numunenin a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.	55
4.13:	0.68BZT-0.32BCT dokulu ve dokusuz seramiklere ait XRD deseni.	56
4.14:	0.68BZT-0.32BCT dokusuz seramiğin a) yüzey ve b) kesit, dokulu seramiğin c) yüzey ve d) kesit SEM mikrografları.	57
4.15:	a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemi ile üretilen b) dokusuz c) dokulu 0.68BZT-0.32BCT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.	58
4.16:	0.68BZT-0.32BCT seramiklerin kıyaslamalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.	59
4.17:	0.68BZT-0.32BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin kıyaslamalı polarizasyon-elektrik alan eğrileri.	60
4.18:	1200° C’de 6 saat kalsine edilen 0.5Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8}) O ₃ -0.5(Ba _{0.7} Ca _{0.3}) TiO ₃ tozunun X-Işını kırınımı deseni ve tane boyutu dağılımı.	62
4.19:	0.5BZT-0.5BCT kuru pres numuneye ait XRD deseni.	63
4.20:	0.5BZT-0.5BCT kuru pres numunenin a) kesit ve b) yüzey SEM mikrografları.	63
4.21:	0.5BZT-0.5BCT dokulu ve dokusuz seramiklerin XRD deseni.	65
4.22:	1440°C’de 6 saat koşulunda sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT a) dokusuz ve b) dokulu seramiklerin, c) 1440°C’de 12 saat koşulunda sinterlenen dokulu ve d) 1480°C’de 12 saat koşulunda sinterlenen dokulu seramiklerin SEM mikrografları.	65
4.23:	a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemi ile üretilen b) dokusuz c) dokulu 0.5BZT-0.5BCT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.	67
4.24:	0.5BZT-0.5BCT seramiklerin kıyaslamalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.	68
4.25:	0.5BZT-0.5BCT seramiklerin kıyaslamalı histerisiz eğrileri.	69

4.26:	0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki kuru pres seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	72
4.27:	0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	73
4.28:	0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	74
4.29:	0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	75
4.30:	0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	76
4.31:	0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki kuru pres seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	77
4.32:	0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	78
4.33:	0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	79
4.34:	0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.	80
4.35:	0.5BZT-0.5BCT kompozisyonuna sahip; a) kuru pres, b) dokusuz ve c) dokulu seramiklerin farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri.	81

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kurşun içeren-kurşun içermeyen bazı malzemelerin elektrokalorik tepkileri.	25
3.1: BZT-BCT toz sentezi için kullanılan hammaddeler ve özellikleri.	33
4.1: Farklı sinterleme koşullarında sinterlenen 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna ait kuru pres, dokusuz ve dokulu numunelerin elektriksel özellikleri.	52
4.2: 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.68BZT-0.32BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu numunelerin elektriksel özellikleri.	60
4.3: 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu numunelerin elektriksel özellikleri.	70

1. GİRİŞ

Piezoelektrik malzemeler, mekanik stres ve elektrik yükü arasında bir dönüştürücü olarak işlevselliği sebebiyle, modern teknolojiye ve günlük yaşamda çeşitli elektronik cihazların üretiminde kullanılmaktadır [1]. Yarım yüzyıl boyunca, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ katı ergiyiği (PZT) gibi kurşun esaslı piezoelektrik seramikler, üstün özellikleri nedeniyle piezoelektrik uygulamalarda kullanılır [2]. Fakat bilindiği üzere, yüksek sıcaklıkta ($\sim 550^\circ\text{C}$) buharlaşabilen kurşunun yüksek toksisitesi nedeniyle kurşun içeren seramikler insan sağlığı ve çevre için zararlıdır. Kurşun esaslı piezoelektrik seramiklerin kullanımı ve geri dönüşümü büyük endişe yaratmaktadır. Bu sebeple, PZT ile karşılaştırılabilir piezoelektrik yanıtı sahip, kurşun içermeyen piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi bir gereksinimdir.

BaTiO_3 esaslı BZT-BCT katı ergiyik sistemi kurşun içermeyen piezoelektrik seramikler için iyi bir adaydır. Bu bağlamda, yapılan bir çalışmada, kurşun içermeyen BZT-BCT katı çözeltisinin dar bir sıcaklık aralığında da olsa, yumuşak PZT'den daha yüksek piezoelektrik katsayısına ($d_{33} \sim 620$ pC/N) sahip olması, BZT-BCT seramiklerine olan ilgiyi artırmıştır [3].

Polikristalin ferroelektrik seramiklerin kristalografik olarak dokulandırılması, piezoelektrik özelliklerde artış sağlamanın yollarından biridir. Şablonlu tane büyütme metodu (ŞTB), tek kristal benzeri özelliklere sahip dokulu seramiklerin üretilmesini sağlar. Şekillendirme sırasında hizalanmayı kolaylaştırmak için tek kristal şablon parçacıkların anizometrik olması gerekir. Şerit döküm yöntemi ve şablonlu tane büyütme metodu kombinasyonu ile yüksek doku oranına sahip seramikler üretmek mümkündür [4].

Elektrokalorik etki (ECE), mevcut soğutma cihazlarına kıyasla daha çevre dostu ve daha yüksek enerji verimliliğine sahip yeni jenerasyon ısıtma ve soğutma cihazlarında potansiyel kullanımı sebebiyle, son zamanlarda dikkat çekmektedir. Elektrokalorik etki, uygulanan harici elektrik alana tepki olarak sıcaklıkta değişiklik gösteren ferroelektrik malzemelerdeki elektriksel ve termal özelliklerinin birleşimi olarak tanımlanabilir [5]. Tez çalışması kapsamında farklı kompozisyonlara sahip dokulu ve dokusuz BZT-BCT kurşunsuz seramiklerin üretimi ve yapısal-elektriksel özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, BZT-BCT seramiklerdeki elektrokalorik etki de araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

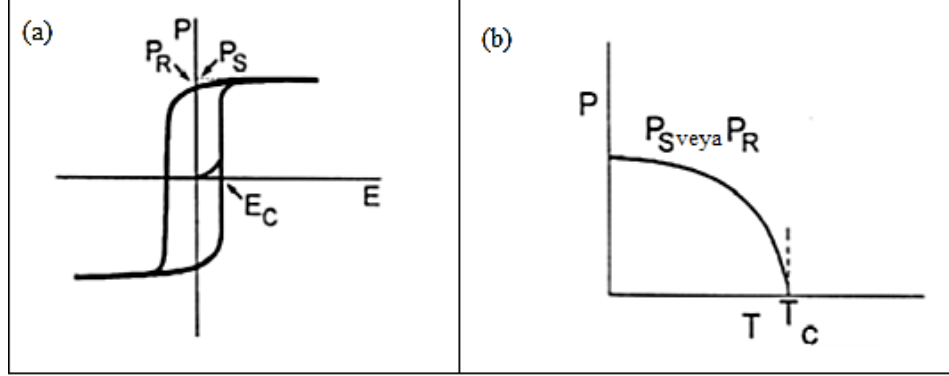
2.1. Ferroelektrik Malzemeler

Ferroelektrikler, harici elektrik alanı altında değiştirilebilen kendiliğinden polarizasyona sahip dielektrik malzemelerdir. Kendiliğinden polarizasyon, polarizasyon yönlerinde uygulanan elektrik alan ile arttırılabilir veya azaltılabilir. Kendiliğinden polarizasyon, kristal içindeki merkez atomun dengede olmaması durumudur [6]. Ferroelektrikler ilk olarak 1921 yılında Valasek ve arkadaşları [7] tarafından Rochelle Salt ile keşfedilmiştir. Ferroelektrik malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda büyük sıçrama 1950'li yıllardan önce baryum titanatın (BaTiO_3) keşfedilmesi ile birlikte gerçeklemiştir ve kapasitör uygulamalarında, piezoelektrik dönüştürücü cihazlarında kullanılmasına yol açmıştır. O zamandan beri, kurşun titanat (PT) gibi perovskitler ya da Aurivillius fazları, tungsten bronzları gibi daha karmaşık yapılar dahil olmak üzere pek çok ferroelektrik seramik geliştirilmiştir.

Ferroelektrik malzemeler polar kristallerdir. Ferroelektrikliğin kökenini anlamak için 32 kristal simetri sınıfı arasındaki farklılıkları anlaşılmalıdır. 32 kristal sınıfı arasında 11'i sentrometrik olduğu için ferroelektrik özellik gösteremez. Elektrik alanının uygulanması ile, bu malzemeler lineer olarak polarize edilir ve dielektrik polarizasyon sergiler. Kalan 21 kristal sınıfı piezoelektrik kristallerdir (bir tanesi hariç). Bu malzemelerde, mekanik gerilmenin uygulanması elektrik akımının belirli bir yönde akmasına sebep olur. 20 piezoelektrik sınıftan 10'u birim hücre başına tek bir polar eksene sahiptir ve bu nedenle kendiliğinden polarize olur ve sıcaklığa bağlıdır, bu malzemeler piroelektrik malzemelerdir [8].

Kendiliğinden kutuplaşmaya neden olan dipoller, uygulanan harici elektrik alanı altında bir histerisiz döngüsü vererek tersine çevrilebilirse, bu malzemelere ferroelektrik malzemeler denir. Ferroelektrik malzemelerde bir polarizasyon yönünden diğerine (domain duvar hareketi) geçiş yaparken enerji bariyerinin sonucu olarak ferroelektrik histerisiz döngüsü oluşur. Şekil 2.1.a)'da ferroelektrik histerisiz döngüsü verilmiştir [9]. Ferroelektrik bir malzemedeki benzer polarizasyon yönelimlerine, ferroelektrik domainler denir. Bu domainler domain duvarları ile ayrılır. Ferroelektrik bir malzemeye elektrik alanının uygulanması, polarizasyon yönünün elektrik alanının uygulama yönüne paralel olan domainlerin büyümesine yol

açar. Domainlerin büyümesine bir domain duvar hareketi eşlik eder. Ferroelektrik malzemenin kendiliğinden polarizasyonu kalan polarizasyon (P_r), polarizasyonu sıfıra düşürmek için gereken elektrik alanı zorlayıcı alan (E_c) ve doygunluk polarizasyonu P_s olarak adlandırılır.



Şekil 2.1: a) T_c sıcaklığı altında bir ferroelektrik malzeme için tipik P-E histerisiz döngüsü, b) Ferroelektrik bir malzemenin sıcaklığa bağlı polarizasyonunun değişimi.

Piroelektrik olan bu malzemeler, Curie sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılan belirli bir faz geçiş sıcaklığının altında ferroelektriklik gösterir ve bu sıcaklığın üzerinde paraelektriktir. Ferroelektrik malzemelerde, Curie sıcaklığı boyunca soğutulurken, yapı ve özelliklerde önemli değişikliklere sebep olan birinci veya ikinci dereceden faz geçişleri gözlenir. Şekil 2.1.b)'de gösterildiği gibi, polarizasyon (P) T_c 'nin üzerinde kaybolur. Curie sıcaklığında polarizasyon birinci dereceden geçişte süreksiz olarak azalırken, ikinci dereceden faz geçişi için sürekli bir şekilde azalır [9]. Ayrıca, dielektrik geçirgenlik T_c 'nin üstünde azalır ve birinci derecen geçişte T_c 'de keskin ve dar bir pik gösterir. Curie sıcaklığının üzerinde ($T > T_c$), ferroelektrik kristallerde dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığı Eşitlik (2.1)'de verilen Curie-Weiss yasası ile açıklanır:

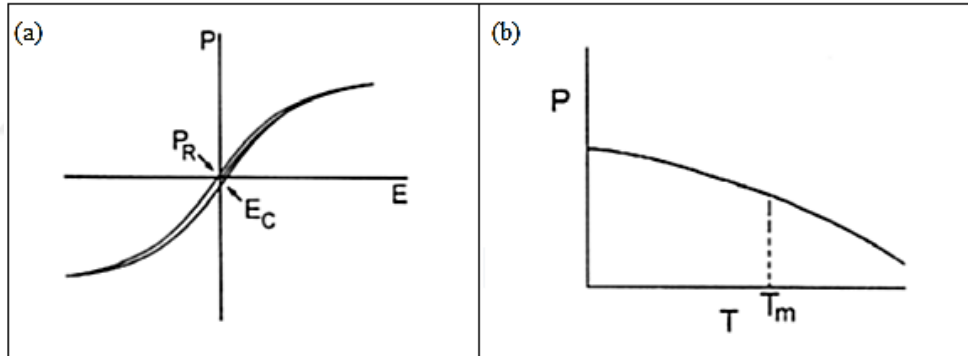
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_c} \quad (2.1)$$

Eşitlikte yer alan C Curie sabitini ve ε_0 vakum ortamındaki geçirgenliği ifade etmektedir.

2.2. Relaksör Ferroelektrik Malzemeler

Relaksör ferroelektrikler, ferroelektrik malzemenin matrisi içindeki konakçı iyonların değerliğinden farklı değeriğe sahip iyonların kimyasal ikamesinden kaynaklanır. Kimyasal süstitüsyonlar sonucu kafeste bozulmalar meydana gelir ve ferroelektrik domainler küçük polar nano bölgelere ayrılır [3, 4].

Relaksörler, rastgele dağılmış dipol moment yönlerine sahip polar nano bölgeler (PNR) olarak bilinen yerel homojensizlikler içeren bir ferroelektrik malzeme sınıfıdır. Polar nano bölgeler kristalin davranışını önemli ölçüde etkiler ve kristale benzersiz özellikler kazandırır. PNR lokal yapısı, genellikle, içinde bulundukları matrisin kafes yapısından farklıdır. Relaksör malzemeler, elektrik alan uygulayarak ferroelektrik duruma dönüştürülebilen nanoskopik yapıları nedeniyle ek serbestlik dereceleri sunar. Ortaya çıkan büyük entropi değışiklikleri elektrokalorik etkide (ECE) artış sağlamaktadır [6–8].



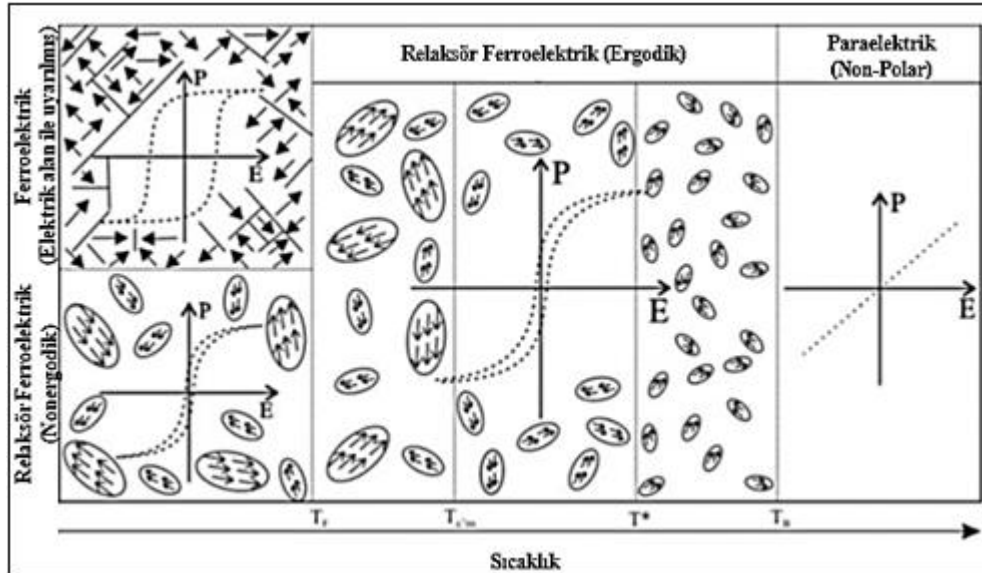
Şekil 2.2: a) T_C 'nin altındaki bir relaksör ferroelektrik için tipik P-E histerisiz döngüsü, b) Relaksör ferroelektrikte polarizasyonunun sıcaklığa bağlı değışimi.

Relaksör ferroelektriklerin normal ferroelektriklerden farkı, dielektrik geçirgenliğin frekansa bağlı olarak, keskin ve dar bir pik yerine geniş (yayvan) bir pike sahip olmasıdır. Bu dağınık (yayvan) faz geçişi, kompozisyonel dalgalanmalar ve farklı ferroelektrik faz geçiş sıcaklıklarına sahip uzun nano bölgelerin varlığından kaynaklanır [9].

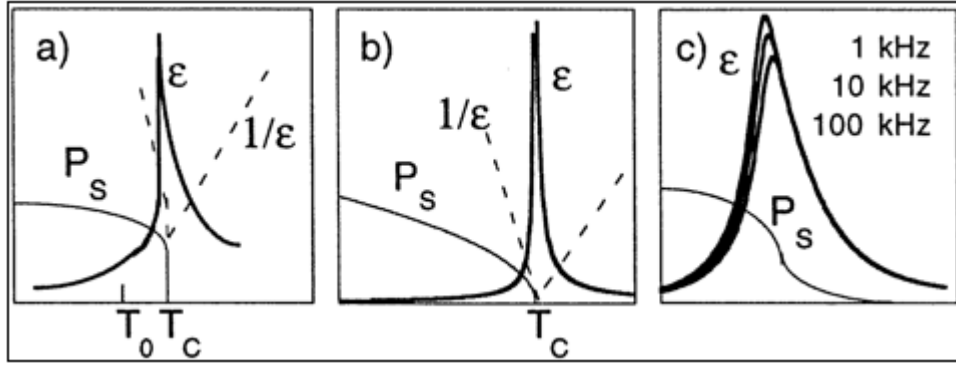
Şekil 2.2.b)'de görüldüğü gibi relaksör ferroelektriklerde, normal bir ferroelektriğin aksine, geçiş sıcaklığının üzerinde polarizasyon kaybolmaz. Polarizasyon, T_m sıcaklığının üzerinde nano domainlerin varlığı sebebiyle yavaş bir şekilde azalır. Şekil 2.2.a)'da gösterildiği gibi, relaksör ferroelektriklerin elektrik alan-

polarizasyon eğrileri de normal ferroelektriklerden farklıdır. Makro boyutlu ferroelektrik domainlerin katkısı ile yüksek kalıntı polarizasyona ve zorlayıcı alana sahip, güçlü histeretik özellikler sergileyen normal ferroelektriklere kıyasla, relaksörler çok dar histerisiz eğrilerine sahiptir [9]. Relaksörlerde, yeterli elektrik alan altında yüksek doygunluk polarizasyonu elde etmek mümkündür. Fakat elektrik alanın giderilmesi ile rastgele hallerine geri dönen PNR'lar sebebiyle polarizasyon devam etmez.

Relaksör ferroelektrikleri, ergodik ve nonergodik relaksörler olmak üzere iki alt gruba ayırmak mümkündür [14]. Şekil 2.3'te ergodik ve nonergodik relaksörlerdeki domain yapısının şematik temsili göstermektedir. Polar nano bölgeler (PNR) için iki farklı sıcaklık tanımlanabilir. Şekil 2.3'te nonergodik relaksör ferroelektrikten paraelektrik faza geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan Burns sıcaklığı (TB) görülmektedir. TF nonergodik ve ergodik relaksör arasındaki geçişin meydana geldiği donma sıcaklığıdır. TF sıcaklığının altında, nonergodik relaksörler ferroelektrik histerisiz gösterir ve bu davranış elektrik alan ile uyarılabilir. TF sıcaklığında dielektrik davranış neredeyse frekandan bağımsızdır. Malzeme elektrik alan altında soğutulduğunda, ferroelektrik domainler görünür hale gelir. Domain paterni, elektrik alanın giderilmesi ile ve malzemenin tekrar ısıtılması ile TF sıcaklığında kaybolur.



Şekil 2.3: Ergodik ve nonergodik ferroelektriklerde domain yapısı.



Şekil 2.4: a) Birinci ve b) ikinci derece ferroelektrik ve c) relaksör ferroelektrik için dielektrik geçirgenliğin ve kendiliğinden polarizasyonun (P_s) sıcaklığa bağlı şematik gösterimi.

Dielektrik özelliklere bakıldığında, Şekil 2.4'te ferroelektrik malzemede a) 1.dereceden faz geçişi, b) 2.dereceden faz geçişi ve c) relaksör ferroelektrik için dielektrik geçirgenliğin ve kendiliğinden polarizasyonun (P_s) sıcaklığa bağlı şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, ferroelektrikler dielektrik maksimuma keskin bir geçiş ile ulaşır ve frekans bağımlılığı yoktur. Relaksör ferroelektrikler ise geniş bir sıcaklık aralığında frekansa bağlı bir dielektrik davranış gösterir ve frekansa bağlı olarak dielektrik maksimum daha yüksek sıcaklıklara geçer. Normal bir ferroelektrik seramik T_c üzerinde Curie-Weiss yasasına uygun davranış sergiler. Ancak relaksör ferroelektrik malzemelerde, dielektrik sabitinin tersi ile sıcaklık arasındaki ilişki Uchino ve Nomura fonksiyonuna [15,16], yani modifiye edilen Curie-Weiss eşitliğine uygunluk sergiler. Eşitlik (2.2)'de modifiye edilmiş Curie-Weiss yasası verilmektedir.

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (2.2)$$

Eşitlikte yer alan ϵ_r , T sıcaklığındaki dielektrik sabitini, T_m en yüksek dielektrik sabitinin görüldüğü sıcaklığı, ϵ_m maksimum dielektrik sabitini, C Curie sabitini, γ ise yayılım sabitini ifade etmektedir. Normal ferroelektrik malzemeler için $\gamma=1$ olurken, yayınımsal faz geçişine sahip relaksör ferroelektriklerde bu değer 2'dir [17].

2.3. Piezoelektrik Özellikler

“Piezo” kelimesi Yunanca kökenli olup sıkışma ya da mekanik kuvvete karşılık gelen bir sözcüktür. Piezoelektriklik, uygulanan bir mekanik kuvvete tepki olarak elektriksel potansiyel oluşturan kuvars, turmalin, sfalerit ve Rochelle tuzu gibi bazı kristallerin bulunmasıyla 1880 yılında Jacques ve Pierre kardeşler tarafından keşfedilmiştir [18].

Piezoelektriklik mekanik enerjiyi elektrik enerjisine (düz piezoelektrik etki) veya elektrik enerjisini mekanik enerjiye (ters piezoelektrik etki) dönüştürme yeteneği olarak tanımlanır. Piezoelektrik etki, uygulanan stresin bir sonucu olarak elektrik dipol momentlerinin indüklenebildiği, simetri merkezi olmayan kristallerin çoğu sınıfında ortaya çıkar. Bu durumda tüm ferroelektrik malzemeler kristal kafeslerindeki kutuplu yapılarından dolayı piezoelektrik özellik gösterirler [19]. Neumann prensibine göre bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek zorundadır [20].

Düz piezoelektrik etkinin matematiksel ifadesi:

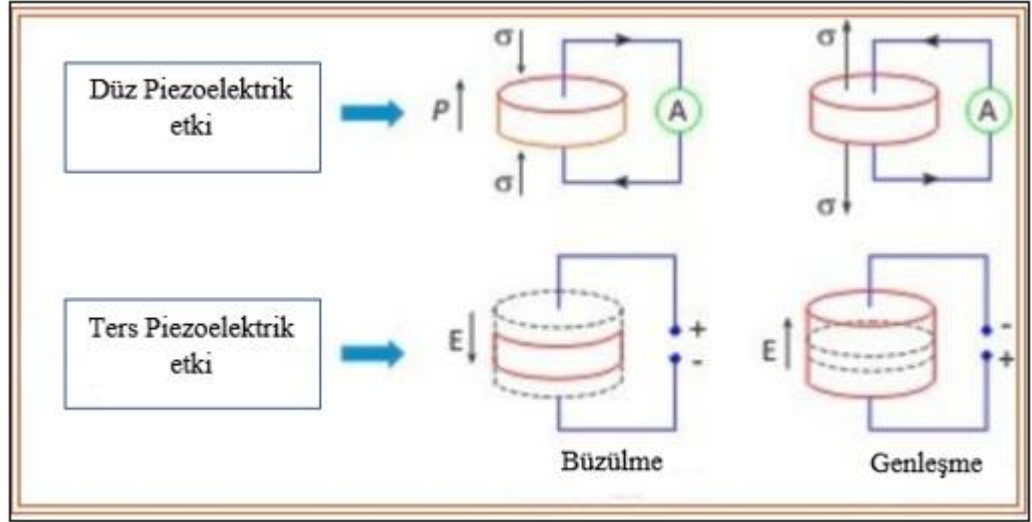
$$D_i = d_{ijk}X_{jk} \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)’te D_i , elektriksel yer değiştirmeyi, d_{ijk} piezoelektrik yük katsayısını ifade eder, 3.dereceden bir tensördür; X_{jk} uygulanan stresi ifade eder, 2. dereceden bir tensördür.

Ters piezoelektrik etkinin matematiksel ifadesi:

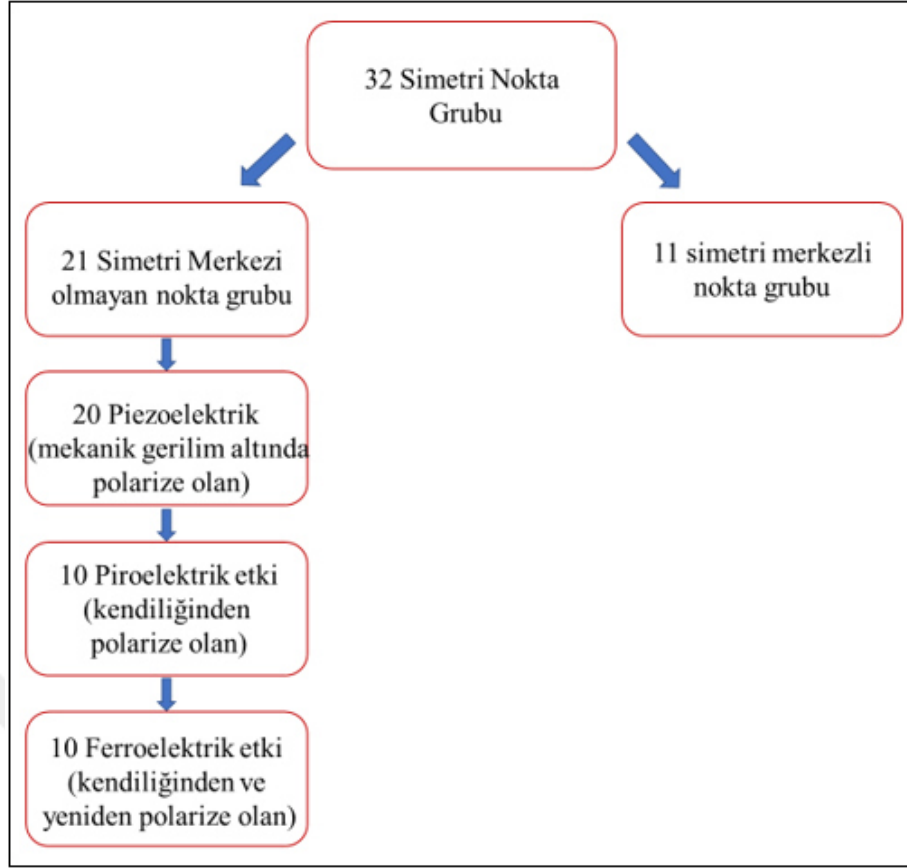
$$x_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (2.4)$$

Eşitlikteki x_{ij} , gerinim ve E_k , uygulanan elektrik alanı temsil eder. Piezoelektrik katsayısı d_{ijk} , serbest sınır koşullarında hem düz hem de ters piezoelektrik etki için sayısal olarak aynıdır. Şekil 2.5’te düz ve ters piezoelektrik etki gösterilmektedir. Ayrıca, 3.derece tensör notasyonu d_{ijk} , genelde d_{ijk} ’e kısaltılmaktadır. Yani $j' = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, $jk = 11, 22, 33, 23$ ya da $32, 13$ ya da $31, 12$ ya da 21 ’e karşılık gelmektedir (Örneğin $d_{333} = d_{33}$, $d_{311} = d_{31}$) [13, 14].



Şekil 2.5: Düz ve ters piezoelektrik etki.

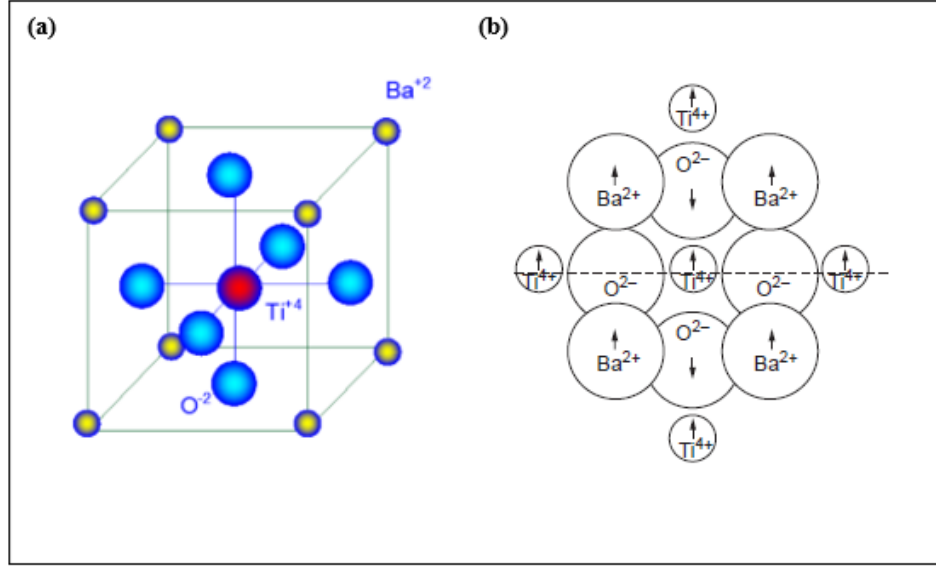
Tüm kristaller 32 nokta grubuna ayrılır. 32 nokta grubu da 7 temel alt gruba ayrılır. Bunlar artan simetriye göre; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral (trigonal), hegzagonal ve kübiktir. 32 nokta grubu arasında 21 tanesi merkezi simetrik değildir (piezoelektriklik için gerekli bir koşul), 20 tanesi piezoelektriktir, kalan 1 grup ise bir simetri merkezine sahip olmamasına rağmen, diğer simetri elemanlarının karışımı olması nedeniyle piezoelektrik değildir [18]. 20 nokta grubunun 10 tanesi mekanik kuvvet altında polarizasyona uğrar, kalan 10 tanesi ise kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Bu kristallerde kalıcı polarizasyon bulunduğundan kristal hem piezoelektrik hem de piroelektrik davranış gösterir. Bu 10 grubun altında da kendiliğinden ve yeniden yönlendirilebilir polarizasyon gösteren malzemelerin oluşturduğu bir alt grup bulunur. Bu alt grup ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik davranışlarının hepsini gösterir. Şekil 2.6'da piezoelektriklerin alt gruplarıyla olan ilişkileri verilmiştir.



Şekil 2.6: Piezoelektriklerin alt gruplarıyla olan ilişkileri.

2.4. BaTiO₃ Tipi Ferroelektrikler

Perovskit kristallerinin genel formülü ABO_3 'tür, A atomu birim hücrenin köşelerinde bulunan katyonları temsil ederken, B atomu kristalin merkezinde bulunan katyonu temsil eder ve O^{-2} ise oktahedrada B atomlarını çevreleyen oksijen anyonudur. BaTiO₃ yapısı incelendiğinde, kübik hücrenin merkezinde +4 değerlikli titanyum iyonu ile oksijen oktahedrasından oluşmaktadır. Kristal kafesin yük dengesi ve kararlılığı köşelerde bulunan +2 değerlikli baryum iyonu tarafından sağlanmaktadır. Hücrenin gerekli ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerle ilgili kısmı TiO₆ oktahedron (sekiz yüzlü) ile temsil edilir [22]. Şekil 2.7.a)'da BaTiO₃ kristal yapısı görülmektedir [9].



Şekil 2.7: a) BaTiO₃ perovskit yapısı ve b) kübik-tetragonal bozulmaya bağlı iyon yer değiştirmeleri.

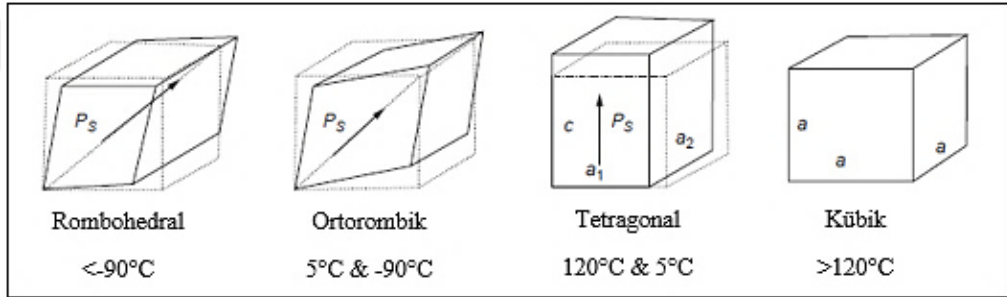
BaTiO₃ yapısında, A ve B pozitif iyonlarının toplam yükü +6 olmalıdır ve boyutları farklı olmalıdır. Küçük olan ve daha büyük yüke sahip olan iyon geçiş metali olmalıdır. BaTiO₃'e bakıldığında Ti, 3d geçiş elementidir ve komşularıyla kovalent bağ oluşturur. Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapı yaklaşık 0,68 Å ve Ba²⁺ iyonunun yarıçapı yaklaşık 1,35 Å'dir. Bu iyonlar O²⁻ iyonları ile oktahedral kafes formundadır. Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, birim hücre kübik yapıdadır. Bunun yanısıra, birim hücre yapısı sıcaklığa bağlıdır. Belirli bir geçiş sıcaklığında, birim hücrenin yapısı kararsız hale gelir ve daha kararlı bir yapıya dönüşmek ister. Curie sıcaklığında (T_C), oktahedral kafes deforme olur ve pozitif iyonlar merkez dışı pozisyonlara taşınır. Kristal, kübik birim hücrenin bir kenar boyunca gerilmesi sonucu tetragonal yapıya dönüşür. Tetragonal yapıyı oluşturmak için, Ba²⁺ iyonları kübik yapıdaki orijinal konumlarından 0,05 Å yukarı, Ti⁴⁺ iyonları 0,1 Å yukarı ve O²⁻ iyonları da 0,04 Å aşağıya kayar. İyon kaymaları sonucunda, pozitif yüklerin ve negatif yüklerin ağırlık merkezi denk gelmez. Bu nedenle birim hücre kalıcı olarak polarize olur ve kendiliğinden polarizasyona yol açan kalıcı dipoller gibi davranırlar. Şekil 2.7.b)'de kübik-tetragonal bozulmaya bağlı iyon yer değiştirmeleri verilmiştir [23].

Goldschmidt'e göre, perovskit yapısının oluşumu için, A, B ve O iyonlarının iyonik yarıçapları r_A , r_B ve r_O arasındaki ilişki şu şekilde olmalıdır:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.5)$$

Eşitlikteki t tolerans faktörü olarak adlandırılır. İdeal kübik perovskit yapı için $t=1.0$ olmalı ve r_A , r_B ve r_O sırasıyla büyük katyon, küçük katyon ve anyonun iyonik yarıçapını ifade etmelidir. Genel olarak ferroelektrik ABO_3 'te en stabil yapı $t \geq 1$ için tetragonal, $t \approx 1$ için kübik ve $t < 1$ için rombohedral veya ortorombik simetrilerdir [24].

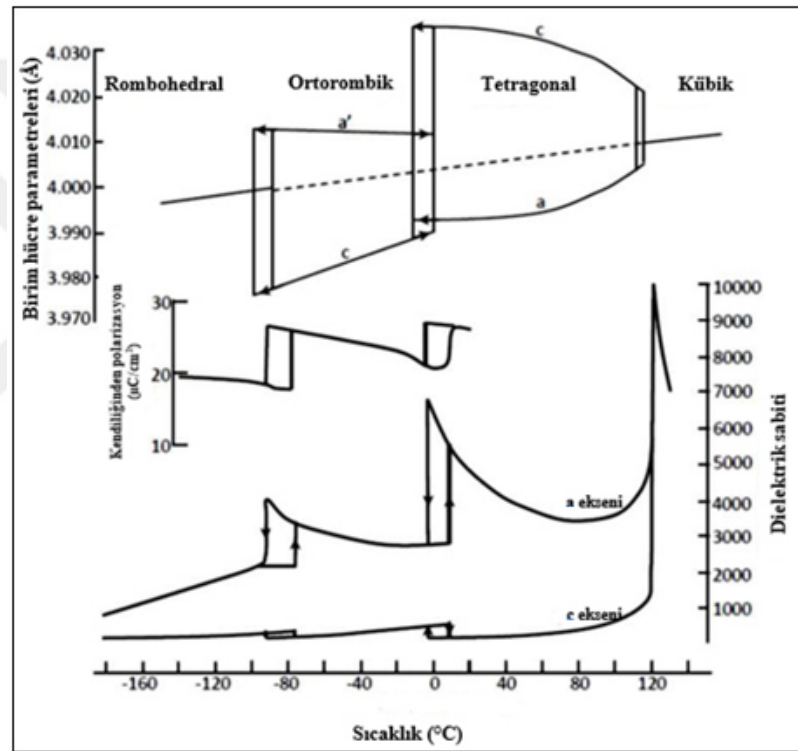
Curie noktasının üstünde, $BaTiO_3$ kübik yapıdadır. Curie noktasının altında yapı, c yönü boyunca bir dipol momenti ile tetragonal forma distorse olur. Diğer dönüşümler $0^\circ C$ ve $-90^\circ C$ 'ye yakın sıcaklıklarda meydana gelir. $5^\circ C$ 'nin altında, birim hücre polar eksen yüzey köşegenine paraleldir, $90^\circ C$ 'in altında ise birim hücre ortorombiktir ve polar eksen hacim köşegeni boyunca rombohedraldır. $BaTiO_3$ 'ün çeşitli fazları Şekil 2.8'de gösterilmiştir [21].



Şekil 2.8: $BaTiO_3$ 'ün belirli sıcaklıklardaki fazları.

$BaTiO_3$ tetragonal (4mm) bir ferroelektriktir. Tetragonal birim hücre kübik yapının distorse olmasından kaynaklanır. Ferroelektriklik, oksijenin (yüzey merkezinde) ve titanyumun (hacim merkezinde) $\langle 100 \rangle$ boyunca zıt yönlerde merkez dışı yer değiştirmesinden kaynaklanır. Sonuç olarak, kübün kenarlarından biri tetragonal fazın polar c eksenine haline gelmek üzere uzatılır. Bu sayede, tetragonal fazda 90° ve 180° domain duvarları oluşur. $50^\circ C$ ila $-90^\circ C$ sıcaklık aralığında $BaTiO_3$ 'ün yapısı ortorombiktir. Ortorombik faz, orijinal kübik birim hücrenin $\langle 110 \rangle$ yönü boyunca polar eksenine olan ferroelektrik bir fazdır. 12 eşdeğer $\langle 110 \rangle$ yön vardır. Titanyum ve oksijen iyonlarının kübik yönlerden biri boyunca yer değiştirmesi, orijinal kübik birim hücrenin yüzey köşegenlerinin uzamasına ve kübün kesilmesine yol açar. $-90^\circ C$ 'nin altında, yeni bir ferroelektrik faz olan Rombohedral yapı (3m) ortaya çıkar. Bu faz için polar eksen, 8 eşdeğer orijinal kübik $\langle 111 \rangle$ yönünden biri boyunca uzanır. Rombohedral bozunma, orijinal kübik hücrenin hacim köşegenlerinden biri boyunca gerilmesi olarak görselleştirilebilir. $BaTiO_3$ 'ün farklı fazlarında dielektrik sabiti, kendiliğinden polarizasyon ve kafes parametresinin

değişimi, Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ve oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tetragonal faz stabil olduğu için, BaTiO₃’ün tetragonal fazı çoğu araştırmanın ilgi odağı olmuştur. 90° ve 180° domainlerin varlığı nedeniyle, DC elektrik alanının yokluğunda tetragonal fazın tek bir kristali için bile makroskopik kendiliğinden polarizasyon gözlenmez. DC alanının uygulanması ile domainler birleşerek monodomain kristalleri oluşturur. Uygulanan harici DC alanı boyunca tüm alanların yönlendirilmesi BaTiO₃ seramik için mümkün değildir. Bu sebeple, tek kristaller ile kıyaslandığında seramik numuneler daha düşük doygunluk polarizasyonu ve kalıntı polarizasyona sahiptir [18–20].

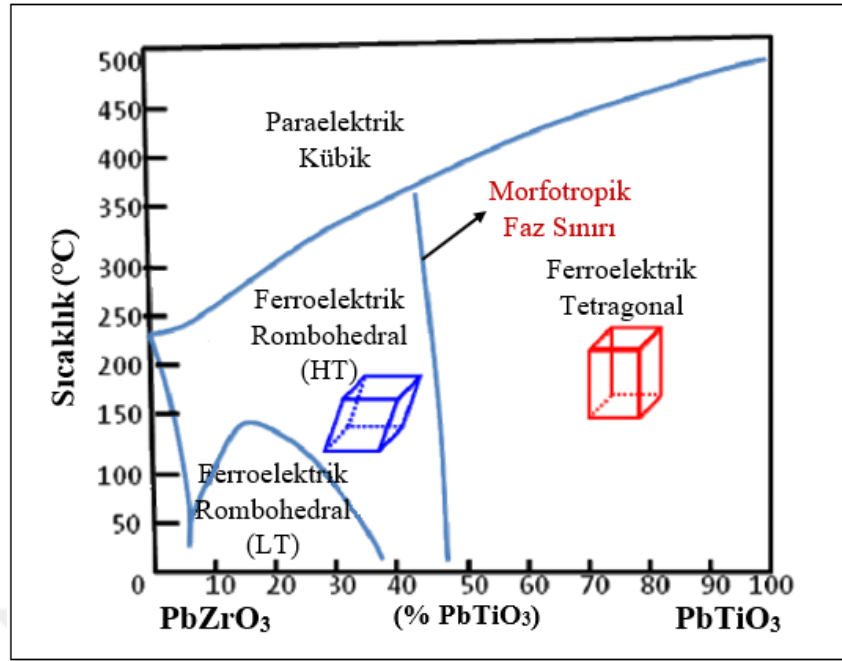


Şekil 2.9: BaTiO₃’ün farklı fazlarında kafes parametreleri, kendiliğinden polarizasyon ve dielektrik sabiti.

2.5. Kurşun Esaslı Sistemler

Kurşun bazlı malzemeler, mükemmel elektriksel özellikleri nedeniyle sensörler, aktüatörler, akustik yayıcılar, filtreler, transdüserler ve kapasitörler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. PZT, ferroelektrik kurşun titanat (PbTiO_3) ve anti-ferroelektrik kurşun zirkonatın (PbZrO_3) belirli oranlarda birleşmesiyle oluşan, perovskit yapıda (ABO_3) kristallenen ve genel formülü $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ olan çok bileşenli bir katı çözelti sistemidir. Çok çeşitli katkı maddeleri ile katkılama yapılarak, belirli uygulamalar için ‘sert’ ve ‘yumuşak’ PZT piezoelektrikler üretmek mümkündür [28]. Ayrıca, Zr:Ti oranının değiştirilmesiyle katı çözeltiler oluşturmak mümkündür. "Zr" zengini kompozisyonlar için yapı rombohedral, "Ti" zengini kompozisyonlar için ise tetragonaldir. Hem rombohedral hem de tetragonal fazların bir arada bulunduğu ara kompozisyonlar Morfotropik faz sınırında (MFS) bulunur (Şekil 2.10). Oda sıcaklığında, morfotropik faz sınırı Zr:Ti~53:47 noktasında bulunur. PZT’de Morfotropik faz sınırı, altısı tetragondan, sekizi rombohedralden gelen düşük enerji bariyerine sahip on dört olası polarizasyon yönü ile ilişkilidir. Kutuplama işlemi ile bu polarizasyon yönleri optimum şekilde yönlendirilerek çok yüksek piezoelektrik ve dielektrik özellikler elde edilir [15, 22].

Fakat, PZT’nin bir bileşeni olan kurşun oksit oldukça toksiktir ve yüksek sıcaklıkta buharlaşması sebebiyle özellikle sinterleme ve kalsinasyon işlemlerinde toksisitesi daha da artar ve hem çevre kirliliğine sebep olur hem de sağlık açısından sıkıntılara yol açar. Bu sebeplerle PZT küresel bir kısıtlama ile karşı karşıyadır. Geçmişte araştırmacılar tarafından alternatif kurşunsuz materyaller geliştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur, ancak özellikler PZT sistemine yakın değildir. Bu nedenle, kurşun esaslı malzemelere alternatif olarak kurşunsuz malzemeler geliştirmek son derece önemlidir.



Şekil 2.10: PZT faz diyagramı.

2.6. Kurşun İçermeyen Sistemler

Kurşunsuz piezoelektrik malzemeler BaTiO_3 (BT), BiNaTiO_3 (BNT), BiKTiO_3 (BKT), KNaNbO_3 (KNN) vb. gibi perovskitler, perovskit olmayan bizmut tabakalı yapılar (BLSF) ve perovskit olmayan tungsten-bronze tipi ferroelektrikler olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Son zamanlarda BaTiO_3 (BT), BiNaTiO_3 (BNT), BiKTiO_3 (BKT), KNaNbO_3 (KNN) gibi perovskit esaslı kurşunsuz seramikler ve katı çözeltileri aktif olarak incelenmiştir ve bu malzemeler kurşunsuz piezoelektrikler arasında nispeten büyük piezoelektrik sabitleri (d_{33}) nedeniyle aktüatör ve yüksek güçlü uygulamalar için uygundur. Bunun yanı sıra, düşük Curie sıcaklıkları (T_c) veya düşük depolarizasyon sıcaklıkları (T_d), kutuplama işlemlerindeki zorluklar ve / veya düşük nispi yoğunluklar gibi bazı problemler mevcuttur [29].

Son zamanlarda, toksik olmayan davranışları nedeniyle yeni kurşunsuz ferroelektrik seramiklerin geliştirilmesine büyük önem verilmiştir [30]. Bu çevre dostu seramik sınıfı arasında, perovskit yapılı (ABO_3) baryum titanat (BaTiO_3), mükemmel dielektrik ve piezoelektrik özellikleri sebebiyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Fakat, (PZT) gibi kurşun esaslı perovskit seramikleri ile karşılaştırıldığında (d_{33} ~289-710 pC/N), saf BaTiO_3 nispeten düşük dielektrik sabiti (ϵ_r) ve piezoelektrik katsayısı

($d_{33} \sim 191$ pC/N) sergiler [31]. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için baryum titanatın modifiye edilmesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır [32].

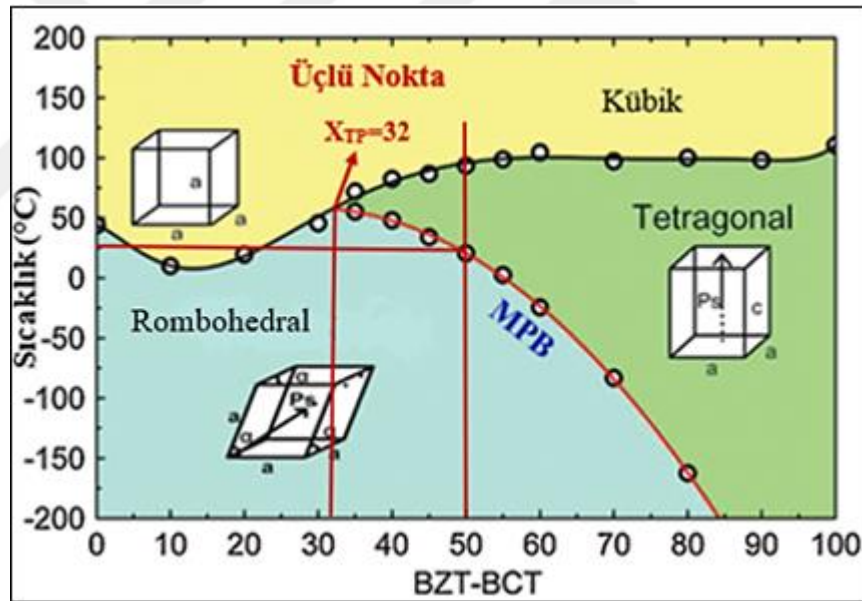
Pek çok araştırmacı, ABO_3 yapısında, A bölgesini alkalın iyon Ca^{2+} ve Sr^{2+} ve B bölgesini Zr^{4+} ve Sn^{4+} ile katkılayarak $BaTiO_3$ 'ün elektriksel özelliklerini geliştirmişlerdir. Kuang ve ark. modifiye edilen $BaTiO_3$ seramiklerin mükemmel ferroelektrik özellikler sergilemesinin sebebinin Zr^{4+} 'ün Ti^{4+} 'den kimyasal olarak daha kararlı olmasından kaynaklandığını doğrulamıştır. Singh ve ark. ve Li ve ark. çalışmalarında Ba^{2+} nin Ca^{2+} ile yer değiştirmesi ile daha yüksek ve stabil piezoelektrik özellikler sergilemesi üzerine incelemeler yapmışlardır [33].

2.7. BZT-BCT Seramik Sistemi

Üç önemli keşif, polikristalin seramik malzemelerde ferroelektriklik ve piezoelektriklik alanlarını doğurmuştur. Birincisi, $BaTiO_3$ bileşiminde Thurnauer tarafından yüksek dielektrik sabitinin belirlenmesi, ikincisi bu yüksek dielektrik sabitinin, bu malzemelerin ferroelektrikliğinden kaynaklandığı varsayımdır. Üçüncü ise kutuplama işleminin keşfidir [34]. İlk ticari piezoelektrik cihaz $BaTiO_3$ esaslı kompozisyonlarda keşfedilmiştir ve II. Dünya Savaşı'nda radarlarda kullanılmıştır. Zamanla, çeşitli katkı maddeleri içeren kurşun zirkonat titanat (PZT), çok güçlü ve kararlı piezoelektrik özellikler sergilediği için baskın piezoelektrik malzeme haline gelmiştir. $BaTiO_3$ tabanlı seramikler perovskit bir yapıya (ABO_3) sahiptir ve A bölgesi için Zr ve B bölgesi için Ca ile ikameleri elektriksel özelliklerini geliştirmek için kullanılır [28]. Bu tez çalışması kapsamında üçlü nokta civarında bulunan, $0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ile $0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O_3-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO_3$ ve morfortropik faz sınırında bulunan $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ kompozisyonlarının ferroelektrik ve dielektrik özellikleri, aynı zamanda elektrokalik özellikleri incelenmiştir.

2.7.1. $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Seramik Sistemi

Kalsiyum (Ca) ve Zirkonyum (Zr) katkılı BaTiO_3 seramikleri daha önce yapılan çalışmalarda kapasitör olarak kullanılmıştır [27–29]. (Ca, Zr) ile katkılama BaTiO_3 seramiklerinin elektriksel özelliklerinin korunmasında kritik bir rol oynamaktadır. $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ seramiklerinin dielektrik özellikleri ve ayarlanabilirlikleri ile ilgili ve $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ seramiklerinin yüksek piezoelektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar yeterli değildir [38]. W. Liu ve X. B. Ren [39], 2009 yılında $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) ($x=0.5$) sistemini keşfetmişlerdir. Trikritik nokta civarında bulunan seramik numunelerde, PZT ile kıyaslanabilir derecede yüksek piezoelektrik katsayısı $d_{33}\sim 300\text{--}600$ pC/N elde edilmiştir. Kurşun içermeyen yeni BZT-BCT sistemin keşfi ile BaTiO_3 bazlı seramiklere olan ilgi artmıştır. Kompozisyona ait faz diyagramı Şekil 2.11’de verilmiştir.

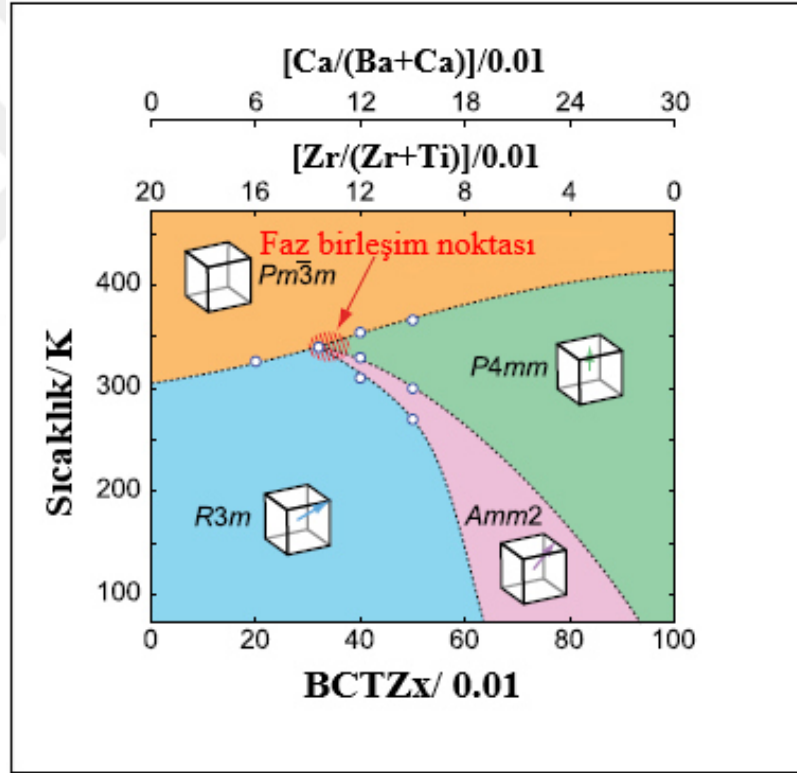


Şekil 2.11: $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ kompozisyonuna ait faz diyagramı.

$(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ katı çözeltisinde, oda sıcaklığında kübik faza denk gelen $x=0.14$, 57°C civarında kübik–rombohedral–tetragonal fazlarının kesişim noktası olan üçlü noktaya (C–R–T) denk gelen $x=0.32$ ve oda sıcaklığında tetragonal fazda bulunan ve çok yüksek piezoelektrik katsayısına sahip $x=0.5$ olmak üzere üç tipik bileşim vardır [40].

MFS bileşiminde, düşük polarizasyon anizotropisine bağlı olarak piezoelektrik özellikler artar. Düşük polarizasyon anizotropisi, iki ferroelektrik faz arasında küçük bir enerji bariyerine yol açar ve rombohedral (PS [111]) ve tetragonal (PS [100]) fazlar arasındaki rotasyonu kolaylaştırır.

BZT-BCT seramiğinin MFS bileşiminin kristal yapısı hala tartışma konusudur. Daha önce yapılan çalışmalar da, faz diyagramındaki tetragonal ve rombohedral fazların, MFS bileşiminde bir arada bulunduğunu göstermektedir. Yapılan başka bir çalışmada ise, BZT-BCT sisteminde dar bir bileşim/sıcaklık rejiminde, yüksek çözünürlüklü senkrotron X-ışını kırınım tekniklerini kullanarak bir ara ortorombik faz (Amm2) varlığından bahsedilmiş ve araştırmacılar faz diyagramını, Şekil 2.12’de gösterildiği gibi modifiye etmişlerdir [3].



Şekil 2.12: $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ sisteminin modifiye edilen faz diyagramı.

Sistemin kurşunlu sistemlerle kıyaslanabilir yüksek piezoelektrik özellikler göstermesi; Morfotropik faz sınırında (MFS) rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunmasına ve tetragonal $\langle 001 \rangle$ ve rombohedral $\langle 111 \rangle$ arasındaki polarizasyon rotasyonu için enerji bariyerinin minimum olduğu, trikritik noktanın (TCP) varlığına bağlıdır [29].

Kurşunsuz sistemlerin çoğu (KNN, BNT) faz diyagramında morfotropik faz sınırına sahip olsada, kurşunsuz sistemlerin ($d_{33} \sim 100-300$ pC / N) neden Pb tabanlı sistemlerden ($d_{33} \sim 300-600$ pC/N) ve mevcut BZT-BCT sisteminden ($d_{33} \sim 620$ pC/N) daha düşük piezoelektrik katsayısına sahip olduğu belirsizdir. Pb esaslı sistem ve BZT-BCT sistemi faz diyagramlarında kübik, tetragonal ve rombohedral faz sınırlarının kesişiminde bulunan trikritik noktaya (TCR) sahiptir. Rossetti ve ark. [41] ve Haun ve ark. [42] çalışmalarına bakıldığında, rombohedral ve tetragonal fazları arasındaki polarizasyon rotasyonu için gereken serbest enerji (F); kompozisyon (x), sıcaklık (T), polarizasyonun büyüklüğü (P) ve polarizasyonun yönünün (n) fonksiyonu olduğu belirtilmiştir ve Eşitlik (2.6)'da verilen Landau polinomu ile ifade edilir.

$$F(x, T, n, P) = A(x, T) P^2 + B(x, n) P^4 + C(x, n) P^6 \quad (2.6)$$

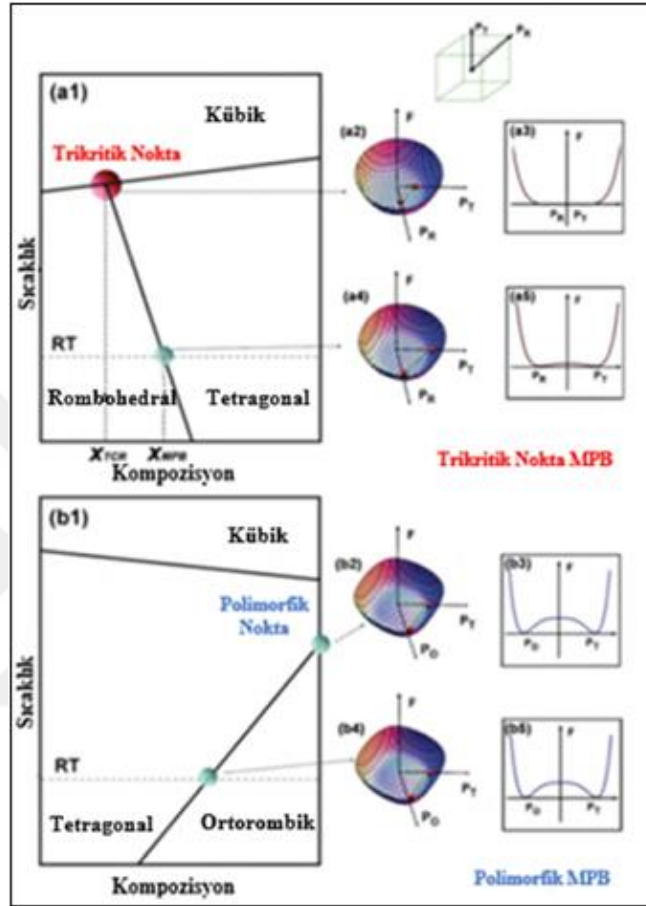
Eşitlikte yer alan $A(x, T)$, $B(x, n)$ ve $C(x, n)$ sırasıyla ikinci, dördüncü ve altıncı dereceden katsayılarıdır. Eğer kompozisyon, faz diyagramında tam olarak trikritik noktada bulunuyorsa, (yani; $x_{MFS} = x_{TCP}$) şu şartlar gereklidir:

$B(x_{MFS}, n) = B(x_{TCP}, n) = 0$ olmalı ve $C(x_{TCP}, n) = C(x_{TCP})$ olmalıdır [43]. Bu durumda denklem Eşitlik (2.7)'deki şekilde yazılabilir;

$$F(x_{TCP}, T, n, P) = A(x_{TCP}, T) P^2 + C(x_{TCP}) P^6 \quad (2.7)$$

Buradan şu önemli sonuca ulaşılmaktadır: MFS bileşiminin serbest enerjisi x_{MFS} ($=x_{TCP}$) izotropiktir, yani polarizasyon yönünden bağımsızdır. Anizotropinin kaybolması, tetragonal durumdan rombohedral duruma polarizasyon rotasyonu için sıfır enerji bariyeri ile sonuçlanır [41]. Trikritik tip MFS'nin yüksek piezoelektrik ve dielektrik özellikler sergilemesinin temel sebebi budur. Kurşun içermeyen Trikritik tip MFS gösteren sistemlerin yanı sıra, alkalın niobat gibi polimorfik tip MFS gösteren kurşunsuz sistemler de vardır. Şekil 2.13.b1)'de, tetragonal ve rombohedral fazları arasındaki polimorfik tip MFS görülmektedir. Polimorfik faz geçişinde de tetragonal ve rombohedral yapının bir arada bulunması sebebiyle ortaya çıkan kararsızlık sonucunda piezoelektrik özellikler artar. Fakat polarizasyon rotasyonu sırasında polimorfik faz geçişi boyunca daha fazla anizotropi vardır ve daha büyük bir enerji bariyeri ile sonuçlanır. Böylece, trikritik tip MFS'ye kıyasla polimorfik MFS durumunda daha düşük polarizasyon elde edilir [39].

Tez çalışması kapsamında $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ kompozisyonu $x=0.5$ için morfortropik faz sınırında bulunması sebebiyle ve $x=0.32$ için üçlü faz noktasında bulunması sebebiyle iki farklı kompozisyon olarak incelenmiştir.



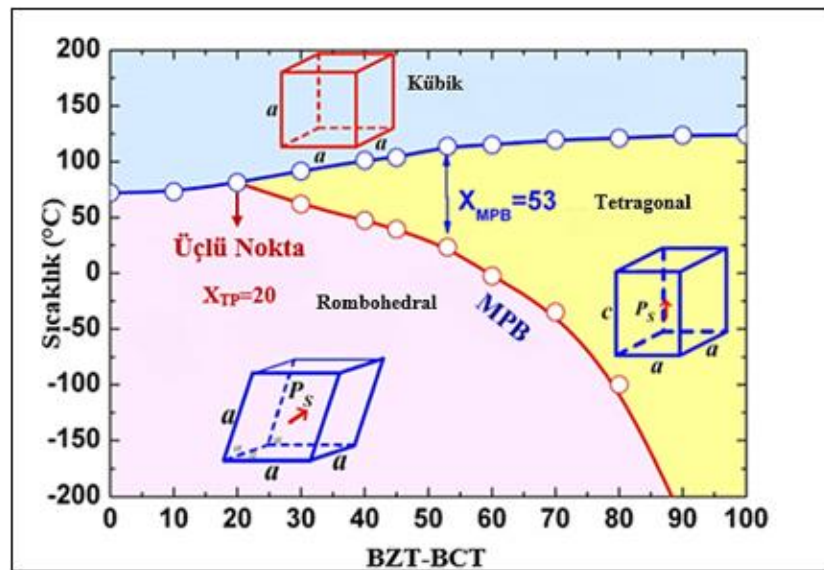
Şekil 2.13: a1) BZT-BCT faz diyagramında Tetragonal ve rombohedral fazları arasında trikritik tip MFS. a2), a3) C-R-T noktasında tetragonal ve rombohedral fazlar arasındaki polarizasyon rotasyonu için izotropik serbest enerji diyagramı. a4), a5) MFS bileşiminin oda sıcaklığında neredeyse izotropik serbest enerji diyagramı. b1) Tetragonal (T) ve ortorombik (O) fazları arasındaki polimorfik tip MFS'nin tipik faz diyagramı. b2), b3) Polimorfik nokta için şematik anizotropik serbest enerji diyagramı. b4), b5) Polimorfik MFS (oda sıcaklığı) için şematik anizotropik serbest enerji diyagramı.

2.7.2. (1-x)Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ Seramik Sistemi

(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ sisteminin (x=0.5), çok yüksek piezoelektrik katsayısı ($d_{33} \sim 620$ pC/N) sergilediğinden daha önce bahsetmiştik. Fakat, sistemin Curie sıcaklığı T_C (x=0.5 için) nispeten düşüktür (93°C) ve bu yüzden kullanımını kısıtlanmaktadır. Bao ve ark. [44] 2010 yılında, (1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ sistemini modifiye ederek, T_C sıcaklığını artırmak amacıyla, daha az Ca ve Zr içeren (1-x)Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ sistemini tasarlamışlardır.

Ca katkılama ve Zr katkılama, BaTiO₃'ün Curie sıcaklığını düşürmektedir. Bu yüzden hem BZT (R) hem de BCT (T) tarafında Ca ve Zr katkılama miktarını azaltarak, Curie sıcaklığını artırmak hedeflenmiştir. Sisteme ait faz diyagramı Şekil 2.14'te verilmiştir. Modifiye edilen (1-x)Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ sisteminde, yüksek Curie sıcaklığı ($T_C=114^\circ\text{C}$) elde edilmiştir (x=0.53).

Faz diyagramı incelendiğinde, kübik-rombohedral-tetragonal fazların kesişim noktası olan üçlü noktanın (C-R-T), x=0.2 bileşiminde ve 82°C civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca, morfortropik faz sınırı (MFS) boyunca, polarizasyon anizotropisindeki artış ile polarizasyon rotasyonunun zorlaşması sonucunda üçlü noktadan uzaklaştıkça, dielektrik geçirgenlik ve piezoelektriklik değerlerinde düşüş gözlenmiştir [44]. Bu tez çalışmasında üçlü noktada bulunması sebebiyle, 0.8Ba (Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ kompozisyonu ile çalışılmıştır.



Şekil 2.14: (1-x)Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ sistemine ait faz diyagramı.

2.8. Elektrokalorik Etki

Soğutma teknolojileri, klima, gıdaların korunması ve Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme (NMRI) uygulamaları dahil olmak üzere insanların günlük yaşamında yer edinmiş çok önemli bir teknolojidir [45]. Son yıllarda, ekonomik gelişmeyle birlikte, evsel ve endüstriyel soğutmadan üretilen sera gazı emisyonlarının azaltılması gerektiğinden alternatif soğutma yöntemleri üzerine araştırmalar artış göstermiştir. Geleneksel soğutma sistemleri üzerindeki artan çevresel ve ekolojik kaygılar nedeniyle, çevre dostu ve daha yüksek verimli alternatif soğutma teknolojileri üretmek çok önemlidir. Solar sorpsiyon, termoelektrik, manyetokalorik ve elektrokalorik soğutma gibi umut verici alternatif yöntemler arasında, en uygun maliyetli olan elektrokalorik soğutmadır. Elektrokalorik (bulk) yığın malzemelerde elde edilen başarılı sonuçlar ve elektrokalorik ince filmlerin silikon çiplere entegrasyonu, elektrokalorik malzemelerin soğutma cihazlarında kullanımı için önemini göstermektedir [46].

2.8.1. Elektrokalorik Etkinin Tarihçesi

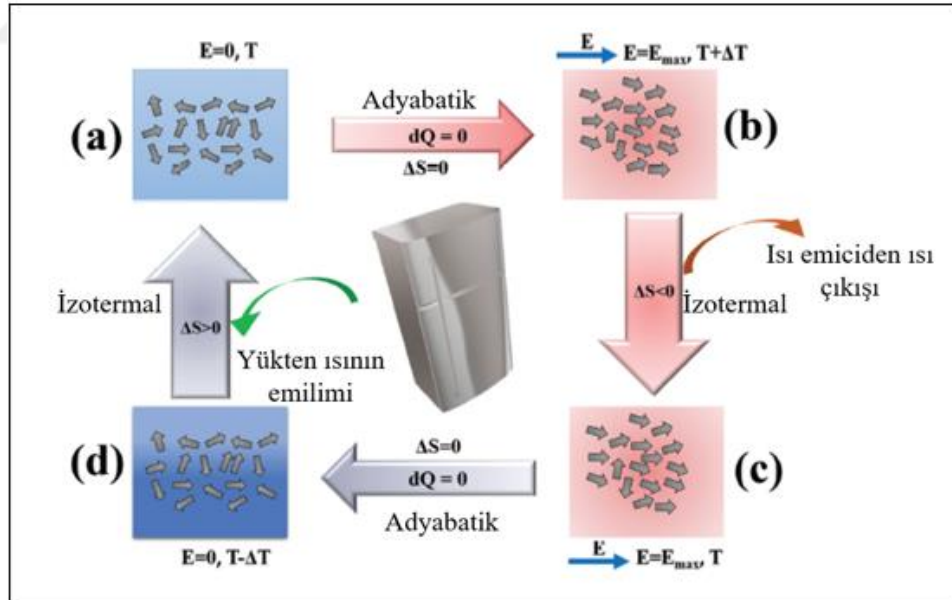
Elektrokalorik etki (ECE) ilk olarak 1930'da Kobeko ve Kurtschatov tarafından tek kristal Rochelle tuzunda gözlemlenmiştir. 1950 yılında potasyum dihidrojen fosfat (KDP) üzerinde de gözlenmiştir, fakat düşük ECE değerleri sebebiyle, 2000'li yıllara kadar alternatif soğutma teknolojisinde elektrokalorik etki dikkate alınmamıştır. 2000'lerde, PZT ince filmler üzerinde Mischenko ve ark. tarafından 12 K'lık büyük bir elektrokalorik sıcaklık değişimi (ΔT) elde edilmiştir [47]. Bu çalışmayı oksit ve polimer ince filmler üzerinde yapılan çalışmalar takip etmiştir. Elde edilen yüksek değer, elektrokalorik etki üzerine yapılan çalışmalara yeni bir heyecan getirmiştir.

2.8.2. Elektrokalorik Etkinin Mekanizması

Elektrokalorik etki (ECE), polar bir materyalin, uygulanan elektrik alan altındaki polarizasyon değişikliğinden dolayı adyabatik bir sıcaklık değişimi veya izotermal entropi değişikliği gösterdiği bir olgudur [48]. Elektrokalorik malzeme entropi ve sıcaklık değişimine göre soğutma yapar.

Şekil 2.15'te ECE soğutma çevrimi verilmiştir [46]. Şekil 2.15.a), ortam sıcaklığında ve elektrik alan uygulanmadan önce kristalin başlangıç durumunu gösterir. Harici bir elektrik alan uygulandığında, kristal daha yüksek sıcaklıkta (b) durumuna ulaşır. Daha sonra ısı, bir ısı alıcıya çıkarılır, kristal, ortam sıcaklığına geri döndürülür ve uygulanan elektrik alan sabit tutulmasına rağmen, üst düzey elektrik dipolleri sebebiyle daha düşük entropi durumuna (c) ulaşılır. Daha sonra adyabatik depolarizasyon işlemi yoluyla elektrik alanın geri çekilmesiyle (d) durumuna soğutulur. Son olarak kristal, çevreden gelen ısıyı emerek orijinal durumuna (a) kadar ısıtılır. Bu, iki sabit entropi geçişi ve iki adyabatik geçiş içeren tipik bir ECE soğutma döngüsüdür. Her bir tekrarda, her yükün sıcaklığı azalacaktır ve bu, ECE'ye dayanan soğutma fonksiyonu teorisidir.

ECE'nin, malzemelerin polarizasyon değişikliği ile yakından ilişkisi vardır. Büyük entropi değişikliği veya büyük polarizasyon değişikliği, büyük ECE'ye sebep olur. Buna dayanarak, ferroelektrik malzemelerin yüksek ECE'ye sahip olması beklenir, çünkü ferroelektrik geçiş noktasında büyük bir polarizasyon değişikliği elde edilebilir [49].



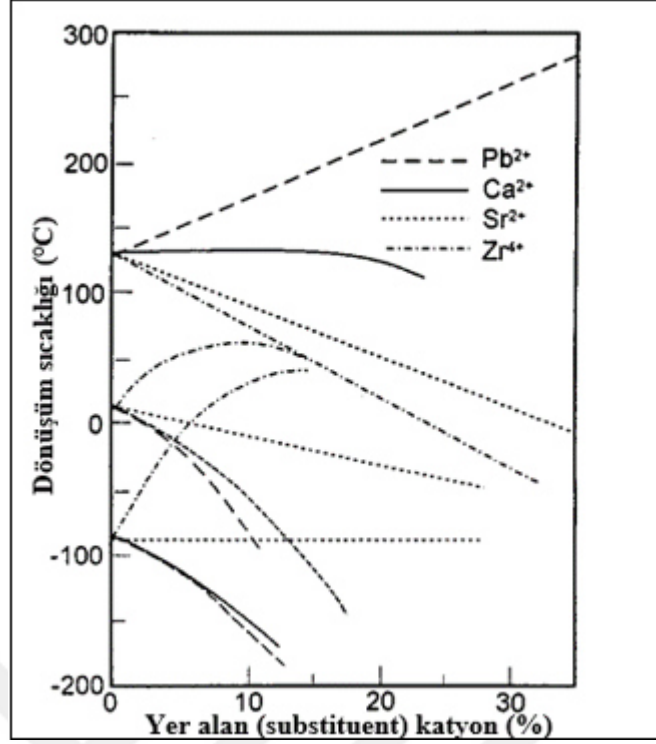
Şekil 2.15: Elektrokalorik etkiye dayalı soğutma çevrimi.

2.8.3. Elektrokalik Malzemeler ve Özellikleri

Elektrokalik malzemeler, seramik veya polimerlerden oluşan polikristalin örnekler, tek kristaller, ince veya kalın filmler şeklinde üretilebilirler. Elektrokalik özellikler kıyaslandığında, ince ve kalın filmlerin, yüksek elektrik alan altında yüksek elektrokalik tepkilere sahip olduğu gözlenmiştir, ancak bu malzeme formu hacimsel sebepten dolayı makro soğutma uygulamaları için uygun değildir. Yani sadece çok küçük alanlar soğutulabilir. Bu yüzden EC soğutucu kullanımı kısıtlanmaktadır.

Tek kristaller mükemmel, hatasız ve yoğun malzemeler olarak kabul edilir ve nispeten yüksek elektrokalik tepki gösterirler. Fakat üretimindeki zorluklar ve yüksek maliyeti sebebiyle uygulamaya uygun değildir [50]. Üretim, karakterizasyon ve ölçüm kolaylığı sebebiyle araştırmalar polikristallere odaklanmıştır. Kurşunsuz malzemeler arasında en çok araştırılan malzemelerden biri BaTiO₃'tür. BaTiO₃ perovskit yapıya sahiptir ve üç yapısal faz geçişine sahip olup -80°C civarı rombohedralden tetragonale, 5°C civarı ortorombikten tetragonale ve 125°C civarında ise tetragonalden kübik yapıya sırasıyla <111>, <110> ve <001> kutup yönleriyle geçiş gösterir. BaTiO₃ son derece polarize edilebilir karaktere ve yüksek dielektrik mukavemete sahiptir. Bu özelliklerden dolayı elektrokalik soğutma için potansiyel bir adaydır [21].

ABO₃ veya perovskit yapısının en büyük avantajı hem A hem de B bölgelerinde katkılamaya (doping) izin vermesidir. Doping işlemi sırasında dikkate alınması gereken faktörler, iyonik değerlik ve iyonik yarıçapa uyumlu dopant atomunun seçilmesidir. Böylece kristal yapının bozulması en aza indirilir ve yük nötralitesi herhangi bir yük arızası olmadan korunur. Dopantların BaTiO₃'ün faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi Şekil 2.16'da gösterilmektedir [51].



Şekil 2.16: A bölgesi ve B bölgesi dopantların BaTiO₃'ün faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

Tablo 2.1'de farklı formlardaki, kurşun içeren ve kurşun içermeyen bazı malzemelerin ΔT değerleri verilmiştir. Kurşun içeren malzemelerin kurşunsuz malzemelere kıyasla daha yüksek ΔT değerlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir, ancak bu değerler yüksek elektrik alan (ΔE) altında elde edilir.

Malzemelerin elektrokalorik etkilerini karşılaştırmak için, birim elektrik alan başına sıcaklık değişimi ($\Delta T/\Delta E$) parametresi önemlidir. Kurşun içeren elektrokalorik malzemelerin toksik etkisi nedeniyle, araştırmalar kurşunsuz elektrokalorik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü elektrokalorik etki çalışmalarındaki temel hedef çevre dostu bir alternatif soğutma teknolojisi geliştirmektir.

Tablo 2.1: Kurşun içeren-kurşun içermeyen bazı malzemelerin elektrokalorik tepkileri.

Malzeme	T _c (°C)	ΔE (kV/cm)	ΔT (K)	ΔT/ΔE (K.mm/kV)	Yöntem	Referans
PZT (95/05), ince film	222	776	12	0,15	Dolaylı	[47]
PZN-PT (92/08), tek kristal	180	12	0,23	0,21	Doğrudan	[52]
PMN-PT (92/08), seramik	23	15	1,4	0,93	Doğrudan	[53]
PMN-PT (85/15), seramik	17	16	1,7	1,06	Doğrudan	[54]
PMN-PT (75/25), tek kristal	100	10	0,61	0,61	Doğrudan	[55]
PMN-PT (65/35), ince film	140	750	31	0,41	Dolaylı	[56]
P(VDF-TrFE) (55/45), ince film	80	2090	12,6	0,06	Dolaylı	[48]
BaTiO ₃ , tek kristal	129	12	0,9	0,75	Doğrudan	[50]
BaTiO ₃ , seramik	125	20	1,11	0,56	Dolaylı	[57]
BaTi _{0.895} Sn _{0.105} O ₃ , seramik	28	20	0,61	0,31	Dolaylı	[58]
Ba _{0.90} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Sn _{0.05} O ₃ , seramik	113	10,8	0,53	0,49	Dolaylı	[59]
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.94} Hf _{0.06} O ₃ , seramik	128	21	0,65	0,31	Dolaylı	[60]
Ba _{0.94} Sr _{0.06} Ti _{0.90} Sn _{0.10} O ₃ , seramik	47	15	0,46	0,31	Dolaylı	[61]
BaTi _{0.80} Zr _{0.20} O ₃ , seramik	38	21	1,1	0,52	Doğrudan	[62]
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.90} Zr _{0.10} O ₃ , seramik	87	21,5	0,41	0,19	Dolaylı	[63]

2.8.4. Elektrokalik Etki (ECE) Ölçüm Teknikleri

ECE verilerini elde etmek için dolaylı ölçüm ve doğrudan ölçüm olmak üzere iki ölçüm yöntemi vardır. Tez çalışması kapsamında, dolaylı ölçüm yöntemi kullanılmıştır.

2.8.4.1. Dolaylı Ölçüm

Elektrokalik etkinin dolaylı olarak belirlenmesi, Maxwell ilişkisine dayanır (Eşitlik (2.8)).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \quad (2.8)$$

ΔT ve ΔS hesaplamaları için kullanılan aşağıdaki formüllerde P , makroskopik elektrik polarizasyonunu temsil eder, E_1 (0 kV/cm) ve E_2 sırasıyla ilk ve son uygulanan elektrik alandır, ρ seramik yoğunluğu, C_p DSC yöntemi ile elde edilen ısı kapasitesidir, ΔS adyabatik entropi değişimidir (Eşitlik (2.9)) ve ΔT ise elektrokalik sıcaklık değişimidir. (Eşitlik (2.9))

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (2.9)$$

$$\Delta S = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (2.10)$$

P-T grafiklerinin eğimi ya sayısal türev alma (Eşitlik (2.11)) yöntemi ile ya da polinomial regresyon yöntemi ile hesaplanabilir.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{1}{2}\right) * \left(\frac{P_n - P_{n-1}}{T_n - T_{n-1}} - \frac{P_{n+1} - P_n}{T_{n+1} - T_n}\right) \quad (2.11)$$

Dolaylı yöntem daha hızlı ve daha kolay bir yöntem olduğu için araştırmacılar tarafından çoğunlukla tercih edilmektedir. Bununla birlikte, dolaylı yöntemin

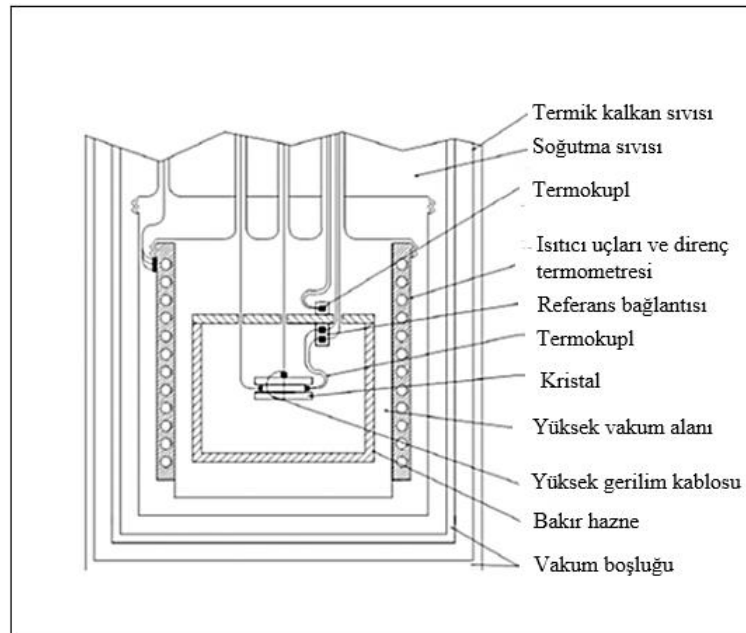
uygulanabilirliğini kısıtlayan bazı faktörler vardır. Ergodik olmayan gevşetici numunelerin elektroklorik sıcaklık değişimlerini belirlemek doğru bir yaklaşım değildir. Bu malzemelerin çok düşük gevşeme süreleri, yöntemin tekrarlanabilirliğini sınırlar. Ayrıca, tek bir etki alanı yapısına sahip malzemelerin EC sıcaklık değişimi bu yöntem ile hesaplanırken doymuş polarizasyon eğrileri kullanılmalıdır [49].

2.8.4.2. Doğrudan Ölçüm

Doğrudan ölçüm yönteminde, elektrik alanın uygulanması sonucu malzemede ortaya çıkan sıcaklık veya ısı değişimi diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) veya adyabatik kalorimetre kullanılarak ölçülür.

Adyabatik kalorimetrede, ısı yalıtımlı kaptaki numune elektrik alanına maruz bırakılır ve ECE hem sıcaklığın hem de polarizasyonun bir fonksiyonu olarak ölçülür. Şekil 2.17’de adyabatik kalorimetrenin şematik temsili verilmiştir.

Bununla birlikte, ECE’yi kesin olarak belirlemek için dikkate alınması gereken bazı hususlar vardır. Termokupllar, elektrotlar veya ölçümde kullanılan herhangi bir parça numuneye kıyasla çok düşük ısı kapasitesine sahip olmalıdır. Ayrıca ısı yalıtımı numunenin sıcaklık değişiminin kesin olarak belirlenebilmesi için yeterli olmalıdır [49].

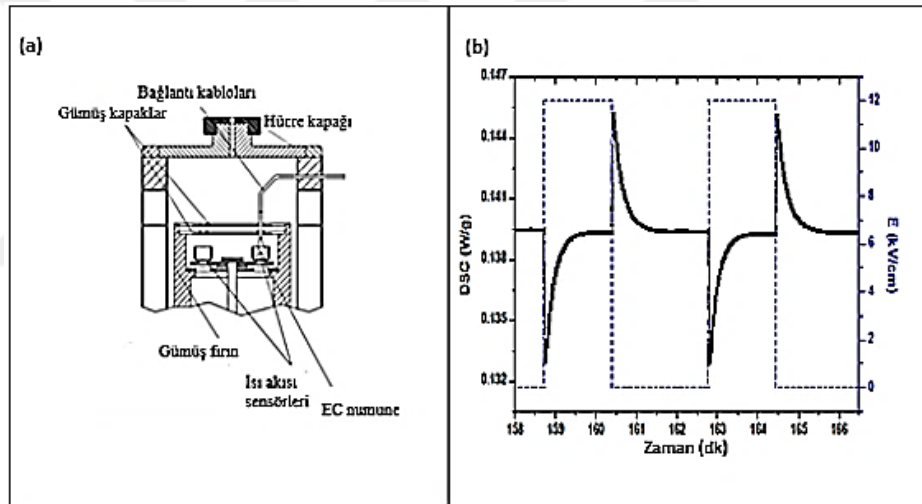


Şekil 2.17: Adyabatik kalorimetrenin şematik gösterimi.

DSC yönteminde, numuneye ve referansa eşit ısı akışları uygulanırken elektrokalorik malzeme ya da numunede sıcaklık değişimi gözlenir. Bu sıcaklık değişiminin sebebi malzemede ısının emilmesi veya yayılmasından kaynaklanan elektrokalorik etkidendir. Hassas sıcaklık sensörleri bu değişikliği kaydeder.

DSC' nin şematik gösterimi Şekil 2.18.a)'da gösterilmiştir. Şekil 2.18.b), DSC yöntemi ile ölçülen numunede meydana gelen ısı akışını göstermektedir. Elektrik alan uygulandığında numunede ekzotermik bir sıcaklık değişikliği meydana gelir. Elektrik alan kaldırıldığında ise, DSC sinyali taban seviyesine düşer.

Endotermik zirve, elektrik alan yokken, malzeme taban çizgisinin altına soğuduğunda gözlemlenir. Bununla birlikte, DSC yönteminde adyabatik koşullar sağlamak zordur ve adyabatik sıcaklık değişimi ancak elektrik alan çok hızlı bir şekilde uygulanırsa doğru bir şekilde belirlenebilir [49].



Şekil 2.18: a) Modifiye edilmiş bir DSC'nin şematik gösterimi. b) Uygulanan bir elektrik alanı altındaki bir malzemenin ısı akışının grafiği.

2.9. Ergiyik Tuz Sentezi ve Ergiyik Tuz Sentezi ile Şablon Üretimi

Ergiyik tuz sentezi yöntemi, oksitli ve karbonatlı bileşenlerden kompleks oksitleri hazırlamak için ergiyik tuzları kullanan bir seramik toz üretim yöntemidir. Seramik tozlar, çeşitli yöntemlerle katı, sıvı ve gaz fazlarından hazırlanır. Büyük ölçekli ticari üretim için, seramik tozları esas olarak katı fazdan, geleneksel bir toz metalurjik yöntemle üretilmektedir. Ergiyik tuz sentezi, toz metalurjik yönteminin bir modifikasyonudur.

Düşük ergime sıcaklığına sahip tuz, reaktanlara ilave edilir ve tuzun ergime noktasının üzerine ısıtılır. Ergiyik tuz, çözücü görevi görmektedir. Ergiyik tuz sentezinde, tozun boyutu, şekli vs. gibi toz özelliklerini kontrol etmek amacıyla, çözücü olarak yüksek miktarda tuz kullanılır. Kullanılan tuzlar klorürler ve sülfatlardır. Tuzların ötektik karışımı, sıvılaşma sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılmaktadır [64].

Ergiyik tuz sentezinin üç ana aşamadan oluşur; tuz ve oksitlerin mekanik olarak karıştırılması, tuzun eritilmesi ve eriyik içerisindeki bileşenlerin homojenleştirilmesi ve arzu edilen fazın çekirdeklenmesini ve büyümesini gerçekleştirmek için ısı işlem uygulanması. Ergiyik tuz sentezi için, arzu edilen nihai katı çözeltiyi oluşturacak oksitin doğru bir şekilde seçimi ve düşük sıcaklıkta reaksiyonu teşvik edecek uygun düşük sıcaklık eritkeninin seçimi kritiktir. Eritkenin seçimi kritiktir çünkü; tuz sentezlenmiş ürünle reaksiyona girmemelidir. Ayrıca proses tamamlandıktan sonra kolayca giderilebilmeli ve ürünlerin oluşum sıcaklıklarına göre düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmalıdır. Tuz / oksit tozunun oranı, tuz veya tuz karışımının tipi, başlangıç malzemelerinin başlangıç partikül boyutu ve nihai ürünün partikül boyutu, morfolojisi ve boy/çap oranını belirleyecek olan ısı işlemin sentezlenme sıcaklığı ve bekleme süresi gibi parametreler ergiyik tuz sentezi için oldukça önemli parametrelerdir [65].

Plakasal $BaTiO_3$, üç aşamalı ergiyik tuz sentez yöntemi ve topokimyasal mikro kristal dönüşüm yöntemi ile sentezlenmektedir. İlk iki aşamada, öncül $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) ve $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonlar sentezlenmekte, üçüncü aşamada ise topokimyasal mikro kristal dönüşüm ile plakasal morfolojide $BaTiO_3$ şablonları üretilmektedir [66].

2.10. Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Karakteristikleri

Sinterlenmiş seramiklerin fiziksel özellikleri büyük ölçüde yoğunluğa ve mikroyapıya bağlıdır. Bir kristalin birçok fiziksel özelliği, kristal eksenleri ile ilgili olarak ölçüm yönüne bağlıdır. Sinterlenmiş seramiklerdeki tanelerin yönü rastgele olduğundan, ölçülen fiziksel özellikler her bir tane için ortalama değerdir. Kurşun içermeyen perovskit yapıya sahip bileşimlerin tek kristal formda büyütülmesinin zor ve pahalı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, dokulu seramikler, arzu edilen

kompozisyona ulaşmak ve yönlendirmeye bağlı özelliklerin korunmasında, tek kristallere iyi bir alternatiftir [67].

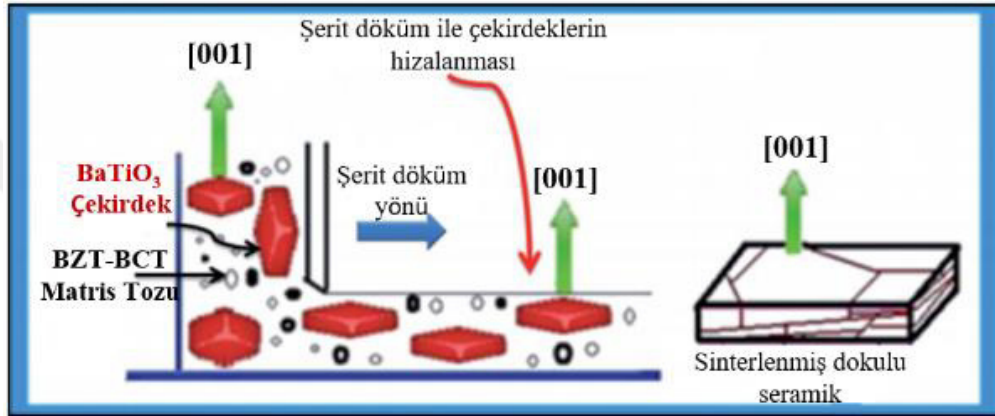
Dokulu seramikler, sıcak presleme ve sıcak dövme gibi çeşitli yöntemlerle üretilir, ancak şablonlu tane büyütme (ŞTB) en uygun maliyetli alternatiftir. Dokulu seramikler özellikle piezoelektrik uygulamalarda, rastgele yönlendirilmiş seramiklere nazaran piezoelektrik katsayıda artış sağladığı için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Bu yöntemde, şablon taneleri olarak adlandırılan plakasal/ iğnemsî şekle sahip anizometrik büyük taneler ve matris taneleri olarak adlandırılan eş eksenli, küçük taneler kullanılır. Şablonlu tane büyütme yöntemi, iki aşamalı bir yöntemdir. İlk önce anizometrik morfolojiye sahip tek kristal şablon parçacıkları şerit döküm yöntemiyle kesme kuvvetleri etkisiyle yönlendirilir ve daha sonra ısıtma işlemi sırasında ince matris taneleri yönlendirilmiş parçacıklar tarafından tüketilir. “Dokulandırma” olarak adlandırılan bu işlem, elektrik alan veya gerilme uygulandığında belirli uygulamalarda verimliliği maksimum seviyeye çıkarmak amacıyla seramik içindeki tüm tanelerin belirli bir yönde yönlendirilmesi işlemidir.

Şablon partiküllerin perovskit seramiklerini başarılı bir şekilde dokulandırabilmesi için çeşitli gereksinimler vardır. Şablonlar matris içinde kimyasal kararlılığa sahip olmalı, şablon ve matrisin kafes parametreleri uyumlu olmalı ve şablon kompozisyonun elementleri matris seramiğin kompozisyonunu içermelidir. Büyüme prosesi, sinterleme sırasında şablon ile matris tanesi arasındaki yüzey serbest enerjisindeki farktan kaynaklanmaktadır. Şablonlar ve matris taneleri arasındaki yakın temas doku gelişimi için çok önemlidir [65, 67–69].

2.11. Şerit Döküm Yöntemi ile Dokulu Seramik Üretimi

Dokulu seramiklerin hazırlanmasında, şerit döküm yöntemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Döküm sırasında şablon tanelerine uygulanan kayma gerilmeleri, şablon tanelerini bir yönde hizalar. Şablon taneleri olarak plakasal taneler kullanıldığında, taneler kayma yüzeyine paralel olarak hizalanır. Genellikle mikron altı partikül boyutlarına sahip seramik tozlarının kullanılması tavsiye edilir ve şablon tanelerini kayma gerilmeleri ile hizalayabilmek için, en azından bir yön için 10 μm 'den büyük boyutlar gereklidir. Ergiyik tuz sentezi, bu boyutlarda anizometrik tanelerin hazırlanması için uygun bir yöntemdir.

Matris taneleri mikron altı büyüklüktedir ve genelde katı hal yöntemi ile hazırlanır. Sinterleme işlemi ile yoğunlaşma sağlanır ve matris taneleri ortadan kalkar. Dokulu seramiklerin şerit dökümü ve şablonlu tane büyümesi yöntemi kombinasyonu ile üretilmesi, tek kristal yöntemine düşük maliyetli bir alternatiftir. Bu işlem, tek kristal benzeri özellikler sergileyen tane yönelimli polikristalin seramiklerin üretilmesine olanak sağlar. Şekil 2.19’da ‘Doctor Blade’ adı verilen şerit döküm bıçağı ile şablon parçacıkların hizalanması ve sinterleme işlemi sonrası şablon parçacıkların diğer taneleri yönlendirmesi verilmiştir [70].



Şekil 2.19: Şerit döküm yöntemi ile şablon parçacıkların hizalanması.

Doku oranı, Lotgering faktör, rocking curve analizi, OIM ve stereoloji gibi pek çok yöntemle belirlenebilir. $\langle 001 \rangle$ doku oranını hesaplamak için Lotgering faktör yöntemi sık kullanılan bir yöntemdir. Dokulu seramiklerin doku oranları XRD analizinden, Eşitlik (2.12)’deki Lotgering faktör denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır. Eşitlikte $\sum I_{(00l)}$ dokulu seramiklerin XRD modelinde tüm (001) piklerinin (001, 002...) şiddetlerinin toplamıdır. $\sum I_{0(hkl)}$ ise XRD modelinde görünen tüm (hkl) piklerin pik yoğunluklarının toplamıdır. $\sum I_{0(00l)}$ ve $\sum I_{0(hkl)}$ rastgele yönlendirilmiş numunenin XRD pik yoğunluklarının toplamını verir. Lotgering faktör hesabına göre, doku kalitesini gösteren f değeri, 1’e yaklaşır ise yönlenmenin tek kristale doğru gittiğini, f değeri 0’a yaklaşır ise numunenin rastgele yönlenmiş tanelere sahip olduğunu gösteren bir orandır [4,71].

$$f_{(00l)} = \frac{P_{(00l)} - P_0}{1 - P_0} \quad \text{Lotgering faktör} \quad (2.12)$$

$$P_{(00l)} = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad \text{Dokulu seramik} \quad (2.13)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad \text{Dokusuz seramik} \quad (2.14)$$

Doku oluşumunun hesaplanması için gerekli olan taneleri rastgele yönelmiş (dokusuz) olan BZT-BCT seramiklerin hazırlama işlemleri dokulu seramiklerin üretim aşamaları ile aynıdır, tek fark dokusuz seramiklerin BaTiO_3 şablon içermemesidir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

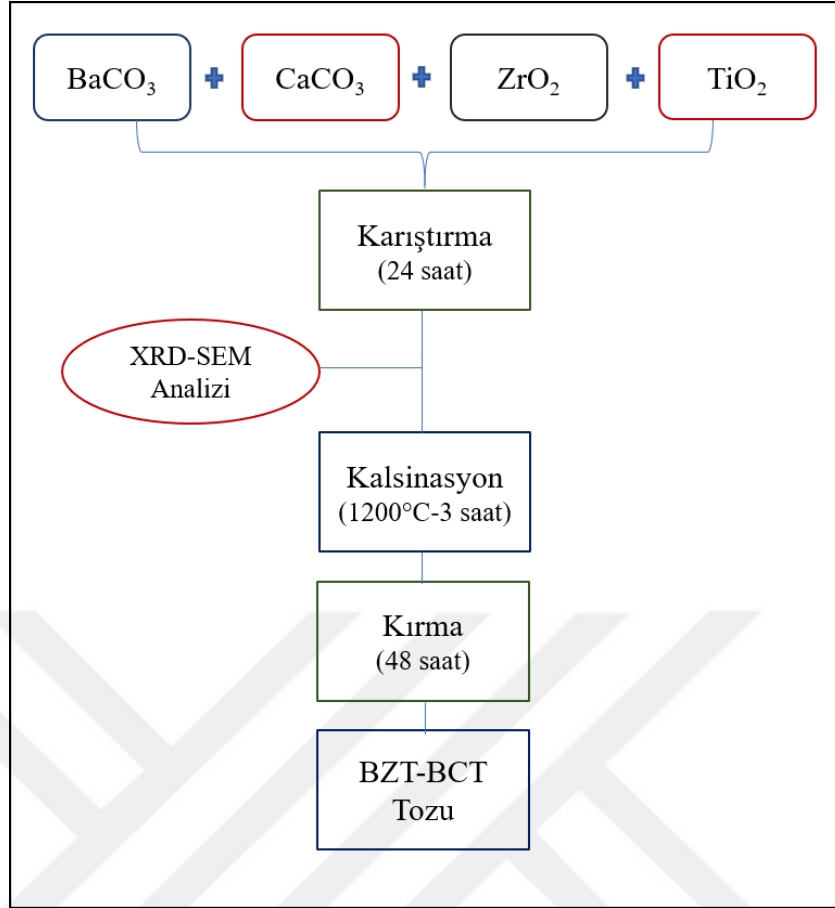
Bu çalışmada, I- $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_{3-0.2}(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$, II- $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.32}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ve III- $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.5}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ kompozisyonlarına ait kuru preslenmiş, dokusuz ve $\langle 001 \rangle$ dokulu kurşunsuz piezoelektrik seramiklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Dokulu seramikler plaka benzeri BaTiO_3 şablon kullanılarak, şerit döküm yöntemi ve şablonlu tane büyütmesi yönteminin kombinasyonu ile üretilmiştir. BaTiO_3 şablonunun tane yönelimi, dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

3.1. Tozların Sentezlenmesi

Tez çalışması kapsamında $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_{3-0.2}(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$, $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.32}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ve $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.5}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ olmak üzere üç farklı kompozisyon ile çalışılmıştır. Toz sentezi için kullanılan ham maddeler aynı olup sadece miktarlarında farklılık vardır. Üç kompozisyonda da numune üretimi için gerekli toz sentezinde Tablo 3.1’de belirtilen ham maddeler kullanılmıştır. Toz sentezi için kullanılan ham maddeler, ticari referansları ve özellikleri ile aşağıdaki tabloda detaylı olarak verilmiştir. Toz sentezi, numune üretimi ve karakterizasyonu için her iki kompozisyonda da Şekil 3.1’deki akış diyagramı takip edilmiştir.

Tablo 3.1: BZT-BCT toz sentezi için kullanılan hammaddeler ve özellikleri.

Ham maddeler	Ticari referanslar	Safılık (%)	Yoğunluk (gr/cm^3)	Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
BaCO_3	Alfa Aesar	99,8 %	4,43	811
CaCO_3	Alfa Aesar	99,5 %	2,930	800
ZrO_2	Alfa Aesar	99+ %	5,89	2700
TiO_2	Alfa Aesar	99,5 %	4,23	1843

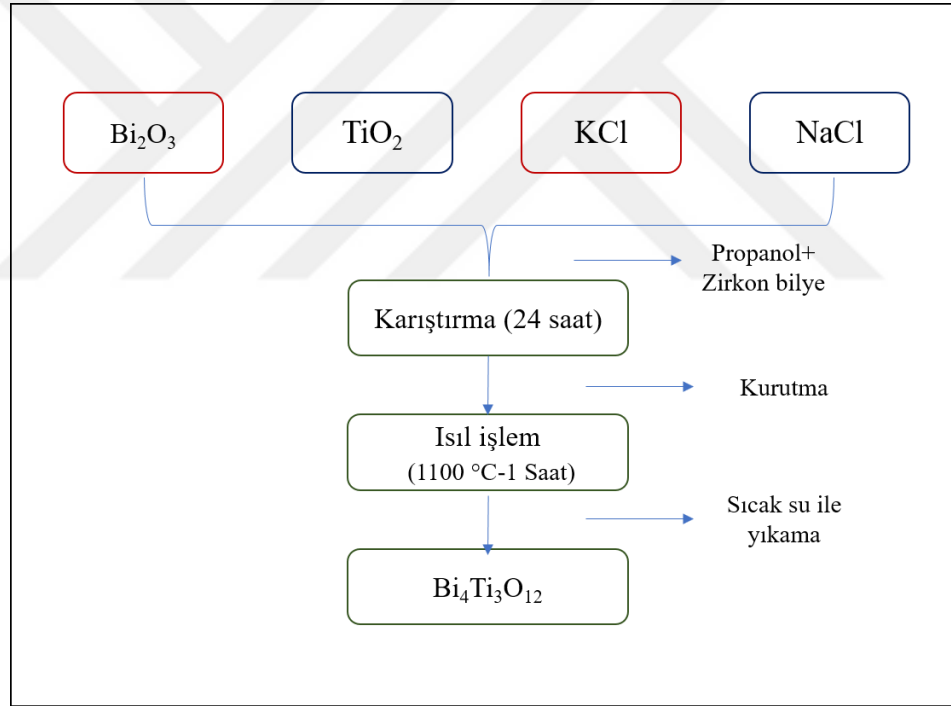


Şekil 3.1: BZT-BCT toz sentezi ve numune üretimi akış şeması.

Tablo 3.1’de yer alan tozlar Nalgene™ kap içerisinde zirkon bilye ve etanol ile birlikte 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında asıltı yaklaşık 80°C sıcaklıkta hot-plate üzerinde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında toz karışımı BZT-BCT fazının elde edilmesi amacıyla katı hal kalsinasyon işlemi Naberthem model fırın kullanılarak yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi 1200°C sıcaklıkta 3 saat süre ile yapılmıştır. Kalsine edilen toz daha sonra kırma işlemi için tekrar Nalgene™ kap içerisinde zirkon bilye ve etanol ile birlikte 48 saat karıştırılmıştır ve ardından kurutulmuştur. Kuruyan toza X ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır.

3.2. Plakasal BaTiO₃ (BT) Şablon Parçacıklarının Sentezlenmesi

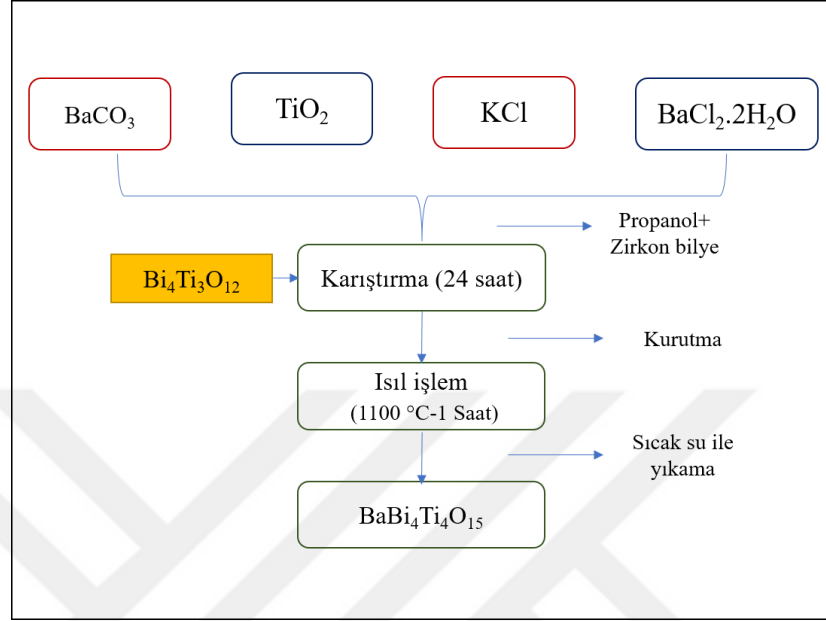
Baryum titanat (BT) şablon parçaları 3 aşamalı şekilde üretilmiştir. Birinci aşamada Bi₂O₃, TiO₂, NaCl, KCl tozları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda tartılan tozlar, Nalgine™ kap içerisinde propanol ve zirkon bilye ile 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Ardından toz 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda kurutulmuştur. Kurutulan toza 1100°C'de 1 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır ve tuzlu bileşiklerden arındırmak amacı ile sıcak su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işlemi sonucunda Bi₄Ti₃O₁₂ tozu sentezlenmiştir. Sentezlenen Bi₄Ti₃O₁₂ tozu daha sonra ikinci aşamadaki BaBi₄Ti₄O₁₅ tozunun sentezi için kullanılmıştır. Şekil 3.2'de Bi₄Ti₃O₁₂ sentezinin aşamaları verilmiştir.



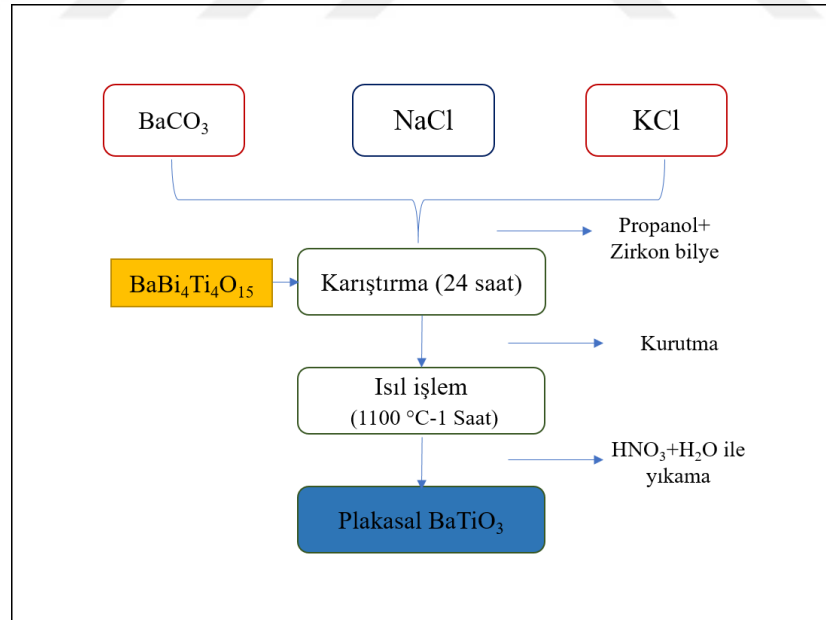
Şekil 3.2: I. Aşama: Bi₄Ti₃O₁₂ sentezi akış şeması.

İkinci aşamada BaBi₄Ti₄O₁₅ sentezi için BaCO₃, TiO₂, BaCl₂.2H₂O ve KCl tozları kullanılmıştır. 125 ml Nalgine™ kap içerisinde tozlar propanol ve zirkon bilye ile 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda kurutulma aşamasında içerisine 1. aşamada sentezlenen Bi₄Ti₃O₁₂ tozundan eklenmiştir. 1100°C'de 1 saat kalsine edilen toz sıcak su ile yıkanarak tuzlu bileşiklerden arındırılmış ve BaBi₄Ti₄O₁₅ tozu sentezlenmiştir. Sentezlenen BaBi₄Ti₄O₁₅ tozu

üçüncü aşama olan topokimyasal mikrokristal dönüşüm aşamasında BaTiO_3 (BT) şablon sentezi için kullanılmıştır. Şekil 3.3’de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sentezinin aşamaları ve Şekil 3.4’de plakasal BaTiO_3 sentezi aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.3: II. Aşama: $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sentezi akış şeması.



Şekil 3.4: III. Aşama: Son ürün plakasal BaTiO_3 sentezi akış şeması.

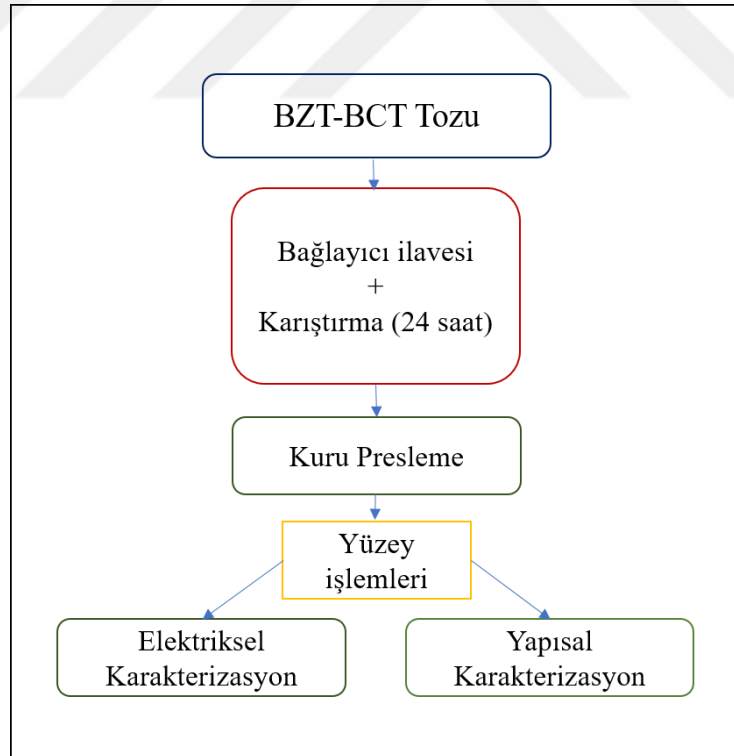
Üçüncü aşama BaTiO_3 (BT) şablon sentezi için BaCO_3 , NaCl ve KCl tozları kullanılmıştır ve 125 ml Nalgine™ kap içerisinde tozlar propanol ve zirkon bilye ile 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda kurutulma

aşamasında içerisinde 2.aşamada sentezlenen $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ tozundan eklenmiştir. 950°C 'de 3 saat kalsine edilen toz HNO_3 (%65 Nitrik asit) ve sıcak su ile yıkanarak plakasal BaTiO_3 (BT) şablon sentezlenmiştir.

3.3. Üretim Yöntemleri

3.3.1. Kuru Presleme Yöntemi

Kalsine edilen tozlar, Nalgene™ kap içerisinde zirkon bilyalar, %7,8 oranında polimerik esaslı bağlayıcı ve çözücü olarak ise etil metil keton ile birlikte bilyalı değirmende 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra tozlar manyetik karıştırıcıda yaklaşık 80°C sıcaklıkta kurutulmuştur ve $425\ \mu\text{m}$ 'lik elek ile granül hale getirilmiştir. Tozları pelet haline getirmek için, 16 mm çapa sahip disk şeklindeki kalıp kullanılarak eş eksenli kuru preste 2 dakika boyunca 100 MPa basınç uygulanmıştır. Şekil 3.5'de kuru presleme yönteminin akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.5: Kuru presleme yönteminin akış diyagramı.

3.3.2. Şerit Döküm Yöntemi

BCT-BZT toza ağırlıkça %43,6 oranında bağlayıcı eklenerek Nalgene™ kap içerisinde zirkon bilye ve MEKET (Metil-Etil-Keton, Etanol karışımı) ile birlikte 24 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. BT şablon ultrasonik horn da MEKET ile dağıtıldıktan sonra seramik çamura ilave edilmiştir. Seramik çamurun viskozitesi sürekli kontrol edilerek istenen kıvam elde edilmiştir. Bıçak yüksekliği 200 mikron ve hızı 10 cm/s olan bıçak yardımı ile cam yüzey üzerine döküm yapılmıştır. Bu yöntem Şerit döküm veya Doctor Blade yöntemi olarak adlandırılır. Döküm kuruduktan sonra 16 mm çapa sahip punch yardımı ile halka şeklinde şeritler elde edilmiştir. Daha sonra tek eksenli pres kalıbına yerleştirilerek 80°C etüv sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir ve 100 MPa basınç altında 2 dakika preslenmiştir. Preslenen numuneler, yoğunluk artırmak amacıyla soğuk izostatik preste 200 MPa’da 3 dakika preslenmiştir. Presleme işlemi sonrasında numuneler 600°C’de 1 saat bağlayıcı uçurma işlemine tabi tutularak sinterlemeye hazır hale getirilmiştir.

3.4. Yapısal Karakterizasyon

3.4.1. Yoğunluk ölçümü (Arşimet Tekniği)

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği ile ölçülmüştür. Ölçülen yoğunluklar teorik değerlerle karşılaştırılarak, göreceli yoğunlukları belirlenmiştir. Önce numunelerin kuru ağırlıkları (W1) ölçülmüş, ardından açık gözeneklerin ölçümü etkilememesi için su içerisindeki asılı haldeki ağırlıkları (W2) ölçülmüştür. Son olarak numunelerin yüzeylerindeki su, nemli bir bez ile silinerek ıslak ağırlıkları (W3) ölçülmüştür. Beş kez yoğunluk ölçümü yapılmış ve aritmetik ortalaması alınmıştır. Aşağıda verilen (3.1) ve (3.2)’deki eşitlikler kullanılarak numunelerin deneysel ve göreceli yoğunlukları belirlenmiştir.

$$\rho_{deneysel} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (3.1)$$

$$\rho_{görelî} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyonu (XRD) atomlar arası mesafeleri, atomlar arası açıları ve atomların konumlarını tanımlayabilir. Bu yöntem, kristallerdeki atomlar ile X-ışınlarının dalga boyları arasındaki mesafelerin benzer büyüklükte (1 Å veya 100 pm) olmasına dayanmaktadır. XRD ölçümleri için, CuK α (α =1,5405Å) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı, adım aralığı 0,02° ve tarama hızı 1°/dk olacak şekilde uygulanarak 2 θ = 20°-70° arası alınmıştır.

3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde etmek için kullanılır. Yüzey topografyasının, morfolojisinin, kimyasal bileşimin ve kristalin yapının görüntülenmesi esas olarak elektronlar ile numune arasındaki etkileşime dayanmaktadır.

Işın vakumda üretildikten ve elektromanyetik alanlardan ve merceklerden geçtikten sonra, ışın numuneye odaklanır ve onunla etkileşir. Bu etkileşim sonucunda ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve X ışınları oluşur. Dedektör emisyonu toplar ve sinyale dönüştürür. Morfoloji ve topografya analizi için ikincil elektronlar kullanılır. Çok fazlı numunelerde kontrastı görmek için tercih edilen emisyon geri saçılmış elektronlardır.

Sinterlenmiş numunelerin yüzey mikro yapısını incelemek amacıyla Philips XL30 SEM (FEI, Amerika) marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğünü gidermek için SiC zımpara ile zımparalama yapıldıktan sonra, yüzeyler alumina pasta ve keçe kullanılarak parlatılmıştır. Ardından, tane sınırlarını belirginleştirmek amacıyla 1250°C'de 30 dakika termal dağlama işlemi yapılmıştır. taramalı elektron mikroskobu, tane boyutunun, tane boyut dağılımının, gözenekliliğinin ve XRD tarafından saptanmayan safsızlıkların belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

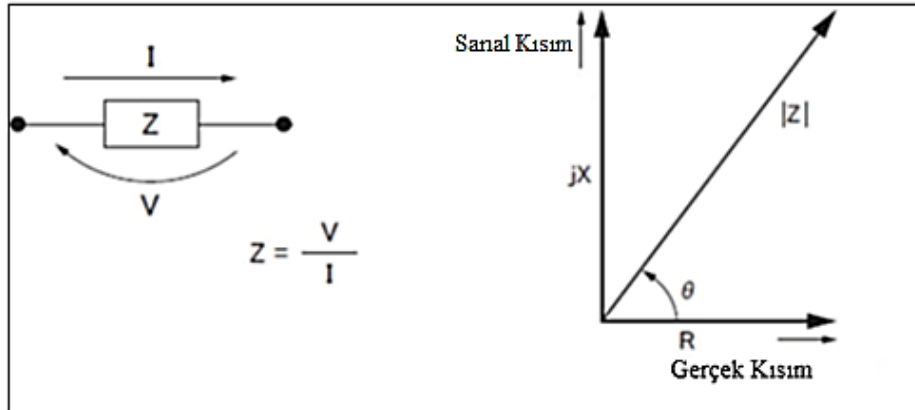
3.5. Elektriksel Karakterizasyon

Bu bölümde, numunelerin elektriksel ölçümlerinde kullanılan teknikler açıklanmıştır. Belirli çap ve kalınlığa sahip numunelerin yüzeyleri gümüş elektrot ile kaplanmış ve daha sonra 600°C’de elektrotlar 30 dakika pişirilmiştir. Daha sonra dielektrik sabiti, polarizasyon-elektrik alan, gerinim-elektrik alan ve elektrokalorik ölçümler yapılmıştır.

3.5.1. Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Elektriksel ölçüm alabilmek için elektrotlanmış numunelerin kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri ölçülerek dielektrik sabiti (ϵ_r) hesaplanmıştır (100 kHz). Ölçüm, Hioki marka (Japan) indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre ile yapılmıştır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybın sıcaklığa bağlı değişimi ise oda sıcaklığı ile 250°C sıcaklık aralığında, 100 kHz frekans değerinde ölçülmüştür.

LCR cihazları bir devrenin endüktansını (L), kapasitansını (C) ve direncini (R) ölçer ve LCR metre olarak adlandırılır. Şekil 3.6’da LCR metrenin çalışma prensibini anlamak için empedansın tanımı ve empedansın vektörel gösterimi verilmiştir. Empedans, Z, bir devrenin veya cihazın belirli bir frekansta alternatif akıma karşı gösterdiği toplam dirençtir. Empedans, gerçek (resistance, Rs) ve sanal (reactance, Xs) olmak üzere iki kısma ayrılır. Empedans Z cinsinden tanımlanabilir. Denklem şu şekildedir; $Z = R_s + jX_s$ ve burada faz açısı θ ’dir. Eğer $\theta > 0$ ise reaktans indüktif veya $\theta < 0$ ise kapasitif olur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Empedansın tanımı ve vektörel gösterimi.

Kapasitans değeri elde edildikten sonra, aşağıda verilen paralel plaka kapasitörü denklemi olan Eşitlik (3.3) kullanılarak malzemelerin dielektrik sabiti hesaplanır.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (3.3)$$

Denklemde yer alan ϵ_r numunenin dielektrik sabiti, A numunenin alanı, d plakalar arasındaki mesafe ve ϵ_0 , uzaydaki dielektrik sabitidir. ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m)

3.5.2. Polarizasyon-Elektrik Alan ve Gerinim-Elektrik Alan (χ -E) Ölçümleri

Seramiklerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüleri ile kalıntı polarizasyon ((Pr) ve zorlayıcı elektrik alan (Ec) değerlerinin belirlenmesi için) ve gerinim (strain)–elektrik alan (χ -E) ölçümleri Radiant–Precision marka ferroelektrik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Uygulanan elektrik alana bağlı olarak numunelerde meydana gelen bipolar-elektrik alan gerinim (S-E) davranışları ferroelektrik test cihazı ile birlikte çalışan fotonik sensör cihazı (MTI-2000, MTI Instruments, Albany, NY) ile ölçülmüştür. Ölçümler, 5 ve 50-60 kV/cm arasında elektrik alan ve 1000 ms periyotta yapılmıştır.

3.5.3. Elektrokalorik Ölçümler

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklardaki polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüleri ölçülmüştür. Elektrokalorik sıcaklık değişimini (ΔT) saptamak amacıyla Maxwell dönüşümlerini temel alan indirekt (dolaylı) metot kullanılmıştır. Kutuplama işlemi için, Julabo Innovative Technology silikon yağı banyosu kullanılmıştır. P-E döngüleri Radiant–Precision marka ferroelektrik test cihazı ile elde edildikten sonra, adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT) analizleri Sabancı Üniversitesi’ndeki ortak çalışma grubu tarafından yapılmıştır.

3.5.4. Kutuplama İşlemi ve Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümleri

Seramikler, silikon yağı banyosu içerisinde, oda sıcaklığında ve 40 kV/cm elektrik alan altında 30 dakika boyunca kutuplanmıştır. Elektrik alan, Trek Marka (Model 610 D COR-A TROL) yüksek voltaj kaynağı Amplifier/Kontroller cihazı ile uygulanmıştır. Kutuplama işlemi yapıldıktan 24 saat sonra numunelerin piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) Berlincourt metodu ile ölçülmüştür.



4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

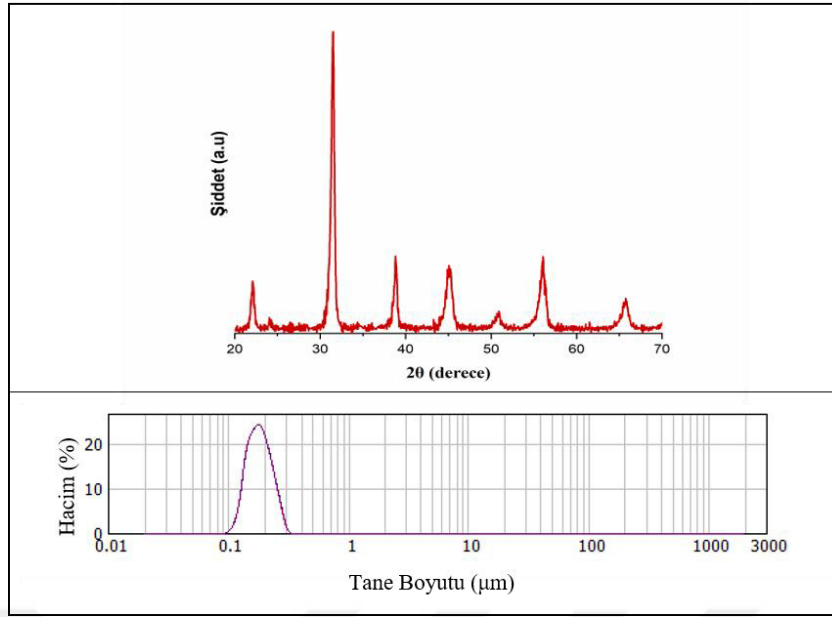
4.1. 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ Kompozisyonu Çalışması

Bu bölümde kritik üçlü faz noktasında bulunan 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ kompozisyonuna sahip katı hal kalsinasyon yöntemi ile üretilen tozun, kuru pres yöntemi ve şerit döküm yöntemiyle dokusuz ve dokulu olarak üretilen seramiklerin yapısal ve elektriksel analizleri anlatılacaktır. 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ kompozisyonu, bundan sonraki kısımlarda 0.8BZT-0.2BCT olarak adlandırılacaktır.

4.1.1. 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi

Şekil 4.1’de 5°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C’de 3 saat kalsine edilen 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ tozuna ait XRD deseni verilmiştir. Faz diyagramında üçlü noktada bulunan tozun kırınım deseni incelendiğinde, hiçbir ikincil faz olmadan saf perovskit fazı sergilediği görülmektedir.

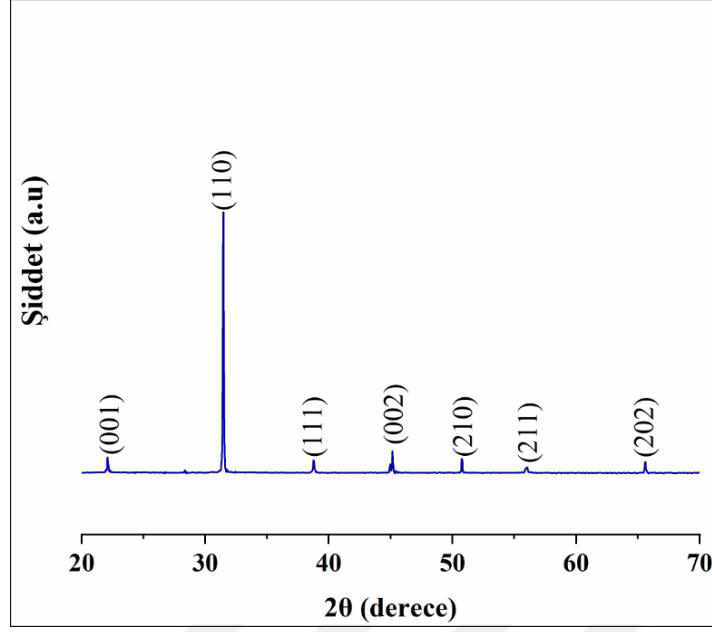
Şekil 4.1’de kırma işlemi sonrası 0.8Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃-0.2(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ tozunun tane boyutu dağılımı görülmektedir. Tozun ortalama tane boyutu 0,178 µm’dir ve topaklanma olmadığı, homojen tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Tane boyutu dağılımı hem kütleli hem de dokulu örneklerin hazırlanması için uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.1: 1200°C’de 3 saat kalsine edilen $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-0.2(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ tozunun XRD deseni ve parçacık boyut dağılımı.

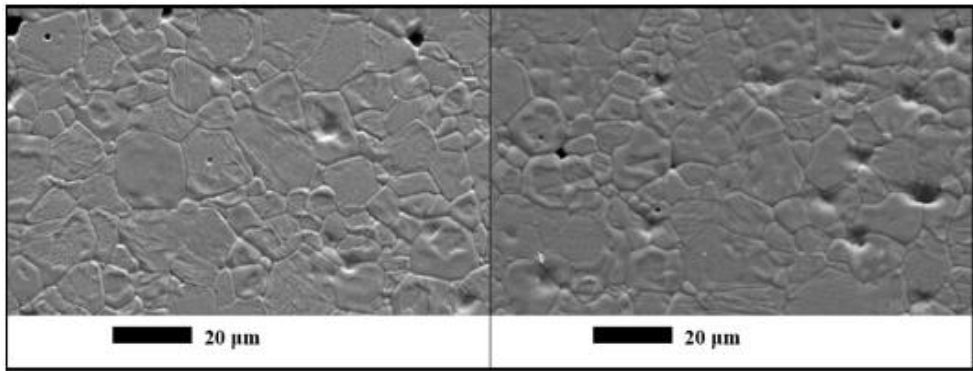
4.1.2. 0.8BZT-0.2BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

Şekil 4.2’de 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.8BZT-0.2BCT kuru pres numunenin 2θ açısı 20° ve 70° arasında XRD modeli verilmiştir. XRD modeli incelendiğinde seramiğin saf perovskit yapı gösterdiği görülmektedir ve ikincil faz gözlenmemiştir. Farklı sinterleme koşullarında üretilen seramiklerin elektriksel özellikleri kıyaslandığında, optimum sinterleme koşulu olarak 1440°C’de 6 saat sinterleme tercih edilmiştir.



Şekil 4.2: 0.8BZT-0.2BCT kuru pres numuneye ait XRD deseni.

Üretilen kuru pres numunenin mikro yapısı SEM analizi ile incelenmiştir. 1440°C’de 6 saat sinterlenen kuru pres numunenin parlatılmış yüzey ve kesit SEM görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde porozitenin olduğu ve nispeten yoğun bir yapının elde edildiği görülmektedir. Tane boyutları, üretilen tüm seramiklerde doğrusal kesiştirme metodu ile SEM mikrograflarından belirlenmiştir. 0.8BZT-0.2BCT kuru pres seramiğin ortalama tane boyutu $\approx 47,55 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

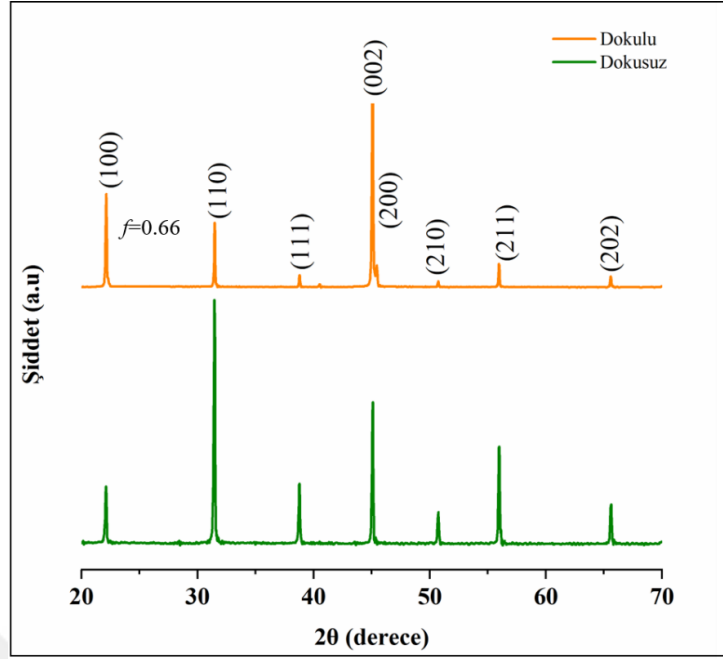


Şekil 4.3: 0.8BZT-0.2BCT kuru pres numunenin parlatılmış a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.

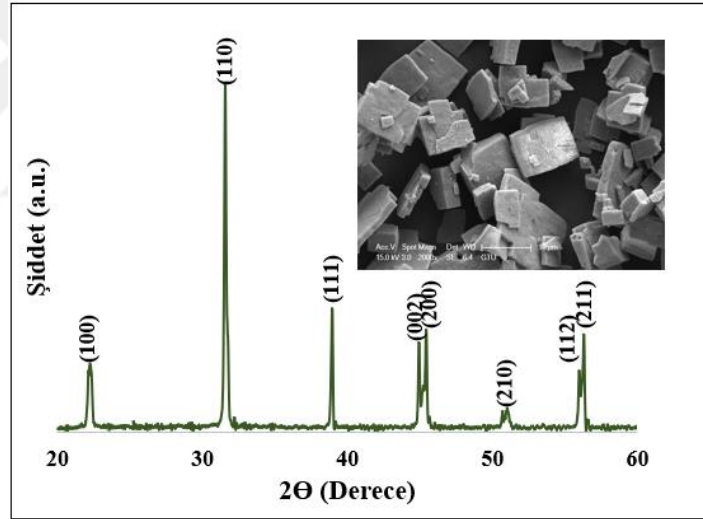
4.1.3. 0.8BZT-0.2BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

Bu çalışmada, molce %5 BT kullanılarak, dokulandırma yapılmıştır. Üretim koşulları dokusuz/dokulu numuneler için deneysel akışta verilmiştir. Şekil 4.4'de %5 BaTiO₃ şablon parçacık içeren dokulu ve dokusuz 0.8BZT-0.2BCT seramiklerden alınan XRD deseni verilmiştir. Dokulu numunelerde <001> piklerinin şiddeti, beklendiği gibi rastgele yönlendirilmiş (dokusuz) seramiklere göre daha yüksektir. <001> piklerinin şiddetinin artması bu yönde yönlenmenin olduğunu göstermektedir. Yönlenme derecesi Lotgering faktör ile Bölüm (2.11)'de (Eşitlik (2.12)) anlatıldığı gibi %66, ($f=0,66$) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, dokulu numunede (002) pikindeki ayrışma, tetragonal simetrisinin göstergesidir. Bu ayrışmanın, BaTiO₃ şablonlarının etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [69].

BZT-BCT kompozisyonuna doku kazandırmak amacıyla plakasal morfolojiye sahip BaTiO₃ şablonlar kullanılmıştır. Dokulandırma için BaTiO₃ şablonların kullanılmasının sebebi, BZT-BCT matrisi ile uyumlu olması ve yüksek sıcaklıkta kararlılığını korumasıdır. Sisteme doku kazandırabilmesi için BaTiO₃ tek kristal şablonların plakasal morfolojiye sahip olması gerekmektedir. Bu yüzden şablon üretimi için 3 aşamalı ergiyik tuz sentezi ve topokimyasal mikrokristal dönüşüm yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen BaTiO₃ şablona ait X ışını kırınım deseni ve SEM analizi Şekil 4.5'de verilmiştir. Şablonların XRD deseni incelendiğinde ikincil faz görülmemektedir. SEM analizine bakıldığında ise, anizometrik plakasal morfolojiye sahip tek kristal BaTiO₃ şablon parçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

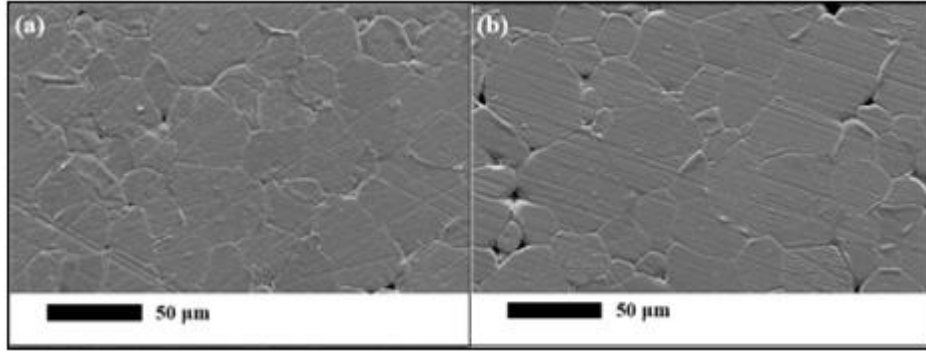


Şekil 4.4: 0.8BZT-0.2BCT dokulu ve dokusuz seramiklere ait XRD deseni.



Şekil 4.5: Sentezlenen BaTiO₃ şablona ait X ışını kırınım deseni ve SEM analizi.

Şerit döküm yöntemi ile üretilen 0.8BZT-0.2BCT dokusuz seramiğin yüzey ve kesit SEM mikrografları Şekil 4.6’da verilmiştir. SEM analizinden önce numunelere yüzey hazırlama işlemleri yapılmıştır. Hem yüzeyden hem de kesitten alınan mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yoğun yapının elde edildiği görülmektedir. 0.8BZT-0.2BCT dokusuz ve dokulu seramiğin ortalama tane boyutu SEM görüntülerinden faydalanılarak sırasıyla $\approx 25,89 \mu\text{m}$ ve $\approx 4,37 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

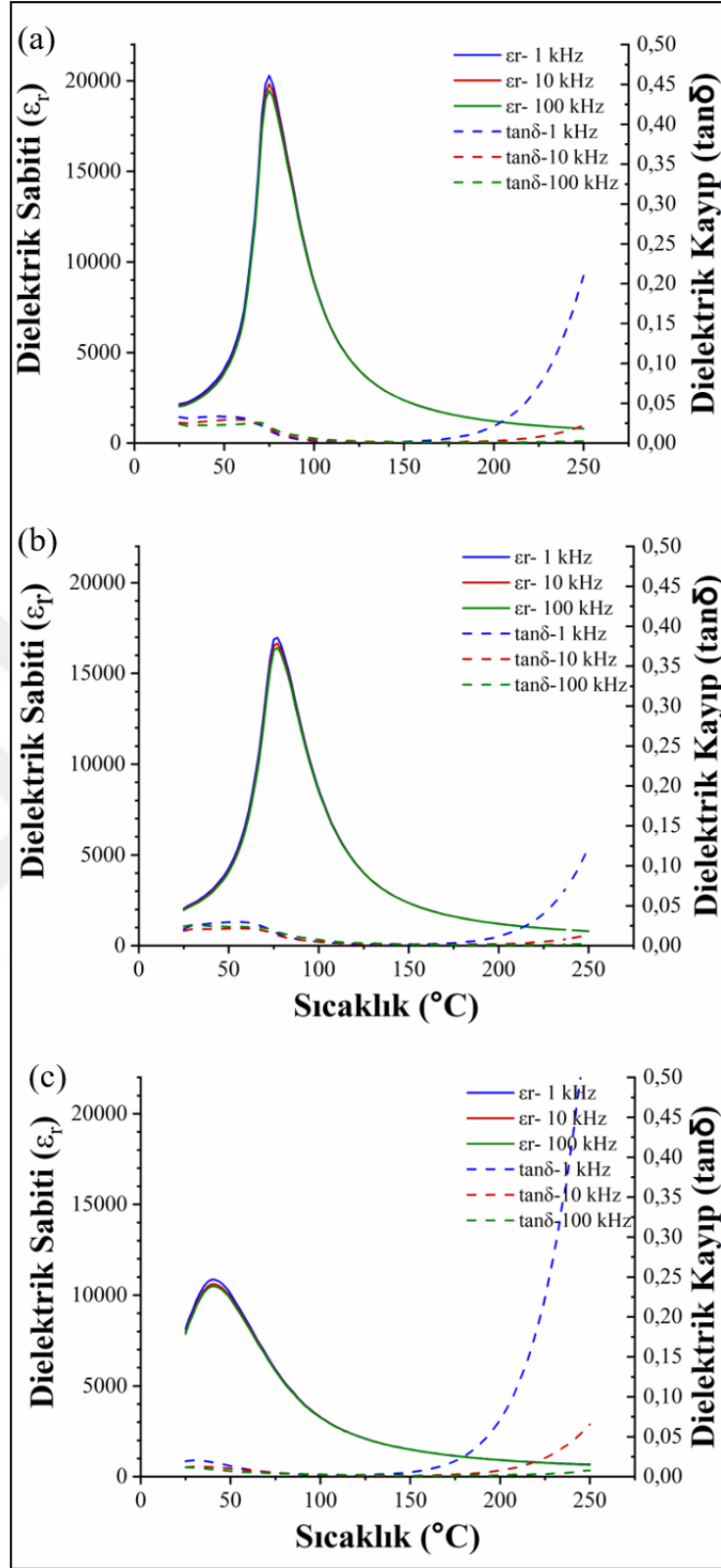


Şekil 4.6: 0.8BZT-0.2BCT dokusuz numunenin a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.

4.1.4. 0.8BZT-0.2BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

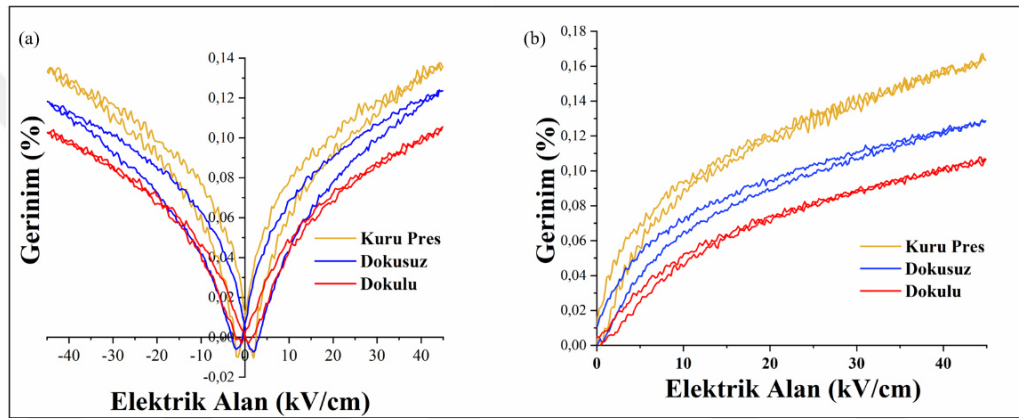
Kuru pres, dokusuz ve dokulu şerit döküm seramiklerin 1-100 kHz’ de sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ölçümleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığından 250°C’ye kadar alınmıştır. Dielektrik sabiti oda sıcaklığında 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 2136, 1952 ve 7878 olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığı ise 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 75°C, 75°C ve 41°C olarak ve dielektrik kayıp değerleri ise aynı koşullarda sırasıyla; 0,02, 0,024 ve 0,08 olarak ölçülmüştür. Dielektrik sabiti değerinin kuru pres ve dokusuz (rastgele yönelmiş) numunelere kıyasla, dokulu numunede oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Dokulu numunenin dielektrik sabitinin yüksek olmasının sebebi, Curie sıcaklığının 41°C ile oda sıcaklığına yaklaşmasıdır.

Daha önce de bahsedildiği gibi, üçlü noktadaki güçlü dielektrik tepki ilk olarak W. Liu ve ark. tarafından rapor edilmiştir [39]. Daha sonra M. Acosta ve ark. [72] BZT-xBCT faz diyagramında geçirgenlik kontur eşlemesi yaparak en yüksek dielektrik yanıtın üçlü noktaya (veya faz yakınsak bölgeye) yakın bölgede elde edildiğini doğrulamıştır. $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_3$ [73] ve $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [74] seramik sistemlerinde üçlü nokta civarında benzer büyük dielektrik geçirgenlik fenomeni bildirilmiştir. Bu nedenle, genellikle BZT-xBCT ve ilişkili malzemelerde çoklu faz bölgelerinde güçlü dielektrik davranış elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 4.7: a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemiyle üretilen b) dokusuz c) dokulu 0.8BZT-0.2BCT seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.

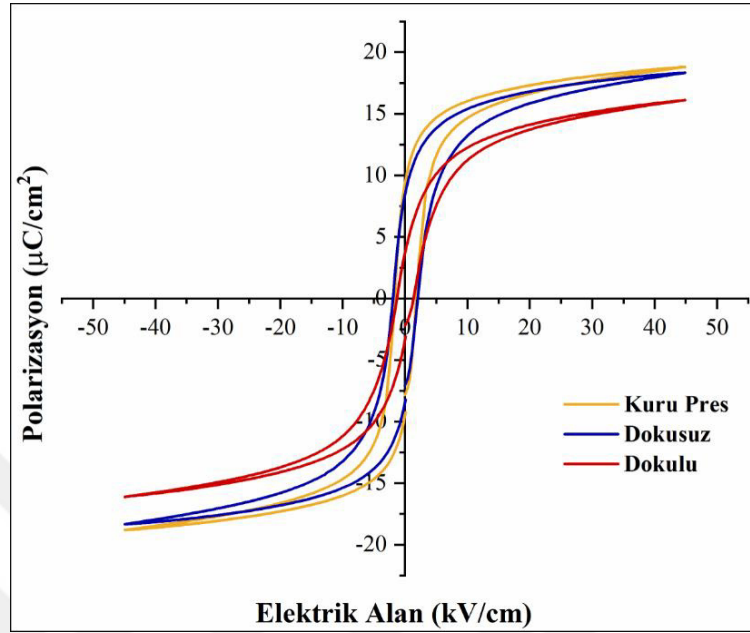
Dielektrik ölçümlerden sonra ferroelektrik ve piezoelektrik ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.8’ de seramiklerin 45 kV/cm elektrik alan altında, bipolar gerinim-elektrik alan ve unipolar gerinim-elektrik alan grafikleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bipolar gerinim değerleri kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,13, ~%0,12 ve ~%0,10’dur. Unipolar gerinim değerleri ise kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,16, ~%0,12 ve ~%0,10’dur. BaTiO₃ ile dokulandırma işlemi ile piezoelektrik değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) değerleri kuru pres seramik için 285 pC/N, dokusuz seramik için 215 pC/N olarak ölçülürken dokulu seramik için 58 pC/N olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8: Kuru pres, dokulu ve dokusuz 0.8BZT-0.2BCT numunelerin a) bipolar gerinim-elektrik alan b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.

Şekil 4.9’da 45 kV/cm elektrik alan altında, oda sıcaklığında ölçülen polarizasyon-elektrik alan histerisiz döngüleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, üç numune de ince ve az kayıplı doymuş histerisiz döngüsüne sahiptir. Kuru pres numune için bu değerler sırasıyla; 18,8 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 9,38 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve 1,59 (kV/cm) olurken dokusuz numune için bu değerler sırasıyla; 18,32 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 8,40 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve 1,9 (kV/cm) ve dokulu numune için P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve E_c (kV/cm) değerleri sırasıyla; 14,12 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 1,35 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve 1,03 (kV/cm) olarak ölçülmüştür. P-E eğrilerinde görüldüğü üzere, dokulandırma ile birlikte P_{max} , P_r , E_c değerlerinde önemli derecede azalma gerçekleşmiştir. Dokulu seramiklerde, BaTiO₃ şablonların domainleri kilitlemesi sebebiyle (domain clamping effect) polarizasyon değerlerinin dokulandırma ile artmadığı düşünülmektedir [69,72]. Fakat burada BT katkısı ile T_c oda sıcaklığına yaklaşmıştır ve oda sıcaklığı ölçümü paraelektrik

dönüşüme yaklaştığı için 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonunda dokulandırma ile düşük ferroelektrik değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.9: 0.8BZT-0.2BCT seramiklerin kıyaslamalı histerisiz eğrileri.

Çalışma kapsamında üç farklı sinterleme koşulu denenmiştir ve farklı sinterleme koşullarında üretilen seramiklerin elektriksel özellikleri kıyaslandığında, optimum sinterleme koşulu olarak 1440°C’de 6 saat sinterleme tercih edilmiştir. Tezde bu ölçümler raporlanmıştır. Tablo 4.1’de 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna ait 1440°C’de 6 saat, 1440°C’de 12 saat ve 1480°C’de 16 saat sinterleme koşullarında kuru presleme yöntemi ve şerit döküm yöntemi ile hazırlanan rastgele yönlendirilen (dokusuz) ve dokulu (%5 BT) seramiklerin tüm elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı sinterleme koşullarında sinterlenen 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna ait kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin elektriksel özellikleri.

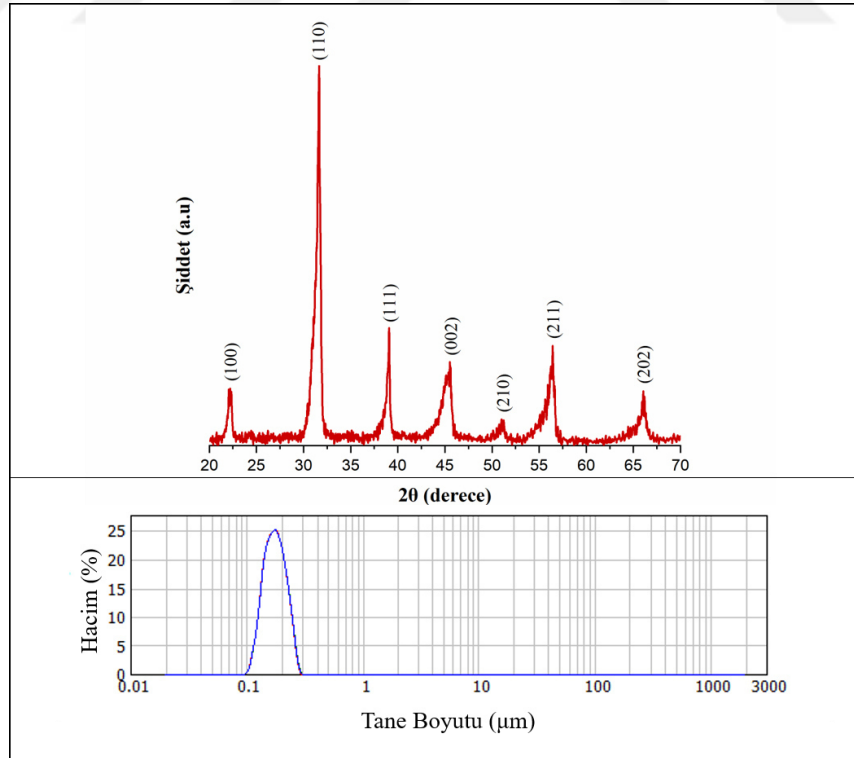
Özellik	Kuru Pres	Dokusuz	Dokulu (%5BT)	Kuru Pres	Dokusuz	Dokulu (%5BT)	Kuru Pres	Dokusuz	Dokulu (%5BT)
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1480	1480	1480
Sinterleme Süresi (saat)	6	6	6	12	12	12	16	16	16
P_{max} (μC/cm²)	18,8	18,32	14,12	18,81	19,39	16,64	18,38	18,93	16,83
P_r (μC/cm²)	9,38	8,40	1,35	11,64	10,81	6,45	11,6	11,3	8,11
E_c (kV/cm)	1,59	1,9	1,03	1,97	2,06	1,56	2,04	2,04	1,98
Bipolar Gerinim (%)	0,13	0,12	0,10	0,09	0,16	0,13	0,1	0,13	0,16
Unipolar Gerinim (%)	0,16	0,12	0,10	0,10	0,16	0,12	0,11	0,14	0,16
ε_r, (25°C) @ 100 kHz	2136	1952	7878	2117	2249	5222	1690	1865	5679
tanδ, (25°C) @ 100 kHz	0,02	0,024	0,08	0,02	0,02	0,004	0,02	0,01	0,001
T_c (°C)	75	75	41	73	75	59	75	81	65
d₃₃ (pC/N)	285	215	58	-	-	-	-	-	-

4.2. 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Kompozisyonu Çalışması

Bu bölümde bir diğer üçlü faz noktasında (kritik nokta) bulunan 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ kompozisyonuna sahip katı hal kalsinasyon yöntemi ile üretilen tozdan hazırlanan seramiklerin yapısal ve elektriksel analizi yapılacaktır. Bundan sonraki kısımlarda 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ kompozisyonu kısaca 0.68BZT-0.32BCT olarak adlandırılacaktır.

4.2.1. 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi

Şekil 4.10'da 5°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C'de 3 saat kalsine edilen 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ tozuna ait XRD deseni ve parçacık boyut dağılımı verilmiştir. Faz diyagramında üçlü noktada bulunan kompozisyonun XRD deseni incelendiğinde, ikincil bir faz olmadan saf perovskit fazı sergilediği görülmektedir.

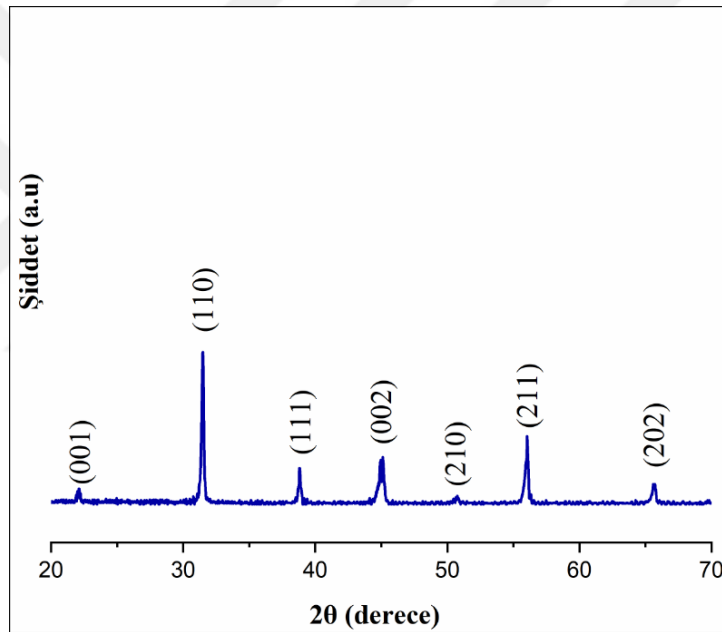


Şekil 4.10: 1200°C'de 3 saat kalsine edilen 0.68Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.32(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ tozunun X-ışını kırınımı deseni ve parçacık boyut dağılımı.

Kırma işlemi sonrası $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.32(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ tozunun tane boyutu dağılımı da Şekil 4.10’da görülmektedir. Tozun ortalama tane boyutu $0,179\text{ }\mu\text{m}$ ’dir ve topaklanma olmadığı, homojen dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

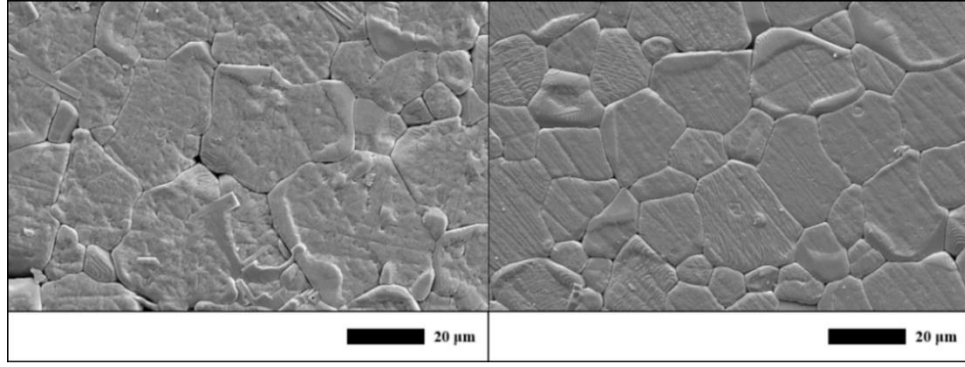
4.2.2. 0.68BZT-0.32BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

1440°C ’de 6 saat sinterlenen 0.68BZT-0.32BCT kuru pres numunenin 2θ açısı 20° ve 70° arasında XRD deseni Şekil 4.11’de verilmiştir. 0.68BZT-0.32BCT tüm seramikler aynı koşulda sinterlenmiştir. XRD deseni incelendiğinde seramiğin perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir.



Şekil 4.11: 0.68BZT-0.32BCT kuru pres numuneye ait XRD deseni.

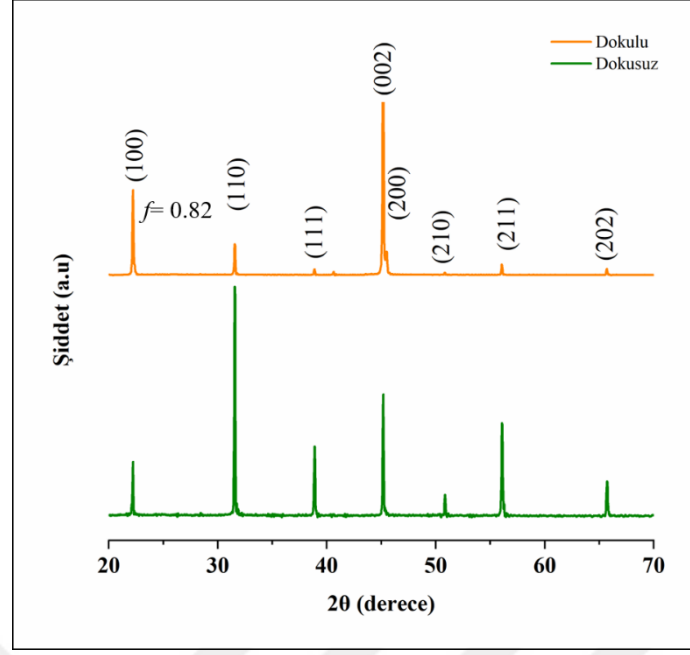
Şekil 4.12’de yüzey parlatma işlemi yapılmış 0.68BZT-0.32BCT kuru pres numunenin yüzey ve kesit SEM mikrografları verilmiştir. SEM mikrografları incelendiğinde yoğun bir yapıya sahip olduğu, neredeyse hiç porozitenin olmadığı görülmektedir. 0.68BZT-0.32BCT kuru pres seramiğin ortalama tane boyutu SEM görüntülerinden $\approx 17,44\text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12: 0.68BZT-0.32BCT kuru pres numunenin a) yüzey ve b) kesit SEM mikrografları.

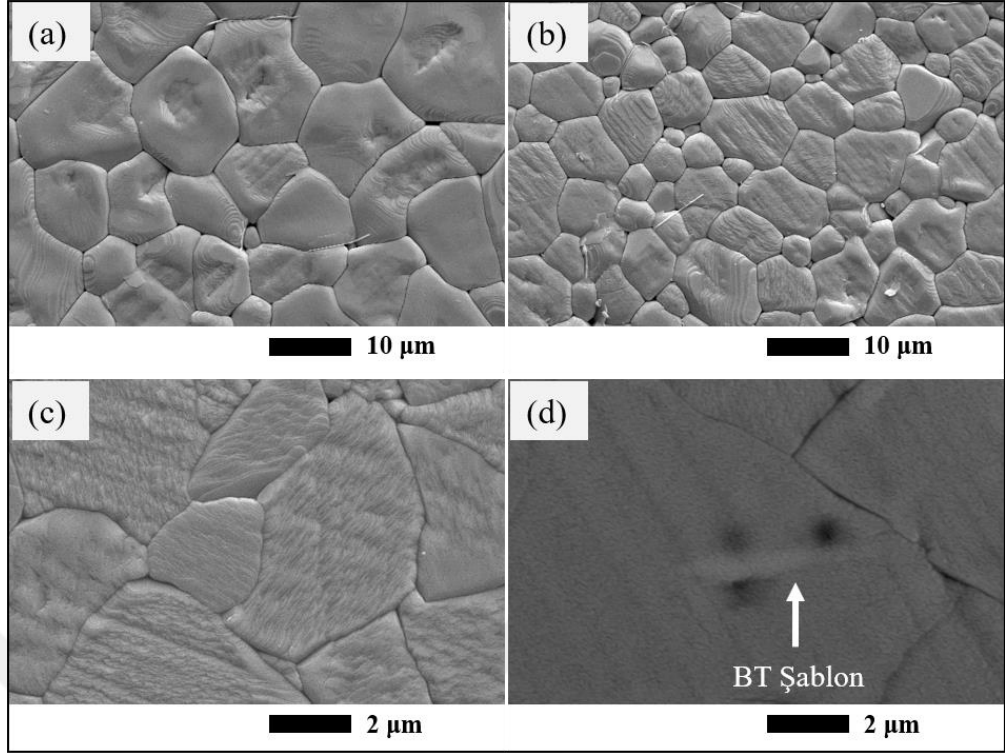
4.2.3. 0.68BZT-0.32BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

Şerit döküm yöntemi ile üretilen %5 BaTiO₃ şablon parçacık içeren dokulu ve rastgele yönlenmiş dokusuz seramiklerden yapılan XRD deseni incelemeleri Şekil 4.13’de kıyaslamalı olarak verilmiştir. Daha önce 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonunda bahsedildiği gibi, dokulu numunelerde <001> piklerinin şiddetinin, rastgele yönlendirilmiş (dokusuz) seramiklere göre daha yüksek olduğu ve <001> piklerinin şiddetinin artmasının bu yönde yönlenmenin sonucu olduğu görülmektedir. Yönlenme derecesi bu kompozisyonda Lotgering faktör ile %82, ($f=0,82$) olarak hesaplanmıştır. XRD desenleri incelendiğinde, dokulu numunenin (100)/(200) yönünde yüksek derecede ($f>80$) yönlenmiş tanelerden oluşmakta olduğu anlaşılmaktadır. Perovskite faz ana piki olan (110) ve diğer (hkl) pikleri taneleri rast gele yönlenmiş olan dokusuz seramiklere göre oldukça azalmıştır.



Şekil 4.13: 0.68BZT-0.32BCT dokulu ve dokusuz seramiklere ait XRD deseni.

Şerit döküm yöntemi ile üretilen dokusuz ve dokulu 0.68BZT-0.32BCT numunelerin yüzey ve kesit SEM mikrografları Şekil 4.14’de verilmiştir. Hem yüzeyden hem de kesitten alınan mikroyapı görüntülerine bakıldığında, dokulu ve dokusuz seramiklerin yoğun olduğu görülmektedir. Dokulu seramiklerde, büyük şablon taneleri ve daha küçük matris taneleri olmak üzere iki çeşit tane bir arada bulunmaktadır. Şekil 4.14.d)’de, BZT-BCT matris taneleri arasında yönlendirilmiş BT şablon tanesi görülmektedir, bu da şablon partiküllerin matriste tam olarak çözünmediğini, dolayısıyla dokunun gelişmesine yol açtığını göstermektedir [76]. BT şablon tanesi faz farkından dolayı daha koyu renkte görülmektedir. 0.68BZT-0.32BCT dokusuz ve dokulu seramiğin ortalama tane boyutu SEM görüntülerinden faydalanılarak sırasıyla $\approx 12,37 \mu\text{m}$ ve $\approx 15,75 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

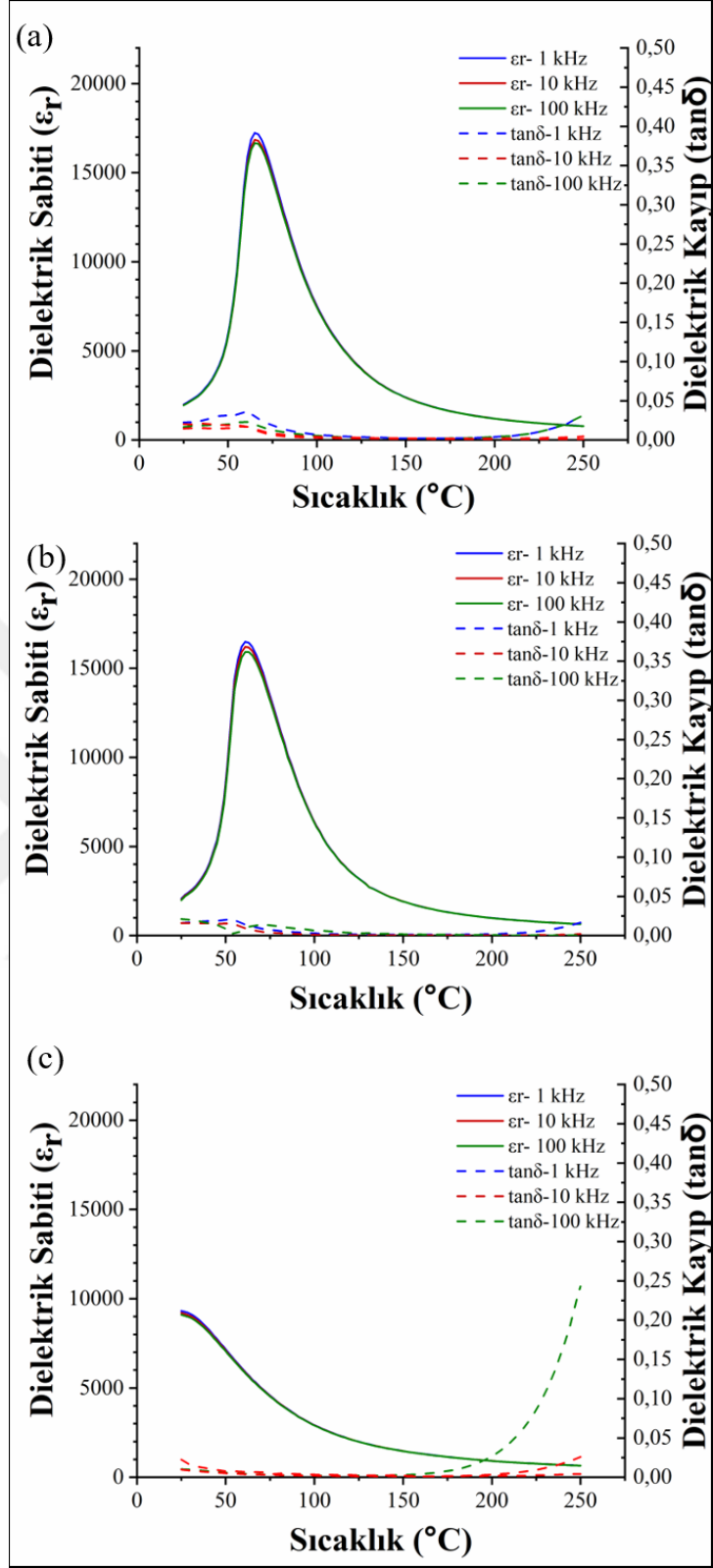


Şekil 4.14: 0.68BZT-0.32BCT dokusuz seramiğin a) yüzey ve b) kesit, dokulu seramiğin c) yüzey ve d) kesit SEM mikrografları.

4.2.4. 0.68BZT-0.32BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

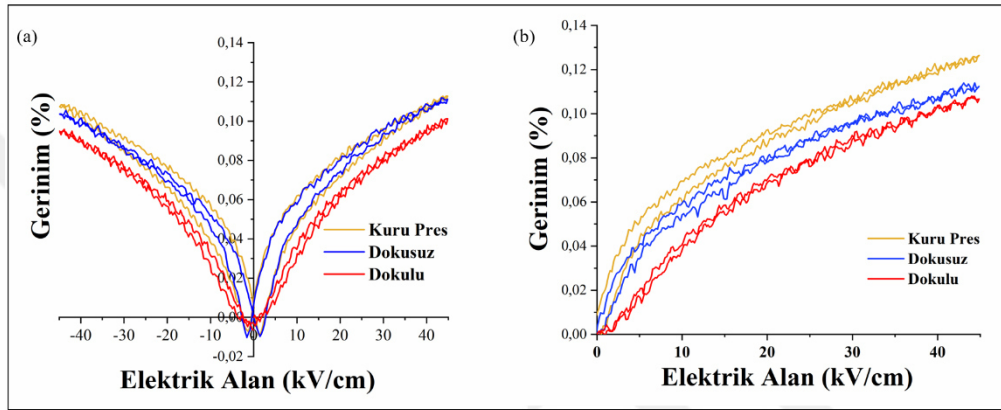
Kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin 1-100 kHz’ de sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ölçümleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığından 250°C’ye kadar alınmıştır. Dielektrik sabiti (ϵ_r) oda sıcaklığında 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 1946, 1983 ve 9100 olarak ölçülmüştür.

Curie sıcaklığı (T_c) ise 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 67°C, 63°C ve 25°C bulunmuştur. Dielektrik kayıp değerleri de oda sıcaklığında aynı koşullarda sırasıyla; 0,02, 0,02 ve 0,022 olarak ölçülmüştür. Dielektrik sabiti değerinin kuru pres ve dokusuz (rastgele yönlenmiş) numunelere kıyasla, dokulu numunede oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Doku ile T_c ’nin oda sıcaklığına (25°C) kaydığı görülmektedir. Dielektrik sabitindeki artışın temel sebebi BaTiO₃ katkısıdır.



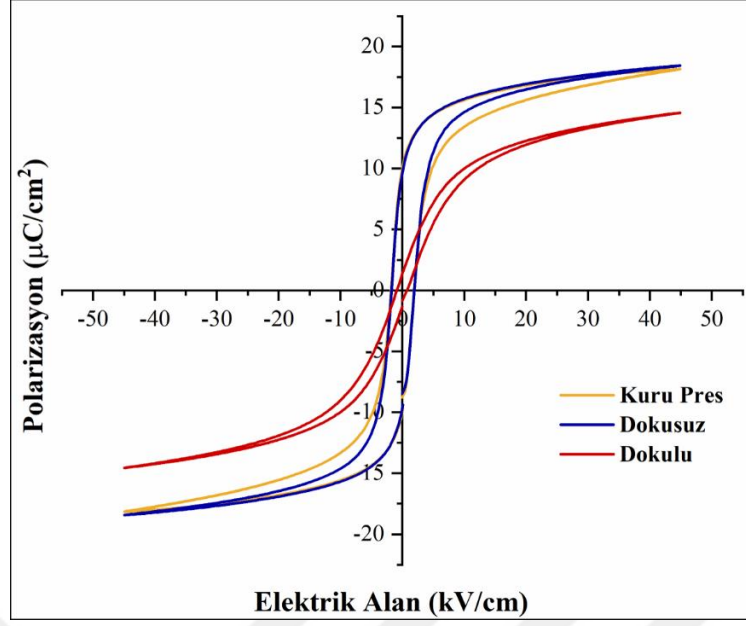
Şekil 4.15: a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemi ile üretilen b) dokusuz c) dokulu 0.68BZT-0.32BCT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.

1440°C’de 6 saat sinterlenen kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin 45 kV/cm elektrik alan altında, bipolar ve unipolar gerinim-elektrik alan grafikleri Şekil 4.16’da kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bipolar gerinim değerleri kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,11, ~%0,11 ve ~%0,10’dur. Unipolar gerinim değerleri ise kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,12, ~%0,11 ve ~%0,10’dur. 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonunda olduğu gibi, BaTiO₃ ile dokulandırma işlemi ile hem bipolar hem de unipolar gerinim değerlerinde az miktarda düşüş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16: 0.68BZT-0.32BCT seramiklerin kıyaslamalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.

Şekil 4.17’de 0.68BZT-0.32BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin 45 kV/cm elektrik alan altında, oda sıcaklığında ölçülen polarizasyon-elektrik alan eğrileri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler ince ve doymuş P–E histerisiz döngüsüne sahiptir. Değerler Tablo 4.2’de verilmiştir. P-E eğrilerinde görüldüğü üzere, dokulandırma ile birlikte P_{max} , P_r , E_c değerlerinde oda sıcaklığında olan faz geçiş sıcaklığından dolayı önemli derecede azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.17: 0.68BZT-0.32BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin kıyaslamalı polarizasyon-elektrik alan eğrileri.

Tablo 4.2: 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.68BZT-0.32BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu numunelerin elektriksel özellikleri.

Özellik	Kuru Pres	Dokusuz	Dokulu (%5BT)
$P_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	18,73	18,14	14,55
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	10,68	9,65	1,35
E_c (kV/cm)	1,92	1,91	0,65
Bipolar Gerinim (%)	0,11	0,11	0,10
Monopolar Gerinim (%)	0,12	0,11	0,10
ϵ_r , (25°C) @ 100 kHz	1946	1983	9100
$\tan\delta$, (25°C) @ 100 kHz	0,02	0,02	0,022
T_c (°C)	67	63	25
d_{33} (pC/N)	-	255	56

Tablo 4.2’de 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip kuru pres, rastgele yönlenen (dokusuz) ve dokulu (%5 BT) seramiklerin tüm elektriksel özellikleri verilmiştir.

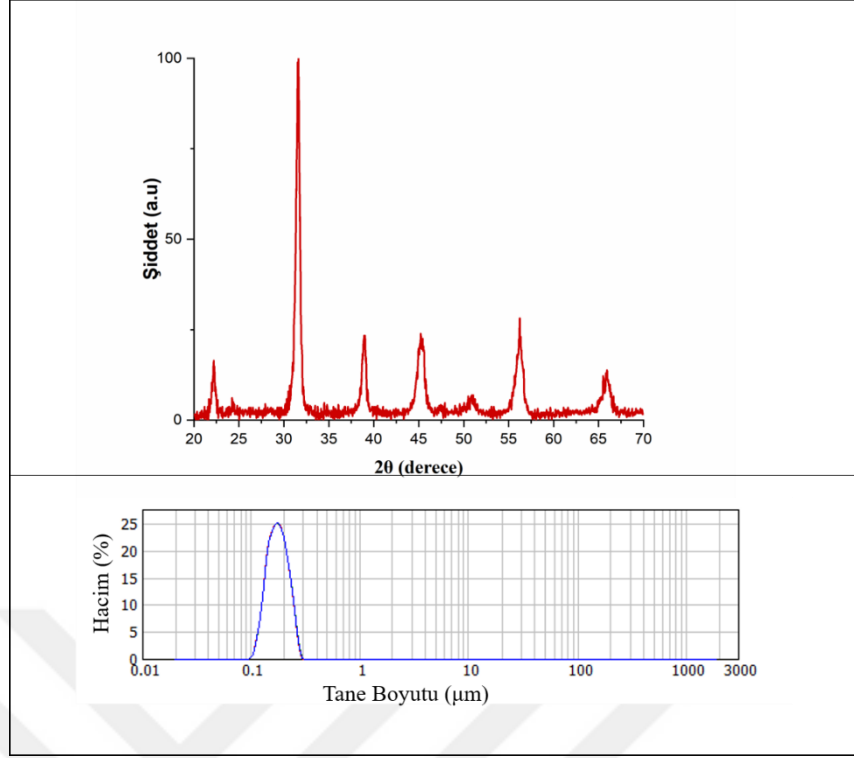
4.3. 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Kompozisyonu Çalışması

Bu bölümde Şekil 2.11’de faz diyagramı verilen morfortropik faz sınırında bulunan 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ kompozisyonuna sahip katı hal kalsinasyon yöntemi ile üretilen tozun, kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin yapısal ve elektriksel analizleri anlatılacaktır. 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ kompozisyonu, bundan sonra ki kısımlarda 0.5BZT-0.5BCT olarak adlandırılacaktır.

4.3.1. 0.5Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Tozunun Mikroyapı ve Faz Analizi

Şekil 4.18’de 5°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C’de 6 saat kalsine edilen 0.5Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃ tozuna ait X-ışınımı kırınım deseni verilmiştir. Faz diyagramında morfortropik faz sınırında bulunan tozun XRD deseni incelendiğinde, saf perovskit fazı sergilediği görülmektedir.

Kırma işlemi sonrası 0.5Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ tozunun parçacık boyut dağılımı da Şekil 4.18’de verilmiştir. Tozun ortalama tane boyutu 0,18 µm’dir. XRD modeli incelendiğinde tozun homojen tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: 1200 °C’de 6 saat kalsine edilen 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ tozunun X-ışını kırınımı deseni ve tane boyutu dağılımı.

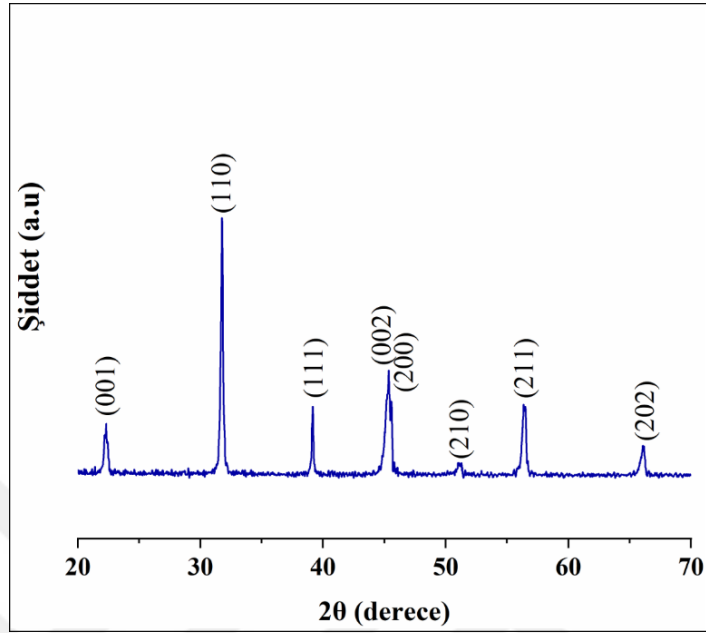
4.3.2. 0.5BZT-0.5BCT Kompozisyonuna Sahip Kuru Presleme Yöntemi ile Üretilen Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT kuru pres numunenin 2θ açısı 20° ve 70° arasında XRD deseni Şekil 4.19’da verilmiştir. XRD modeli incelendiğinde seramiğin perovskit yapıda kristalleştiği görülmektedir.

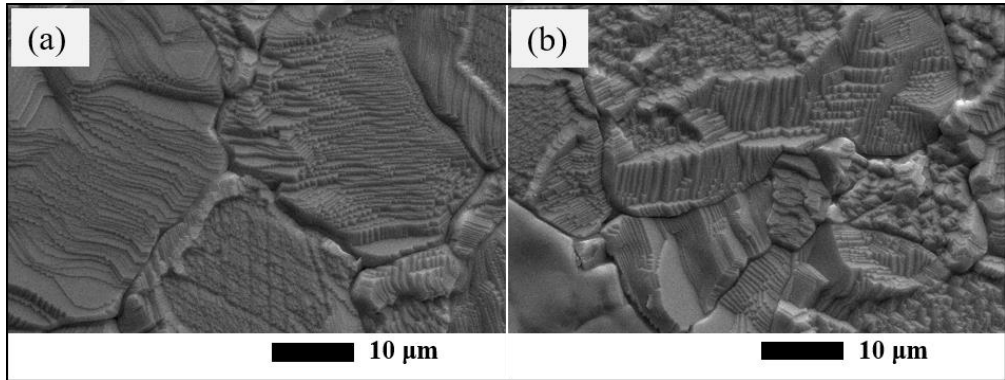
Kuru pres numuneye ait kesit ve yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. 0.5BZT-0.5BCT kuru pres seramiğin ortalama tane boyutu SEM görüntülerinden faydalanılarak $\approx 16,86 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

Sinterlenmiş seramiklerin tümü, baryum titanat seramik ailesinin özelliği olan teras benzeri mikro yapıya sahiptir. BZT-BCT seramiklerinin büyüme mekanizmasının çok çekirdekli ve çok tabakalı büyüme olduğu düşünülmektedir. Yeni bir yüzey kenarı tüm kristal yüzeyini kaplayamaz, bu nedenle katman büyürken, aynı anda birden fazla yerde çekirdeklenme meydana gelmektedir. Plakasal BT parçacıkların BZT-BCT matrisin büyümesi için ara yüzler sağladığı düşünülmektedir. Yüzey enerjisi yüksek olan matris taneleri, nispeten yüzey enerjileri düşük olan şablon

parçacıkların üzerinde epitaksiyel olarak büyür. Bu sistemde, plaka benzeri BT parçacıkları tabaka büyümesini desteklemektedir [2, 76].



Şekil 4.19: 0.5BZT-0.5BCT kuru pres numuneye ait XRD deseni.

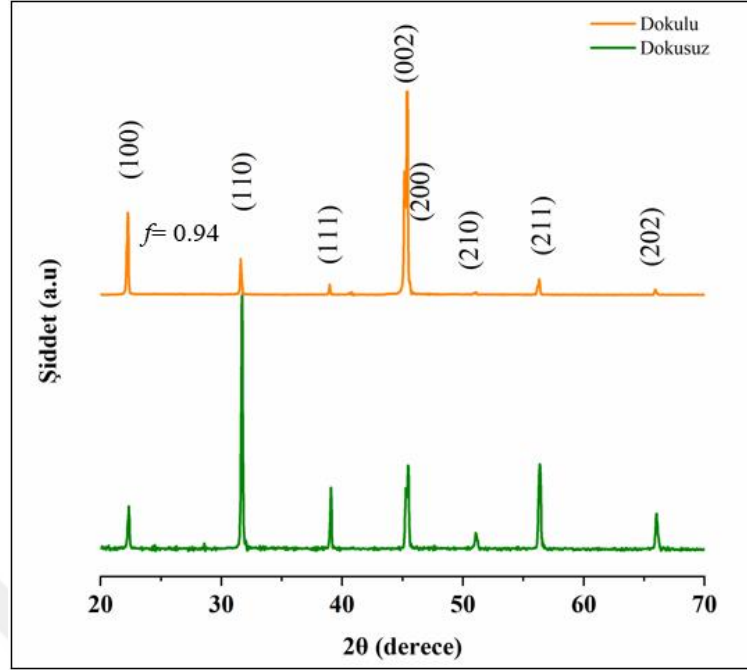


Şekil 4.20: 0.5BZT-0.5BCT kuru pres numunenin a) kesit ve b) yüzey SEM mikrografları.

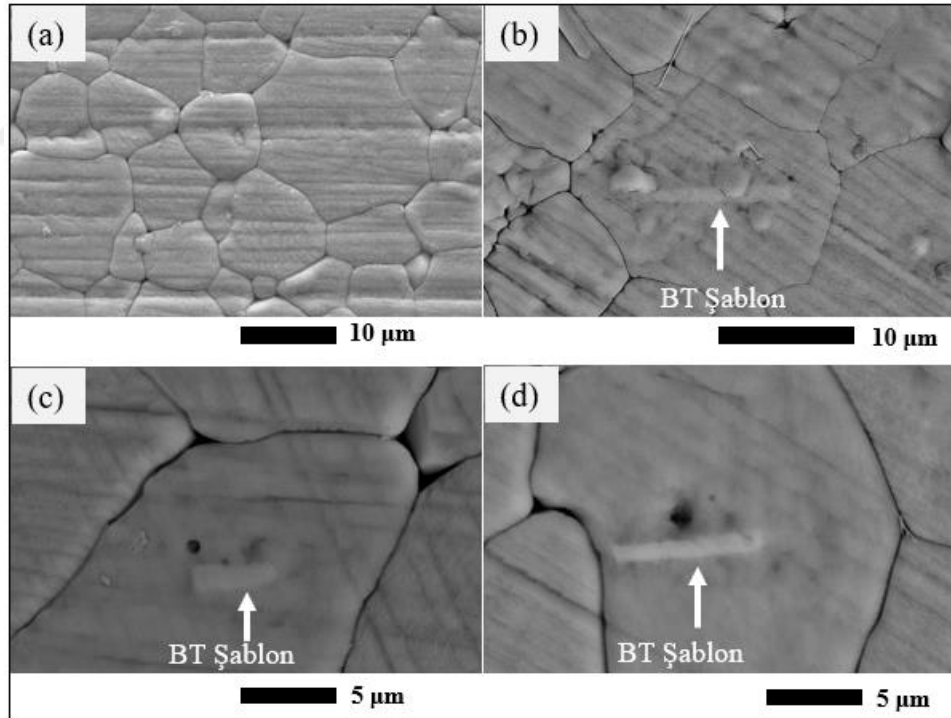
4.3.3. 0.5BZT-0.5BCT Kompozisyonuna Sahip Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Dokulu ve Dokusuz Seramiklerin Yapısal İncelemeleri

%5 BaTiO₃ şablon parçacık içeren dokulu seramiğe ve rastgele yönlenmiş dokusuz seramiğe ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.21’de verilmiştir. Dokulu numunelerde <001> piklerinin şiddetinin, dokusuz seramiklere göre daha yüksek olduğu ve <001> piklerinin şiddetinin artmasının bu yönde yönlenmenin sonucu olduğu görülmektedir. Yönlenme derecesi Lotgering faktör ile %94, ($f=0,94$) olarak hesaplanmıştır.

Şerit döküm yöntemi ile üretilen dokusuz ve dokulu 0.5BZT-0.5BCT numunelerin kesit SEM mikrografları Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.22.a)’da dokusuz seramiğe ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.22.b)’de, 1440°C’de 6 saat sinterlenen numunenin matris taneleri arasında yönlendirilmiş BT şablonlar görülmektedir. Şekil 4.22.c)’de, 1440°C’de 12 saat sinterlenen dokulu numunenin ve Şekil 4.22.d)’de, 1480°C’de 12 saat sinterlenen dokulu numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerin yoğun yapıda olduğu ve dokulu numunelerde matris taneleri arasında BT şablonların varlığı görülmektedir. 1440°C’de 6 saat koşulunda sinterlenen dokusuz ve dokulu seramiğin ortalama tane boyutu sırasıyla $\approx 7,76 \mu\text{m}$ ve $\approx 18,57 \mu\text{m}$, 1440°C’de 12 saat koşulunda sinterlenen ve 1480°C’de 12 saat koşulunda sinterlenen dokulu seramiklerin ortalama tane boyutu sırasıyla $\approx 17,08 \mu\text{m}$ ve $\approx 14,79 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21: 0.5BZT-0.5BCT dokulu ve dokusuz seramiklerin XRD deseni.



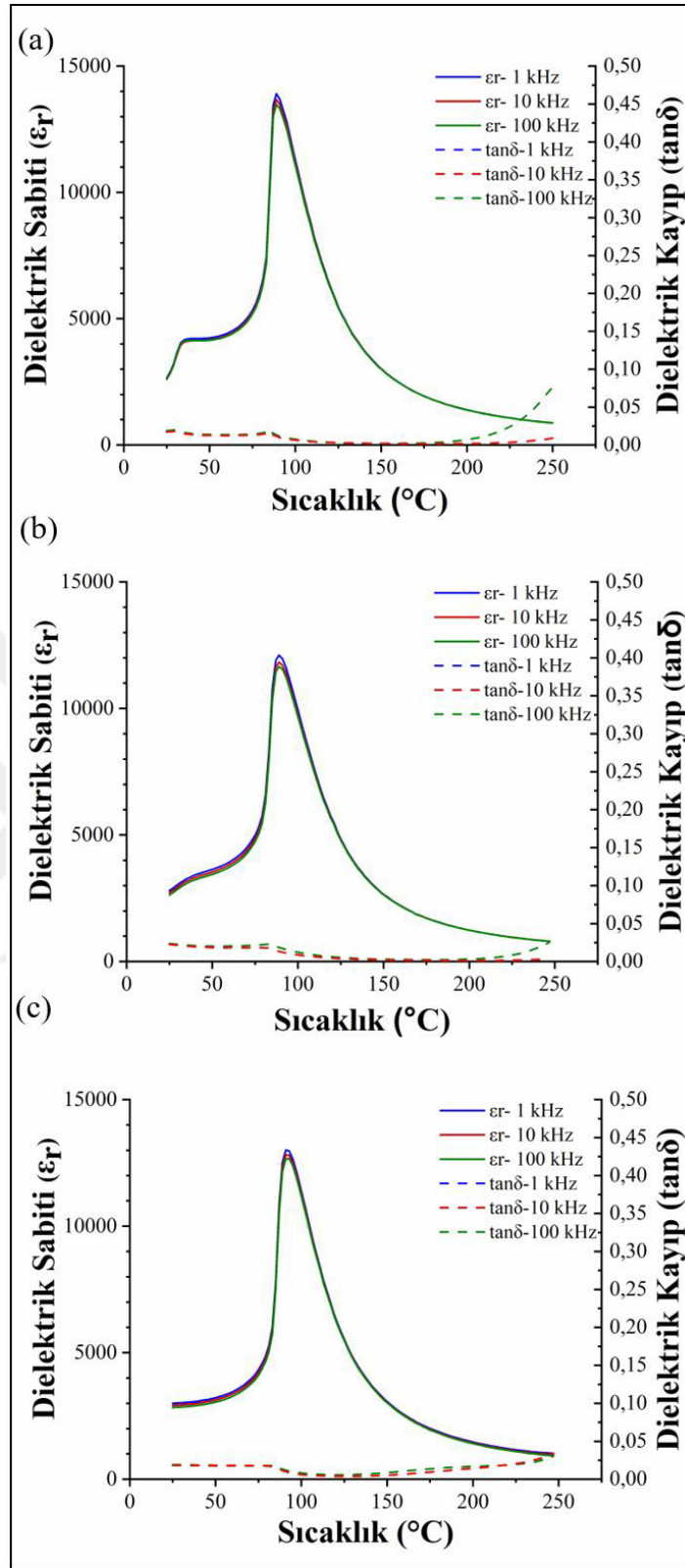
Şekil 4.22: 1440°C'de 6 saat koşulunda sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT a) dokusuz ve b) dokulu seramiklerin, c) 1440°C'de 12 saat koşulunda sinterlenen dokulu ve d) 1480°C'de 12 saat koşulunda sinterlenen dokulu seramiklerin SEM mikrografları.

4.3.4. 0.5BZT-0.5BCT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin 1-100 kHz' de sıcaklığa bağlı ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçümleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Kuru pres ve dokusuz seramiğin dielektrik davranışında iki ayrı faz geçişinin olduğu görülmektedir. Bunlar polimorfik rombohedral-tetragonal (T_{R-T}) ve Curie sıcaklığı olarak bilinen tetragonal-kübik (T_C , Curie sıcaklığı) faz geçişleridir. Ölçümler oda sıcaklığından 250°C'ye kadar alınmıştır.

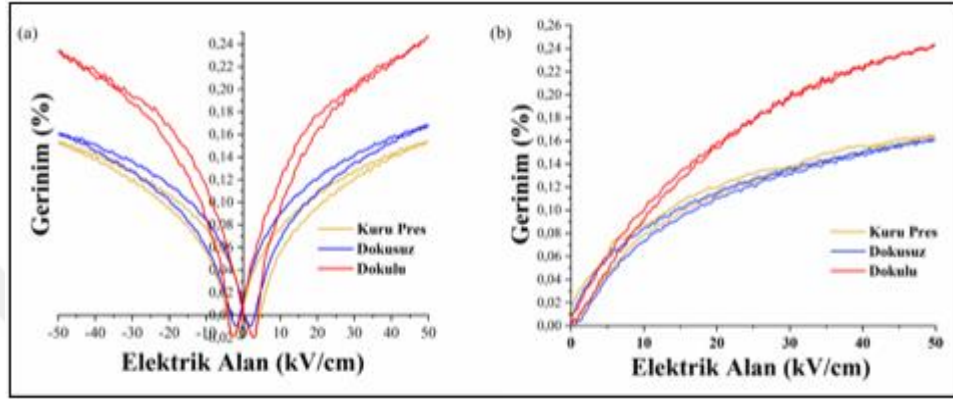
Dielektrik sabiti oda sıcaklığında 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 2626, 2750 ve 3162 olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığı ise 100 kHz frekansta kuru pres, dokusuz ve dokulu seramikler için sırasıyla; 89°C, 89°C ve 91°C bulunmuştur. Değerler ayrıntılı olarak Tablo 4.3'de verilmiştir.

Farklı bir düzenek kullanılarak -15 ila 90°C arasında alınan ikinci bir ölçüm ile dokulu seramikteki T_{R-T} faz geçiş sıcaklığının 5°C'ye düştüğü belirlenmiştir. Bunun nedeni, BaTiO₃ şablonlarının sistemin bileşimini değiştirmesi ve BZT-BCT katı çözeltilisinin faz geçiş sıcaklığını düşürmesidir. Oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabitinin dokulu seramiklerde daha yüksek olmasının sebebi, polimorfik geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının altına kayması sonucu rombohedral faza kıyasla daha yüksek dielektrik sabitine sahip olan tetragonal fazın stabilizasyonundan kaynaklanmaktadır [76].



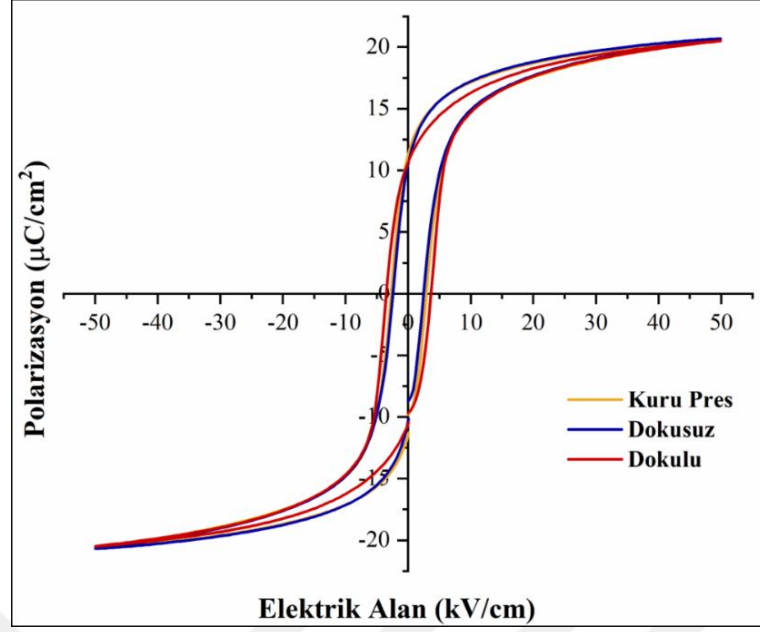
Şekil 4.23: a) Kuru pres ve şerit döküm yöntemi ile üretilen b) dokusuz c) dokulu 0.5BZT-0.5BCT seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.

Şekil 4.24’de Kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin 50 kV/cm elektrik alan altında, bipolar gerinim-elektrik alan ve unipolar gerinim-elektrik alan grafikleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bipolar gerinim değerleri kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,153, ~%0,168 ve ~%0,24’dur. Unipolar gerinim değerleri ise kuru pres, dokusuz ve dokulu numuneler için sırasıyla ~%0,16, ~%0,16 ve ~%0,24’dur.



Şekil 4.24: 0.5BZT-0.5BCT seramiklerin kıyaslamalı a) bipolar ve b) unipolar gerinim-elektrik alan eğrileri.

Şekil 4.25’ de 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin oda sıcaklığında, 50kV/cm elektrik alan altında ölçülen polarizasyon-elektrik alan döngüleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi üç numune de ince ve doymuş P – E histerisiz döngüsüne sahiptir. Tüm ferroelektrik değerler Tablo 4.3’de verilmiştir. P-E eğrilerine bakıldığında üç numunenin P_{max} , P_r değerlerinde çok büyük farklılıklar olmadığı görülmektedir. Dokulandırma işlemi ile birlikte E_c değerinde biraz artış olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.25: 0.5BZT-0.5BCT seramiklerin kıyaslamalı histerisiz eğrileri.

Ters piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}^*) değerleri, unipolar gerinim-elektrik alan eğrilerinin eğiminden Eşitlik (4.1)'deki formül ile hesaplanmıştır. Dokusuz seramik için düşük alan yük katsayısı 834 (pm/V) (<10 kV / cm) ve yüksek alan yük katsayısı 195 (pm/V) (>20 kV / cm) , dokulu numune için aynı koşullarda sırasıyla 898 (pm/V) ve 293 (pm/V) olarak hesaplanmıştır. Dokulandırma ile d_{33}^* değerindeki artış, polimorfik faz geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının altına kayması ve tetragonal yapının daha geniş bir sıcaklık aralığında stabilizasyonu ile ilişkilendirilir ve faz geçiş sıcaklığındaki kaymanın, BT şablon parçacıklarının kenetleme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [76].

$$d_{33}^* (\text{pm/V}) = \frac{\text{Gerinim}, S}{Ea (\text{kV/mm})} \times 10^6 \quad (4.1)$$

Eşitlikte verilen S gerinimi ve Ea uygulanan elektrik alanı ifade etmektedir.

Tablo 4.3: 1440°C’de 6 saat sinterlenen 0.5BZT-0.5BCT kuru pres, dokusuz ve dokulu numunelerin elektriksel özellikleri.

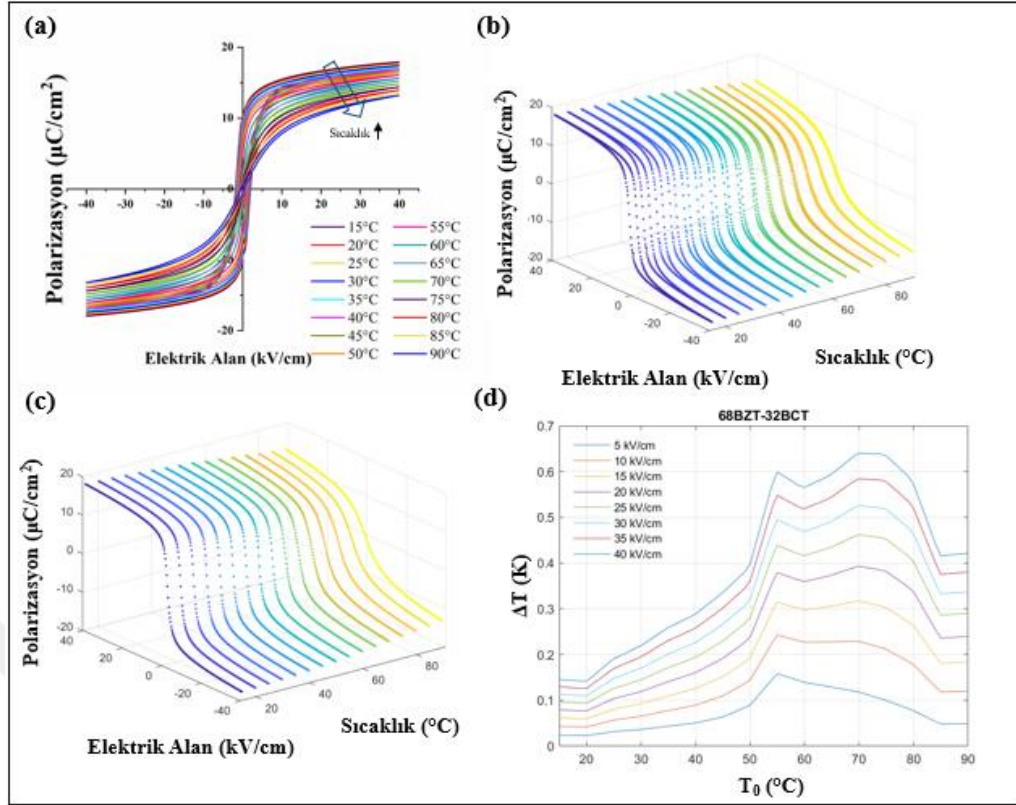
Özellik	Kuru Pres	Dokusuz	Dokulu (%5 BT)
P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	20,62	20,68	20,49
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	10,91	10,16	10,62
E_c (kV/cm)	2,87	2,49	3,47
Bipolar Gerinim (%)	0,153	0,168	0,24
Monopolar Gerinim (%)	0,161	0,16	0,24
ϵ_r, (25°C) @ 100 kHz	2626	2750	3162
$\tan\delta$, (25°C) @ 100 kHz	0,017	0,022	0,014
T_C (°C)	89	89	91
d₃₃ (pC/N)	460	336	485

4.4. Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde kuru pres seramiklerin ve şerit döküm yöntemi ile üretilen dokulu ve dokusuz seramiklerin elektrokalorik analiz sonuçları verilmiştir. 0.68BZT-0.32BCT ve 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonlarının elektrokalorik analizleri detaylı bir şekilde yapılmıştır ve sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Çalışmanın devamında 0.5BZT-0.5BCT kompozisyonunun elektrokalorik analizleri de diğer iki kompozisyon gibi detaylı bir şekilde yapılacaktır.

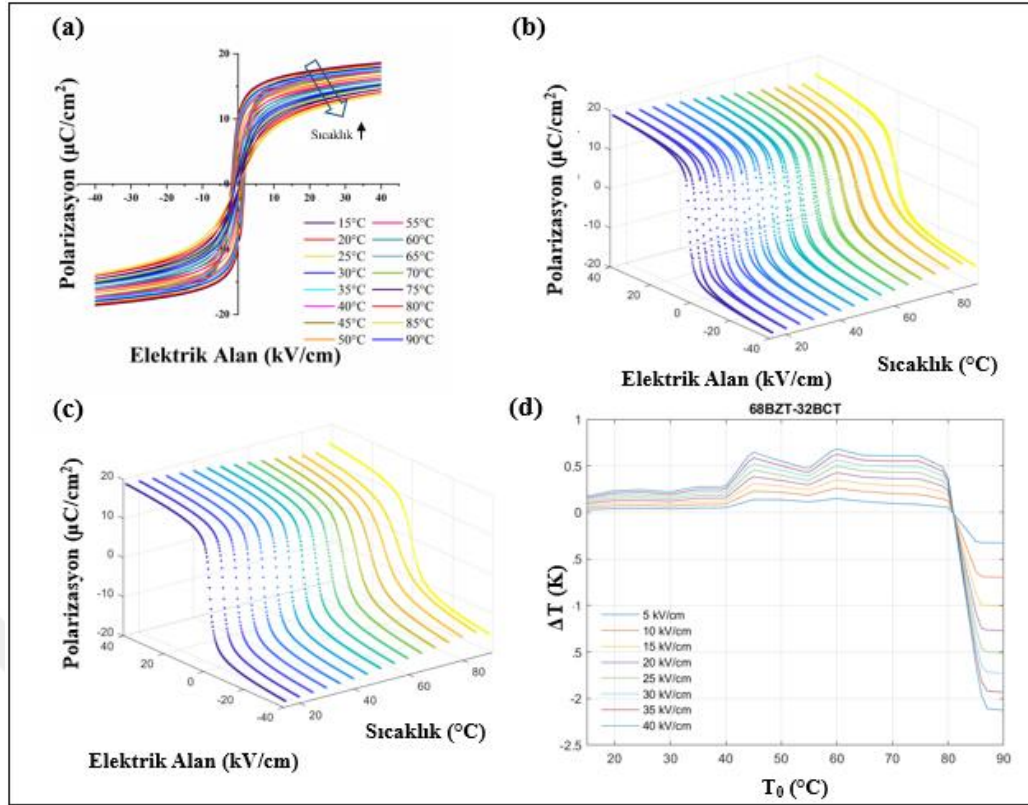
4.4.1. 0.68BZT-0.32BCT Seramiklerin Elektrokalorik Ölçüm Sonuçları

0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna ait seramikler 1 mm ve 0,5 mm olmak üzere iki farklı kalınlıkta hazırlanarak ölçümleri alınmıştır. 1 mm kalınlığa sahip kuru pres seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 15°C ve 90°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve P-E eğrilerinden elde edilen ΔT -T grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Ölçüm alınırken; 5 dakikada hedeflenen sıcaklığa ulaşılmış ve ardından termodinamik olarak dengeye ulaşmak amacıyla 5 dakika boyunca hedef sıcaklıkta beklenmiştir. Kuru pres seramiğin sıcaklığa bağlı histerisiz eğrisine bakıldığında; 15°C sıcaklıkta $P_{max} \approx 17,91 \mu C/cm^2$, $P_r \approx 10,03 \mu C/cm^2$ ve $E_c \approx 2,03$ kV/cm olarak bulunmuştur (Şekil 4.26). 90°C sıcaklıkta ise $P_{max} \approx 13,20 \mu C/cm^2$, $P_r \approx 0,39 \mu C/cm^2$ ve $E_c \approx 0,10$ kV/cm olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 67^\circ C$ 'dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 70^\circ C$ 'de 0,65 K'dir.



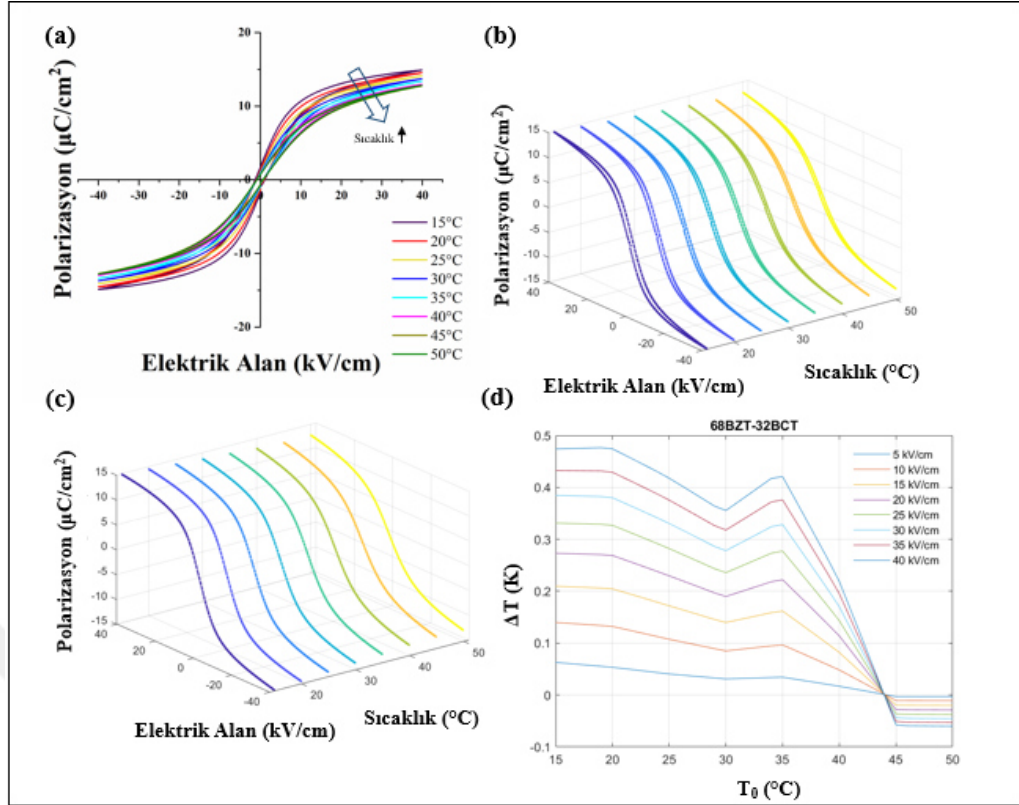
Şekil 4.26: 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki kuru pres seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

Şekil 4.27’de 0.68BZT-0.32BCT 1 mm kalınlığa sahip dokusuz seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 15°C ve 90°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve P-E eğrilerinden elde edilen ΔT -T grafiği verilmiştir. 15°C sıcaklıkta $P_{\max} \approx 18,62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 10,16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,88 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 90°C sıcaklıkta $P_{\max} \approx 15,21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 2,07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 0,36 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 63^{\circ}\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ’de 0,74 K’dir.



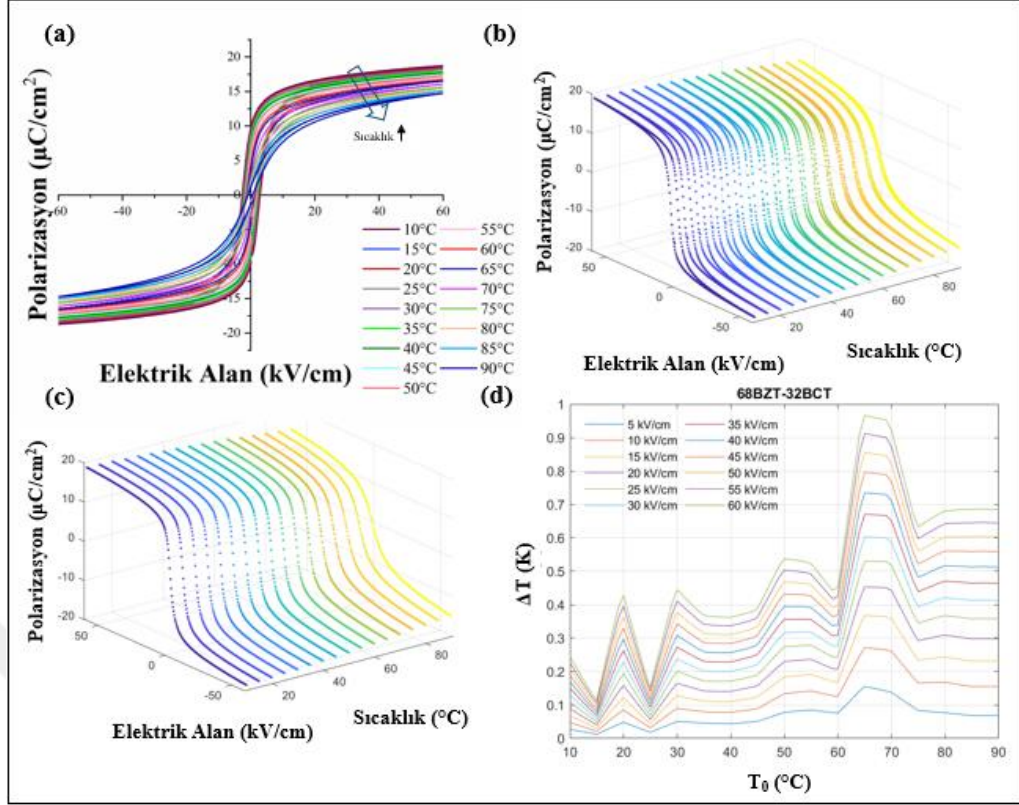
Şekil 4.27: 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

Şekil 4.28’de 0.68BZT-0.32BCT 1 mm kalınlığa sahip dokulu seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 15°C ve 50°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafiği Şekil 4.28’de verilmiştir. Sıcaklığa bağlı histerisiz eğrisine bakıldığında 15°C sıcaklıkta $P_{\max} \approx 14,86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 1,51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,34 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak bulunmuştur. 50°C sıcaklıkta ise $P_{\max} \approx 12,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 0,84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 0,46 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Bu eğri normalde 25°C sonrası tam lineerlik göstermelidir. Fakat elektrik alan etkisi ile hala bir miktar ferroelektrik faz vardır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 25^\circ\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 20^\circ\text{C}$ ’de 0,47 K’dir. Aynı koşulda alınan ölçümlere bakıldığında; kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerde artan sıcaklık ile birlikte $P_{\max}$, P_r ve E_c değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.



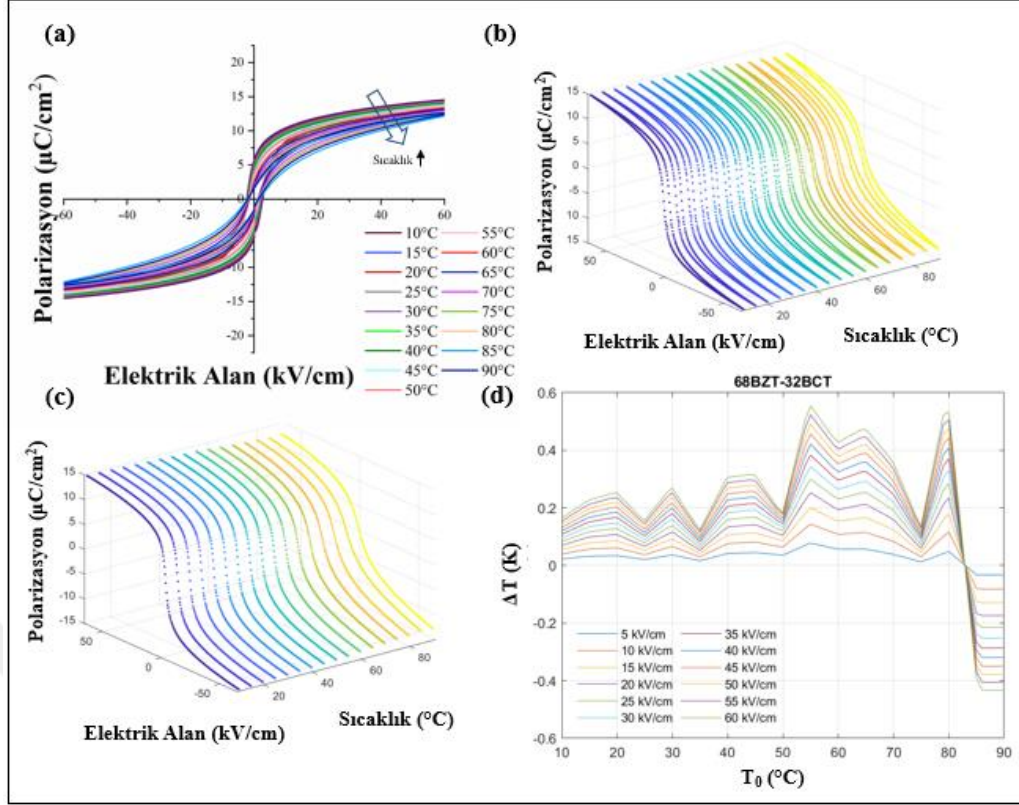
Şekil 4.28: 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

Şekil 4.29’da 0.68BZT-0.32BCT 0,5 mm kalınlığa sahip dokusuz seramiğin 60 kV/cm elektrik alan altında, 10°C ve 90°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafiği verilmiştir. 10°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 18,72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 10,87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 3,05 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 90°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 14,73 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 1,86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,18 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 63^{\circ}\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ’de 0,97 K’dir.



Şekil 4.29: 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

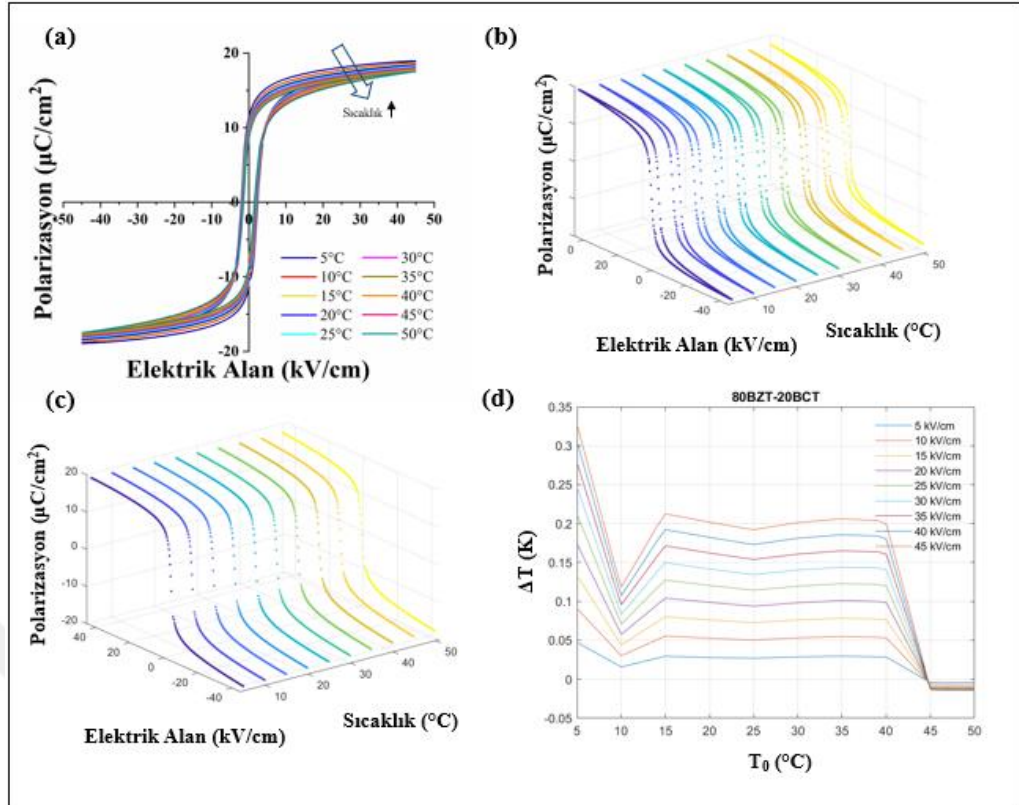
Şekil 4.30'da 0.68BZT-0.32BCT dokulu 0,5 mm kalınlığa sahip seramiğin 60 kV/cm elektrik alan altında, 10°C ve 90°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafiği verilmiştir. 10°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 14,72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 6,10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 2,66 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 90°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 12,83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 1,38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,33 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 25^{\circ}\text{C}$ 'dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 55^{\circ}\text{C}$ 'de 0,57 K'dir.



Şekil 4.30: 0.68BZT-0.32BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

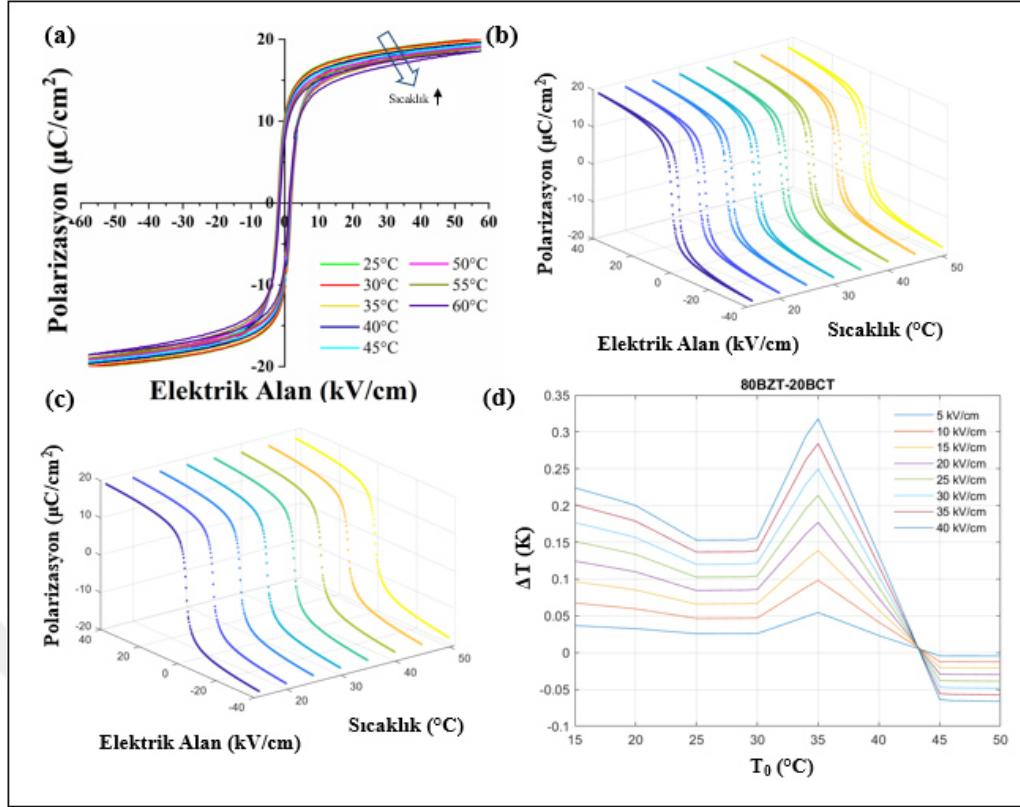
4.4.2. 0.8BZT-0.2BCT Seramiklerin Elektrokalik Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.31’de 0.8BZT-0.2BCT 1 mm kalınlığa sahip kuru pres seramiğin 45 kV/cm elektrik alan altında, 5°C ve 50°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve P-E eğrilerinden elde edilen ΔT -T grafiği verilmiştir. 5°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 18,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 11,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 2,6 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 50°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 17,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 8,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,46 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 75^{\circ}\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 5^{\circ}\text{C}$ ’de 0,32 K’dir.



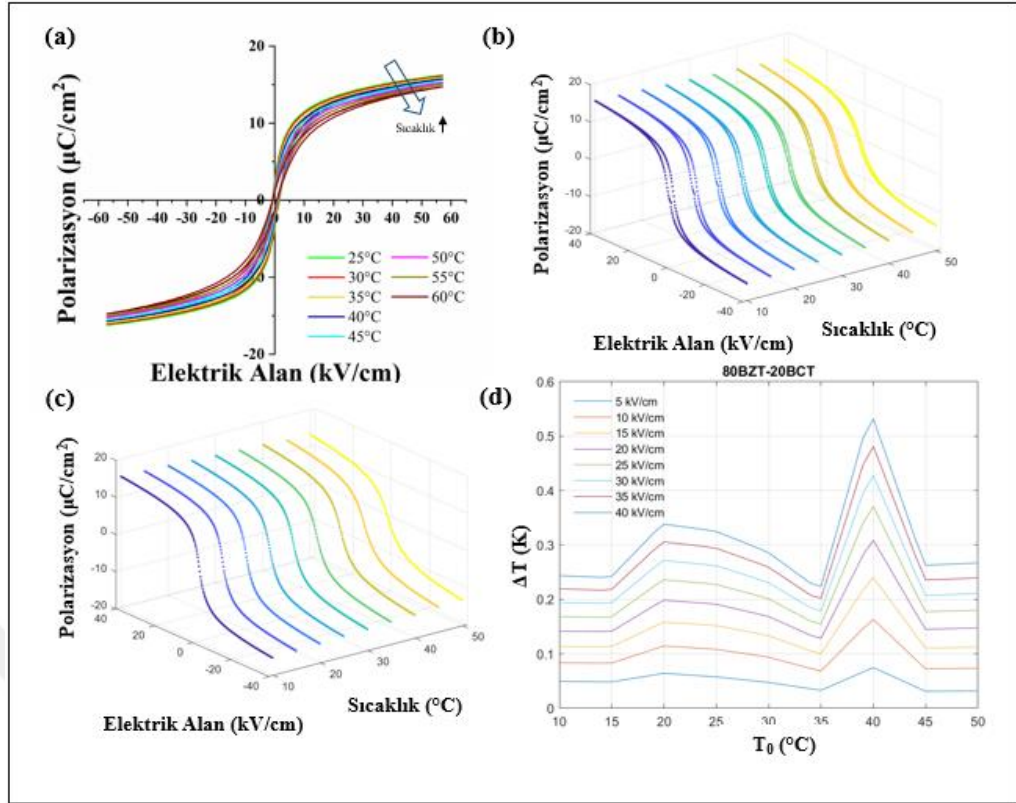
Şekil 4.31: 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki kuru pres seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

Şekil 4.32’de 0.8BZT-0.2BCT 1 mm kalınlığa sahip dokusuz seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 25°C ve 60°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafiği verilmiştir. 25°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 20,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 10,24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 2,46 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 60°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 18,59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 7,14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,41 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 75^\circ\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 35^\circ\text{C}$ ’de 0,32 K’dir.



Şekil 4.32: 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

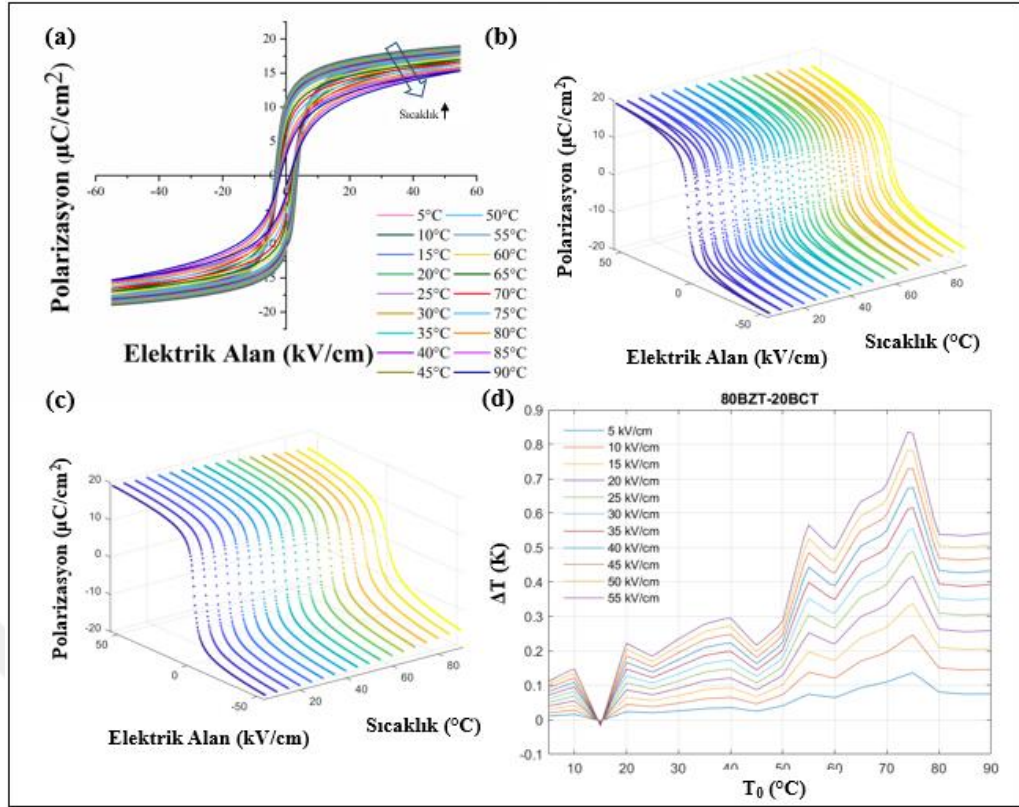
Şekil 4.33’de 0.8BZT-0.2BCT 1 mm kalınlığa sahip dokulu seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 25°C ve 60°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve ΔT -T grafiği verilmiştir. 25°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 16,23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 2,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,93 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 60°C sıcaklıkta $P_{\text{max}} \approx 14,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 1,43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 0,68 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 41^{\circ}\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ’de 0,54 K’dir.



Şekil 4.33: 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 1 mm kalınlıktaki dokulu seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

Şekil 4.34’de 0.8BZT-0.2BCT 0.5 mm kalınlığa sahip dokusuz seramiğin 55 kV/cm elektrik alan altında, 5°C ve 90°C arasında sıcaklığa bağlı histerisiz döngüsü (P-E), P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri ve P-E eğrilerinden elde edilen ΔT -T grafiği verilmiştir. 5°C sıcaklıkta $P_{\max} \approx 19,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 11,19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 3,55 \text{ kV}/\text{cm}$ iken, 90°C sıcaklıkta $P_{\max} \approx 15,32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \approx 2,64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $E_c \approx 1,05 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Seramiğin Curie sıcaklığı $\sim 75^{\circ}\text{C}$ ’dir ve en yüksek ΔT (K) değeri $\sim 75^{\circ}\text{C}$ ’de 0,85 K’dir.

Zorlayıcı alan, E_c , kalıntı polarizasyon, P_r ve maksimum polarizasyon ($P_{\max}$) değerlerinin, kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerin üçünde de artan sıcaklık ile birlikte azaldığı görülmektedir. Bu ferroelektrik malzemelerin genel bir davranışıdır. Çünkü, sıcaklık arttığında dipollerin elektrik alana hassasiyeti artar ve malzeme daha düşük elektrik alan ile polarize olabilecek duruma gelir, bu da zorlayıcı alanın azalmasını ifade etmektedir [75].



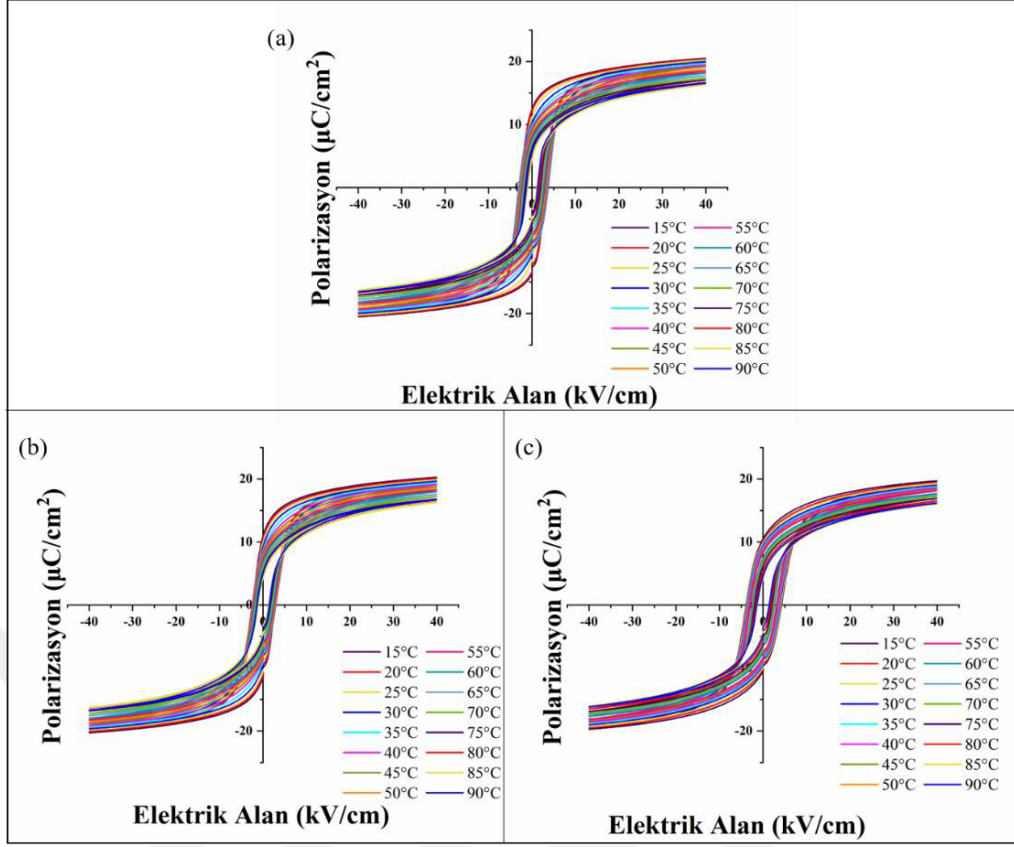
Şekil 4.34: 0.8BZT-0.2BCT kompozisyonuna sahip 0.5 mm kalınlıktaki dokusuz seramiğin a) farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri b) ve c) P-E eğrilerinin üç boyutlu grafikleri, d) ΔT -T grafiği.

4.4.3. 0.5BZT-0.5BCT Seramiklerin Elektrokalik Ölçüm Sonuçları

0.5BZT-0.5BCT kuru pres seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 15°C ve 90°C sıcaklık aralığında histerisiz ölçümleri Şekil 4.35.a)'da verilmiştir. Sıcaklığa bağlı histerisiz eğrilerine bakıldığında 15°C sıcaklıkta $P_{max} \approx 20,5 \mu C/cm^2$, $P_r \approx 12,22 \mu C/cm^2$ ve $E_c \approx 2,95 kV/cm$ olarak bulunmuştur. 90°C sıcaklıkta ise $P_{max} \approx 16,56 \mu C/cm^2$, $P_r \approx 5,32 \mu C/cm^2$ ve $E_c \approx 1,29 kV/cm$ olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.35.b)'de 0.5BZT-0.5BCT dokusuz seramiğin 40 kV/cm elektrik alan altında, 15°C ve 90°C arası sıcaklığa bağlı histerisiz eğrisi verilmiştir. Sıcaklığa bağlı histerisiz eğrilerine bakıldığında kuru pres örnek ile beklendiği gibi bir fark yoktur.

Şekil 4.35.c)'de 0.5BZT-0.5BCT dokulu seramiğin, 15°C ve 90°C sıcaklık aralığında histerisiz eğrileri görülmektedir. Sıcaklığa bağlı histerisiz eğrilerine bakıldığında artan sıcaklık ile daha yatık bir hale gelen ferroelektrik histerisizler görülmektedir. Diğer iki kompozisyonun elektrokalik sonuçlarında gözlemlendiği gibi 0.5BZT-0.5BCT kompozisyonunda da kuru pres, dokusuz ve dokulu seramiklerde artan sıcaklık ile birlikte P_{max} , P_r ve E_c değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.35: 0.5BZT-0.5BCT kompozisyonuna sahip; a) kuru pres, b) dokusuz ve c) dokulu seramiklerin farklı sıcaklıklardaki polarizasyon histerisiz eğrileri.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, kritik faz noktalarında bulunan üç farklı kompozisyona sahip BZT-BCT seramikler, farklı üretim yöntemleri kullanılarak üretilmişlerdir. Kuru presleme ve şerit döküm yöntemleri ile üretilen numunelerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ kompozisyonu faz diyagramında rombohedral ve tetragonal fazları içeren morfotropik faz sınırında bulunurken, $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.32(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ve $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ - $0.2(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ kompozisyonları rombohedral-tetragonal-kübik fazların bir arada bulunduğu üçlü faz noktasında bulunmaktadır. Şerit döküm yöntemi ile üretilen dokulu ve dokusuz seramiklerin elektriksel özellikleri kıyaslandığında; üçlü faz noktasında bulunan seramiklerin BaTiO_3 şablonlarla dokulandırılan seramiklerde $P_{\max}$, P_r ve E_c ve d_{33} değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir. Aynı zamanda, üçlü noktada bulunan dokulu seramiklerin dielektrik sabiti değerinin kuru pres ve dokusuz numunelerinkinden oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Morfotropik faz sınırında bulunan seramiklerin elektriksel özellikleri kıyaslandığında ise; $P_{\max}$ ve P_r ve gerinim değerlerinin üç numune içinde çok değişmediği fakat dokulandırma işlemi ile birlikte E_c değerinde bir miktar artış elde edildiği saptanmıştır. Genel olarak bakıldığında, üçlü noktada bulunan seramiklerin dokulandırma ile birlikte dielektrik sabitleri çok fazla artarken, aynı artış morfotropik faz sınırında bulunan seramiklerde gözlenmemiştir. Sonuç olarak, $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.32(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ve $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ - $0.2(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ kompozisyonları hem piezoelektrik hem ferroelektrik açıdan detaylı olarak incelenmiştir. Fazladan eklenen BaTiO_3 sebebi ile üçlü noktadan sapma gerçekleşmiştir fakat çalışmanın devamında, üçlü nokta kompozisyonlarının dokulandırılması yeniden gözden geçirilecektir.

Ayrıca çalışma kapsamında, BZT-BCT seramiklerin elektrokalorik etkileri dolaylı yöntem kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı P-E eğrilerinden yola çıkarak ΔT -T eğrileri elde edilmiştir. Literatür ile kıyaslandığında; neredeyse tüm seramiklerde gayet yüksek bir değer olan $\Delta T \sim 0,6$ -1 K değerleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir ve BZT-BCT seramiklerin, çevre dostu elektrokalorik malzeme arayışında iyi bir aday olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gao J., Dai Y., Hu X., Ke X., Zhong L., Li S., Zhang L., Wang Y., Wang D., Wang Y., Liu Y., Xiao H., Ren X., (2016), "Phase transition behaviours near the triple point for Pb-free $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoceramics", *Europhysics Letters*, 115 (3), 0–6.
- [2] Hu G., Xu B., Yan X., Li J., Gao F., Liu Z., Zhang Y., Sun H., (2014), "Fabrication and electrical properties of textured $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics using plate-like BaTiO_3 particles as templates", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (4), 1817–1827.
- [3] Keeble D.S., Benabdallah F., Thomas P.A., Maglione M., Kreisel J., Tio C., Ti B., Keeble D.S., Benabdallah F., Thomas P.A., Maglione M., Kreisel J., (2013), "Revised structural phase diagram of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)-(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ ", *Applied Physics Letters*, 102(9), 092903.
- [4] Messing G.L., Trolier-McKinstry S., Sabolsky E.M., Duran C., Kwon S., Brahmaroutu B., Park P., Yilmaz H., Rehrig P.W., Eitel K.B., Suvaci E., Seabaugh M., Oh K.S., (2004), "Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(2), 45-96.
- [5] Kutnjak, Z., Rožič, B., Pirc, R. (1999). "Electrocaloric effect: theory, measurements, and applications. Wiley encyclopedia of electrical and electronics engineering", 1-19.
- [6] Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2011), "Materials Science and Engineering " (Vol. 5, pp. 344-348). NY: John wiley & sons.
- [7] Valasek J., (1921), "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt", *Physical Review*, 17 (4), 475–481.
- [8] Gonzalo J.A., Jiménez B., (2007), "Ferroelectricity: The Fundamentals Collection", John Wiley & Sons.
- [9] Samara G.A., (2003), "The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites", *Journal of Physics Condensed Matter*, 15 (9), R367.
- [10] Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., Wuttig M., (1992), "Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics", *Physical Review B*, 46 (13), 8003–8006.
- [11] Shi Y.P., Soh A.K., (2011), "Modeling of enhanced electrocaloric effect above the Curie temperature in relaxor ferroelectrics", *Acta Materialia*, 59 (14), 5574–5583.

- [12] Dunne L.J., Valant M., Axelsson A.K., Manos G., Alford N.M.N., (2011), "Statistical mechanical lattice model of the dual-peak electrocaloric effect in ferroelectric relaxors and the role of pressure", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (37), 375404.
- [13] Hagberg J., Uusimäki A., Jantunen H., (2008), "Electrocaloric characteristics in reactive sintered $0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{13}\text{Nb}_{23})\text{O}_3\text{-}0.13\text{PbTiO}_3$ ", *Applied Physics Letters*, 92 (13), 2–5.
- [14] Wang C.M., Lau K., Wang Q., (2016), "Dynamic hysteresis and scaling behaviours of lead-free $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ bulk ceramics", *RSC Advances*, 6(36), 30148–30153.
- [15] Uchino K., Nomura S., (1982), "Critical Exponents Of The Dielectric Constants In Diffused- Phase-Transition Crystals", *Ferroelectrics*, 44 (1), 55–61.
- [16] Damjanovic D., (1998), "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Reports on Progress in Physics*, 61 (11), 1267–1324.
- [17] Li H.L., Zhang Y., Zhou J.J., Zhang X.W., Liu H., Fang J.Z., (2015), "Phase structure and electrical properties of $x\text{PZN}\text{-(}1\text{-}x\text{)PZT}$ piezoceramics near the tetragonal/rhombohedral phase boundary", *Ceramics International*, 41(3), 4822–4828.
- [18] Haertling G.H., (1999), "Ferroelectric ceramics: history and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818.
- [19] Babooram K., Ye Z.G., (2004), "Polyethylene glycol-based new solution route to relaxor ferroelectric $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ ", *Chemistry of Materials*, 16 (25), 5365–5371.
- [20] Newnham, R. E., (2005), "Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure" Oxford University Press, USA.
- [21] Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H. (1971). Chapter 5: "Barium Titanate. Piezoelectric Ceramics", 53-114.
- [22] Heywang W., Lubitz K., Wersing W., Editors, (2008), "Piezoelectricity: evolution and future of a technology ", (Vol. 114). Springer Science & Business Media.
- [23] Kao C. K., (2004), "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes", 1st Edition, Elsevier Academic Press.
- [24] Wood E.A., (1951), " Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds ", *Acta Crystallographica*, 4 (4), 353–362.

- [25] Kay, H. F., Vousden, P., (1949), "XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 40(309), 1019-1040.
- [26] Aksel E., Jones J.L., (2010), "Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators", Sensors, 10 (3), 1935–1954.
- [27] Wieder H.H., (1955), "Electrical behavior of barium titanate single crystals at low temperatures", Physical Review, 99 (4), 1161–1165.
- [28] Tian Y., Gong Y., Meng D., Li Y., Kuang B., (2015), "Dielectric Dispersion , Diffuse Phase Transition , and Electrical Properties of BCT – BZT Ceramics Sintered at a Low-Temperature", Journal of Electronic Materials, 44(8), 2890-2897.
- [29] Panda P.K., Sahoo B., (2015), "PZT to lead free piezo ceramics: A review", Ferroelectrics, 474 (1), 128–143.
- [30] Uchino K., (2009), "Ferroelectric Devices", CRC press.
- [31] Sun H.L., Zheng Q.J., Wan Y., Chen Y., Wu X., Kwok K.W., Chan H.L.W., Lin D.M., (2015), "Correlation of grain size, phase transition and piezoelectric properties in $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ceramics", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (7), 5270–5278.
- [32] Hanani Z., Mezzane D., Amjoud M., Fourcade S., Razumnaya A.G., Luk'yanchuk I.A., Gouné M., (2019), "Enhancement of dielectric properties of lead-free BCZT ferroelectric ceramics by grain size engineering", Superlattices and Microstructures, 127, 109–117.
- [33] Tian Y., Gong Y., Meng D., Deng H., Kuang B., (2015), "Low-temperature sintering and electric properties of BCT–BZT and BCZT lead-free ceramics", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (6), 3750–3756.
- [34] Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G.A., (2017), "BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives", Applied Physics Reviews, 4(4), 041305.
- [35] Hennings D.F.K., Schreinemacher H., (1995), "Ca-acceptors in Dielectric Ceramics Sintered in Reductive Atmospheres", Journal of the European Ceramic Society, 15(8), 795-800.
- [36] Jain T.A., Fung K.Z., Chan J., (2009), "Effect of the A / B ratio on the microstructures and electrical properties of $(\text{Ba}_{0.95\pm x}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ for multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes", Journal of Alloys and Compounds, 468(1-2), 370-374.

- [37] Kishi, H., Mizuno, Y., Chazono, H., (2003), "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors : Past , Present and Future Perspectives", Japanese journal of applied physics, 42(1R), 1.
- [38] Hennings, D., Schreinemacher, H., (1977), "Temperature dependence of the segregation of calcium titanate from solid solutions of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ and its effect on the dielectric properties", Materials Research Bulletin, 12(12), 1221-1226.
- [39] Liu W., Ren X., (2009), "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics", Physical Review Letters, 103 (25), 1–4.
- [40] Wu J., Xiao D., Wu W., Zhu J., Wang J., (2011), "Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of", Journal of Alloys and Compounds, 509 (41), L359–L361.
- [41] Rossetti G.A., Khachaturyan A.G., Akcay G., Ni Y., (2008), "Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundaries : Vanishing polarization anisotropy , adaptive, polar glass, and two-phase states", Journal of Applied Physics, 103(11), 114113
- [42] Haun M.J., Furman E., Jang S.J., Cross L.E., (1989), " Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system , part I : Phenomenology" Ferroelectrics, 99(1), 13-25.
- [43] Salje E., (1990), "Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals", Ferroelectrics, 104(1), 111-120.
- [44] Bao H., Zhou C., Xue D., Gao J., Ren X., (2010), "A modified lead-free piezoelectric BZT-xBCT system with higher T_c", Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (46).
- [45] Lu S.G., Tang X.G., Wu S.H., Zhang Q.M., (2014), "Large electrocaloric effect in ferroelectric materials", Wujì Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials, 29 (1), 6–12.
- [46] Scott J.F., (2011), "Electrocaloric Materials", Annual Review of Materials Research, 41 (1), 229–240.
- [47] Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D., (2006), "Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃", Science, 311 (5765), 1270–1271.
- [48] Neese B., Chu B., Lu S.G., Wang Y., Furman E., Zhang Q.M., (2008), "Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature", Science, 321 (5890), 821–823.
- [49] Valant M., (2012), "Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies", Progress in Materials Science, 57 (6), 980–1009.

- [50] Moya X., Stern-Taulats E., Crossley S., González-Alonso D., Kar-Narayan S., Planes A., Mañosa L., Mathur N.D., (2013), "Giant electrocaloric strength in single-crystal BaTiO₃", *Advanced Materials*, 25 (9), 1360–1365.
- [51] Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R., (1999), "Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics", *Journal of Applied Physics*, 86 (11), 6355–6366.
- [52] Valant M., Dunne L.J., Axelsson A.K., Alford N.M.N., Manos G., Peräntie J., Hagberg J., Jantunen H., Dabkowski A., (2010), "Electrocaloric effect in a ferroelectric Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81 (21), 18–22.
- [53] Zhang R., Peng S., Xiao D., Wang Y., Yang B., Zhu J., Yu P., Zhang W., (1998), "Preparation and Characterization of (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ Electrocaloric Ceramics", *Crystal Research and Technology*, 33 (5), 827–832.
- [54] Liu S., Li Y., (2004), "Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 113 (1), 46–49.
- [55] Sebald G., Seveyrat L., Guyomar D., Lebrun L., Guiffard B., Pruvost S., (2006), "Electrocaloric and pyroelectric properties of 0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ single crystals", *Journal of Applied Physics*, 100 (12), 0–6.
- [56] Saranya D., Chaudhuri A.R., Parui J., Krupanidhi S.B., (2009), "Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary", *Bulletin of Materials Science*, 32 (3), 259–262.
- [57] Ren X.C., Nie W.L., Bai Y., Qiao L.J., (2015), "Effect of sintering temperature and oxygen atmosphere on electrocaloric effect of BaTiO₃ ceramics", *European Physical Journal B*, 88 (9), 2–6.
- [58] Luo Z., Zhang D., Liu Y., Zhou D., Yao Y., Liu C., Dkhil B., Ren X., Lou X., (2014), "Enhanced electrocaloric effect in lead-free BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics near room temperature", *Applied Physics Letters*, 105 (10), 102904.
- [59] Upadhyay S.K., Fatima I., Reddy V.R., (2017), "Study of electro-caloric effect in Ca and Sn co-doped BaTiO₃ ceramics", *Materials Research Express*, 4 (4), 0–8.
- [60] Wang X., Wu J., Dkhil B., Zhao C., Li T., Li W., Lou X., (2017), "Large electrocaloric strength and broad electrocaloric temperature span in lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{1-x}Hf_xO₃ ceramics", *RSC Advances*, 7 (10), 5813–5820.
- [61] Qi S., Zhang G., Duan L., Zeng T., Cao J., (2017), "Electrocaloric effect in Pb-free Sr-doped BaTi_{0.9}Sn_{0.1}O₃ ceramics", *Materials Research Bulletin*, 91, 31–35.

- [62] Qian X.S., Ye H.J., Zhang Y.T., Gu H., Li X., Randall C.A., Zhang Q.M., (2014), "Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ Ceramics", *Advanced Functional Materials*, 24 (9), 1300–1305.
- [63] Patel S., Chauhan A., Vaish R., (2015), "Electrocaloric Behavior and Temperature-Dependent Scaling of Dynamic Hysteresis of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ Ceramics", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 (4), 899–907.
- [64] Kimura T., (2011), "Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders", *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, 75-100.
- [65] Akdogan E.K., Brennan R.E., Allahverdi M., Safari A., (2006), "Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of Sr₃Ti₂O₇ and SrTiO₃ seed crystals", *Journal of Electroceramics*, 16 (2), 159–165.
- [66] Liu D., Yan Y., Zhou H., (2007), "Synthesis of micron-scale platelet BaTiO₃", *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (4), 1323–1326.
- [67] Bai W., Shen B., Fu F., Zhai J., (2012), "Fabrication and electrical properties of Ba(Zr,Ti)O₃ textured ceramics by templated grain growth", *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (1), 0–5.
- [68] Alkoy S., Dursun S., (2013), "Processing and properties of textured potassium strontium niobate (KSr₂Nb₅O₁₅) ceramic fibers-effect of texture on the electrical properties", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 60 (10), 2044–2052.
- [69] Dursun S., 2017, "Kristalografik Dokuya Sahip Piezoseramiklerin Ultrasonik Motor Uygulamaları", *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye*.
- [70] Maurya D., Zhou Y., Yan Y., Priya S., (2013), "Synthesis mechanism of grain-oriented lead-free piezoelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics with giant piezoelectric response", *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (11), 2102–2111.
- [71] Lotgering F.K., (1959), "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9 (2), 113–123.
- [72] Berksoy-Yavuz A., Mensur-Alkoy E., (2018), "Enhanced Soft Character of Crystallographically Textured Mn-Doped Binary 0.675[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]–0.325[PbTiO₃] Ceramics", *Journal of Electronic Materials*, 47 (11), 6557–6566.
- [73] Xue, D., Zhou, Y., Bao, H., Gao, J., Zhou, C., Ren, X. (2011). "Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti,Sn)O_{3-x} (Ba, Ca)TiO₃ ceramics.", *Applied Physics Letters*, 99(12), 122901.

- [74] Zhou, C., Liu, W., Xue, D., Ren, X., Bao, H., Gao, J., Zhang, L. (2012). "Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material— $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{O}_3$ -($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$. ", *Applied Physics Letters*, 100(22), 222910.
- [75] Jin L., Li F., Zhang S., (2014), "Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures", *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (1), 1–27.
- [76] Çakmak Ö., Mensur-Alkoy E., Toprak G., Tuna Ö., Alkoy S., (2020), "Investigation of the electrical properties of textured $0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})]\text{O}_3$ – $0.5[(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]$ piezoceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (5), 4184–4192.

