



**KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK MALZEMELERDE
GÜVENİLİRLİK SORUNLARININ
SİSTEMATİK BİR İNCELEMESİ**

DOKTORA TEZİ

Samet ABBAK

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Şubat 2025

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.10 numaralı proje ile AKÜ BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK MALZEMELERDE
GÜVENİLİRLİK SORUNLARININ SİSTEMATİK BİR
İNCELEMESİ

Samet ABBAK

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2025

ÖZET

Doktora Tezi

KURŞUNSUZ PIEZOELEKTRİK MALZEMELERDE GÜVENİLİRLİK SORUNLARININ SİSTEMATİK BİR İNCELEMESİ

Samet ABBAK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Şu anda, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) ve türevleri, üstün piezoelektrik özellikleri ve performansları nedeniyle sensörler, dönüştürücüler ve aktüatörler gibi çeşitli elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bileşimdeki kurşunun (Pb) toksisitesi nedeniyle PZT'ye daha çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesi için son yirmi yılda yoğun araştırmalar yapılmıştır. $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) bazlı kurşunsuz piezoelektrik seramikler, PZT'nin yerini alacak önde gelen malzeme adaylarından biri olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, PZT gibi perovskit kristal yapısına sahip BNT tabanlı ikili (BNT-BT ve BNT-BKT) ve üçlü (BNT-BKT-BT) katı çözeltiler farklı katkı elementleri ile üretilerek özellik ve performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu katkı elementlerinin piezoelektrik (d_{33}), dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$, T_d ve T_C) ve ferroelektrik (E_c , P_s ve P_r) özelliklerinin yanında kristal yapı ve mikroyapı üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma boyunca üretilen $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,06(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6), $0,80(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,20(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ (BNKT20) ve $0,854(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,12(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,026(\text{BaTiO}_3)$ (BNKBT12) seramiklere mevcut literatür ve bilimsel teoriler ışığında donör ve/veya akseptör davranışlar göstermesi öngörülen Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları B^{+3} ile eşleştirilerek birlikte katkilandırılmıştır. Üretilen farklı kompozisyonlara sahip numunelerin yapısal karakterizasyonları için yoğunluk ölçümü, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. Farklı katkı iyonlarının elektriksel özelliklere etkilerinin sistematik olarak incelenmesi amacıyla değişen sıcaklık, voltaj ve zamana bağlı olarak temel dielektrik, piezoelektrik

ve ferroelektrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle üstün piezoelektrik özellik ve performans elde edilebilmesi bakımından kritik rolü olduğu bilinen “kutuplama” koşullarının optimizasyonu için değişkenler belirlenmiştir. Oda sıcaklığında elde edilen ölçümlerin yanı sıra sıcaklığa bağlı dielektrik özellikler, zamana ve sıcaklığa bağlı depolarizasyon davranışı ve ferroelektrik histeresiz (P-E) ölçümleri de yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde gerek borun (B^{+3}) tek olarak gerekse Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları B^{+3} ile birlikte BNT-BT, BNT-BKT ikili ve BNT-BKT-BT üçlü sistemlerine katkılanması sonucu elde edilen bulgular sistematik olarak tartışılmış ve değerlendirilmiştir. Bor (B_2O_3) katkılamanın, seramik ve cam malzemelerde yaygın olarak rapor edilen ergime noktasını düşürerek sinterlenmeyi kolaylaştırıcı etkilerinin yanı sıra kurşunsuz piezoelektrik seramiklerde perovskit kristal yapıyı modifiye ederek başlıca elektriksel özelliklerini de önemli ölçüde geliştirdiği bu çalışmada ortaya konulmuştur. İncelenen perovskit sistemlerde borun (B^{+3}), donör ve/veya akseptör davranış gösterdiği bilinen elementler arasından özenle seçilen Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları ile eşleştirilerek katkılanması sayesinde gözlemlenen sonuçların oluşması muhtemel noktasal hatalar kimyası perspektifinden “yapı-özellikler” değerlendirilmesini mümkün kılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular ve değerlendirmeler, ilgili bilimsel literatür ve yeni nesil çevreye dost kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin elektronik uygulamaları bakımından önemli katkılar sunma potansiyeline sahiptir.

2025, xvi + 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: BNT-BKT-BT, Kurşunsuz piezoelektrik malzemeler, Dielektrik malzemeler, Ferroelektrik özellikler, Bor, Depolarizasyon, Curie sıcaklığı.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

A SYSTEMATIC INVESTIGATION OF RELIABILITY ISSUES IN LEAD-FREE PIEZOELECTRIC MATERIALS

Samet ABBAK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Metin ÖZGÜL

Currently, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) and its derivatives are widely used in various electronic applications such as sensors, transducers, and actuators due to their superior piezoelectric properties and performance. However, there has been intense research over the past twenty years for the development of more environmentally friendly alternatives to PZT, due to the toxicity of lead (Pb) in the composition. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) based lead-free piezoelectric ceramics are emerging as one of the prominent material candidates to replace PZT. In this research, it is aimed to investigate property and performance of BNT based binary (BNT-BT and BNT-BKT) and ternary (BNT-BKT-BT) solid-solutions doped with different elements. The effects of these dopants on piezoelectric (d_{33}), dielectric (ϵ_r , $\tan\delta$, T_d ve T_C), and ferroelectric (E_c , P_s ve P_r) properties were investigated as well as crystal structure and microstructure. Throughout the study, $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6), $0.80(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)$ (BNKT20), and $0.854(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.12(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.026(\text{BaTiO}_3)$ (BNKBT12) ceramics were doped with Al^{3+} , La^{3+} , Mn^{3+} , and Nb^{5+} ions, which were predicted to show donor and/or acceptor behavior in light of existing literature and scientific theories. For the structural characterization of the produced samples with different compositions density measurement, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods were used. In order to systematically investigate the effects of different doping ions on the electrical properties, essential dielectric, piezoelectric and ferroelectric measurements were performed as a function of temperature, voltage, and time. For this

purpose, variables were determined to optimize the "poling" conditions, which are known to play a critical role in achieving superior piezoelectric properties and performance. In addition to the measurements obtained at room temperature, temperature-dependent dielectric properties, time and temperature-dependent depolarization behavior and ferroelectric hysteresis measurements were also performed. When the results were analyzed, the findings obtained from the doping of boron (B^{3+}) alone, as well as in combination with Al^{3+} , La^{3+} , Mn^{3+} , and Nb^{5+} ions in BNT-BT, BNT-BKT binary, and BNT-BKT-BT ternary systems, were systematically discussed and evaluated. It was shown that boron (B_2O_3) doping, in addition to its well-known effect of lowering the melting point to facilitate sintering in ceramic and glass materials, also significantly improved the electrical properties by modifying the perovskite crystal structure in lead-free piezoelectric ceramics. The results observed in the studied perovskite systems, obtained by doping boron (B^{3+}) in combination with carefully selected ions like Al^{3+} , La^{3+} , Mn^{3+} , and Nb^{5+} , allowed for a "structure-properties" evaluation from the perspective of potential point defects chemistry. The findings and evaluations obtained in this study hold the potential to make significant contributions to the scientific literature and the development of next-generation, environmentally friendly lead-free piezoelectric materials for electronic applications.

2025, xvi + 93 pages

Keywords: BNT-BKT-BT, Lead-free piezoelectric materials, Dielectric materials, Boron, Ferroelectric properties, Depolarization, Curie temperature.

TEŞEKKÜR

Vatanımızın ve milletimizin kurtarıcısı, Cumhuriyetimizin kurucusu Başkomutan Mareşal Gazi Mustafa Kemal Atatürk ve askerlerine; bize fikri ve vicdanı hür şekilde yaşayabileceğimiz bir ülke emanet bıraktıkları ve bu uğurda yaptıkları tüm fedakarlıklar için teşekkür ederim.

En az kendisi kadar büyük, bilgili ve başarılı bir bilim insanı olabilmeyi istediğim ve örnek aldığım, bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Metin ÖZGÜL'e teşekkür ederim.

Deneyimlerini sakınmadan benimle paylaşan ve bu çalışmaya önemli katkılarda bulunan hocalarım, iş arkadaşlarım ve abilerim Öğr. Gör. Dr. Hakan ŞAHİN'e ve Öğr. Gör. Serhat TIKIZ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bu araştırma da dahil olmak üzere, tüm hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Özgül ABBAK'a ve kız kardeşim Şule ABBAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında gerçekleştirilen üretim ve ölçüm süreçlerinde kullanılan birtakım cihazların görsellerinin paylaşımı konusunda gösterdikleri anlayış ve ilgiden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (AKÜ TUAM), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne (İYTÜ) ve AKÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 21.FEN.BİL.10 numaralı proje ile destekleyen AKÜ BAPK'a teşekkür ederim.

Samet ABBAK
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	2
1.3 Tez Çalışmasının Bölümleri	3
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Elektronik Seramikler	4
2.1.1 Dielektrik Özellik.....	4
2.1.2 Piezoelektrik (PE) Özellik	7
2.1.3 Ferroelektrik (FE) Özellik.....	9
2.1.4 Antiferroelektrik (AFE) Özellik.....	11
2.2 Yaygın Kullanılan Piezoelektrik Malzemeler ve Temel Özellikleri	13
2.2.1 Perovskit Kristal Yapısı ve Tolerans Faktörü (t)	13
2.2.2 Kurşun Esaslı Piezoelektrik Malzemeler	14
2.2.3 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	17
2.2.3.1 (Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ (BNT).....	17
2.2.3.2 (Bi _{0,5} K _{0,5})TiO ₃ (BKT).....	17
2.2.3.3 BaTiO ₃ (BT)	18
2.2.3.4 BNT-BKT-BT Katı Çözeltisi	18
2.3 Katkılama (Doping) ve Özelliklere Etkileri.....	20
2.3.1 Donör ve Akseptör Katkıların Etkileri.....	20
2.4 FE Malzemelerde Kutuplama (Poling).....	23
2.5 FE Malzemelerde Depolarizasyon ve Yaşlanma	24
2.5.1 Depolarizasyon Davranışı ve Sıcaklık	24

2.5.2 Elektriksel Yaşlanma ve Etkileyen Faktörler.....	25
3. MATERYAL ve METOT	29
3.1 Toz Üretimi.....	30
3.2 Tozların Şekillendirilmesi ve Numune Hazırlama	36
3.3 Yapısal Karakterizasyonlar.....	39
3.3.1 Arşimet Yöntemi ile Yoğunluk Ölçümü.....	39
3.3.2 X-ışınları Kırınımı (XRD) ile Minerolojik (Faz) Analizi	39
3.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi	41
3.4 Elektriksel Karakterizasyon.....	41
3.4.1 Kutuplama (Poling) Parametrelerinin Optimizasyonu.....	42
3.4.2 Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümler.....	42
3.4.3 Sıcaklık ve Zamana Bağlı Depolarizasyon (Yaşlanma) Ölçümleri	43
3.4.4 Ferroelektrik Histeresiz (P-E) Ölçümleri.....	44
4. BULGULAR	45
4.1 BNBT6 Seramiklere Ait Bulgular	45
4.1.1 BNBT6 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları.....	46
4.1.1.1 BNBT6 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları.....	46
4.1.1.2 BNBT6 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları.....	46
4.1.1.3 BNBT6 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları.....	49
4.1.2 BNBT6 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları.....	51
4.1.2.1 BNBT6 Seramiklerin Kutuplama Optimizasyonu ve Katkıların Etkileri	51
4.1.2.2 BNBT6 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları.....	54
4.1.2.3 BNBT6 Seramiklerin Ferroelektrik Ölçüm Bulguları.....	57
4.2 BNKT20 Seramiklere Ait Bulgular	59
4.2.1 BNKT20 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları.....	59
4.2.1.1 BNKT20 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları	59
4.2.1.2 BNKT20 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları	60
4.2.1.3 BNKT20 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları.....	62
4.2.2 BNKT20 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları.....	63
4.2.2.1 BNKT20 Seramiklerin Kutuplama Öncesi ve Sonrası Elektriksel Ölçümleri.....	63
4.2.2.2 BNKT20 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları...	64
4.3 BNKBT12 Seramiklere Ait Bulgular	66

4.3.1 BNKBT12 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları	66
4.3.1.1 BNKBT12 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları.....	66
4.3.1.2 BNKBT12 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları.....	67
4.3.1.3 BNKBT12 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları.....	68
4.3.2 BNKBT12 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları.....	70
4.3.2.1 BNKBT12 Seramiklerin Kutuplama Öncesi ve Sonrası Elektriksel Ölçümleri.....	70
4.3.2.2 BNKBT12 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları	71
4.3.2.3 BNKBT12 Seramiklerin Zamana Bağlı Depolarizasyon Bulguları	73
4.3.2.4 BNKBT12 Seramiklerin Ferroelektrik Ölçüm Bulguları.....	75
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	77
6. KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
K, ϵ_r	Bağıl dielektrik katsayısı
ϵ_0	Boşluğun dielektrik geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ Farad/m)
T_C	Curie sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_d	Depolarizasyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
ϵ	Dielektrik geçirgenlik (Permitivite)
$\tan\delta$	Dielektrik kayıp
P_s	Doyum polarizasyonu (C/m^2)
E	Elektrik alanı (Vm^{-1})
V	Elektriksel gerilim (Voltaj)
$E_{\max}$	En yüksek elektrik alan (V/m)
Hz	Hertz (frekans birimi)
a ve c	Kafes parametresi
P_r	Kalıntı polarizasyon (C/m^2)
C	Kapasitans [C/V veya farad (F)]
P_s	Kendiliğinden polarizasyon (C/m^2)
E_C	Koersif elektrik alanı (V/m)
Q	Kondansatör tarafından depo edilebilen yük [Coloumb (C)]
σ	Mekanik gerilme (Nm^{-2})
S, x	Mekanik gerinim (boyutsuz)
d_{ij}	Piezoelektrik sabiti (C/N)
P	Polarizasyon-kutuplaşma (C/m^2)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
A	Yüzey alanı (m^2)

Kısaltmalar

BNT-BT	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3
BNKT20	$0,80(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,20(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$
BNKBT12	$0,854(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,12(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,026(\text{BaTiO}_3)$
BNBT6	$0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ veya $[(\text{Bi}_{0,47}\text{Na}_{0,47}\text{Ba}_{0,06})\text{TiO}_3]$
AC	Alternatif akım
AFe	Anti-ferroelektrik
BT	Baryum titanat (BaTiO_3)
BNT	Bizmut sodyum titanat (BiNaTiO_3)
DC	Doğru akım
FE	Ferroelektrik
PZT	Kurşun zirkonat titanat (PbZrTiO_3)
MFS	Morfotropik faz sınırı
OS	Oda Sıcaklığı
PE	Piezoelektrik
KNN	Potasyum sodyum niyobat (KNaNbO_3)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Birbirinden d mesafesi kadar ayrılmış iki elektrik yükünün oluşturduğu bir dipolün şematik gösterimi.	6
Şekil 2.2 Paralel kapasitör düzeneğinin gösterimi: a) plakalar arasında dielektrik bir malzeme yokken, b) plakalar arasındaki dielektrik malzemeye elektrik alanı uygulanırken ve c) elektrik alanı kaldırıldıktan sonra.....	6
Şekil 2.3 Düz ve ters PE davranışın şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4 PE seramiklerde d_{ij} katsayısının yönleri.	9
Şekil 2.5 Dielektrik malzemelerde etkili olan farklı polarizasyon mekanizmaları.	10
Şekil 2.6 Ferroelektrik malzemelerde domain ve domain duvarlarının şematik gösterimi	10
Şekil 2.7 Bazı ferroelektrik fazlardaki polarizasyon doğrultuları.	10
Şekil 2.8 Tipik bir FE histeresiz döngüsü ve kritik noktalardaki polarizasyon gösterimi	12
Şekil 2.9 Tipik bir AFE malzemeye ait çift-histeresiz döngüsü.	12
Şekil 2.10 BaTiO ₃ üzerinde gösterilen perovskit kristal yapı çizimi.	13
Şekil 2.11 Perovskit kristal yapıda oksijen anyonları ile a) A yerleşimi katyonlarının ve b) B yerleşimi katyonunun konumlarına göre a kafes parametresinin hesaplanması	15
Şekil 2.12 PZT faz diyagramı, kristal yapılar ve MFS.....	15
Şekil 2.13 PZT ve kurşunsuz PE malzemelerin oda sıcaklığındaki a) ϵ_r ve b) d_{33} değerlerinin T_c 'ye göre değişimi	16
Şekil 2.14 a) BNT-BT katı çözeltilisine ait faz diyagramı ve b) BNT-BKT-BT üçlü katı çözeltilisine ait faz diyagramı.....	19
Şekil 2.15 Sert ve yumuşak karakterli ferroelektrik malzemelerin histeresiz döngülerinin gösterimi.	21
Şekil 2.16 Kutuplama işlemi sırasında dipol hareketlerinin gösterimi.	23
Şekil 2.17 Sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlikte görülebilen (a) keskin artış ve (b) omuz ve düzlük bölgesinin gösterimi.	25
Şekil 2.18 Bir FE malzemeye ait işlem görmemiş ve yaşlanmış durumdaki P-E histeresiz döngüleri.	26

Şekil 2.19 Akseptör katkılı FE malzemelerde kusur dipolü ve kararlı domain yapısı...	27
Şekil 2.20 Yüksek sıcaklıkta yaşlanmış %1 mol Fe katkılı BNT-100xBT seramiklerin a) P_r ve b) E_c değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	27
Şekil 2.21 $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ seramiklerin a) d_{33} ve b) dielektrik sabitindeki zamana bağlı değişimleri.....	27
Şekil 2.22 Katkısız ve katkılı BNBT6 seramiklerin farklı sıcaklıklardaki yaşlanma ölçümleri. a), c), e) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta d_{33} ; b), d), f) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta ϵ_r ve $\tan\delta$	28
Şekil 3.1 100 g BNT-BKT-BT toz ve numune üretim akış şeması.....	29
Şekil 3.2 Üretilen numunelerin karakterizasyon akış şeması.....	30
Şekil 3.3 Çalışma boyunca uygulanan kalsinasyon işleminin fırın rejimi.	32
Şekil 3.4 Bağlayıcı giderme (600°C – 3 sa) fırın rejimi.....	38
Şekil 3.5 Sinterleme (1150°C – 12 sa) fırın rejimi.....	38
Şekil 4.1 Kalsinasyon sonrası BNBT6 seramiklerin XRD grafikleri.....	47
Şekil 4.2 Sinterleme sonrası BNBT6 seramiklerin XRD grafikleri.	47
Şekil 4.3 Sinterlenmiş BNBT6 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri.	48
Şekil 4.4 BNBT6 seramiklerin 5.000x büyütmede alınan mikroyapı görüntüleri.	50
Şekil 4.5 BNBT6 seramiklerin farklı sürelerde kutuplama ile elde edilen d_{33} ölçüm sonuçları.	52
Şekil 4.6 BNBT6 seramiklerin farklı elektrik alan değerlerinde kutuplama ile elde edilen d_{33} sonuçları.....	52
Şekil 4.7 BNBT6 seramiklerin farklı sıcaklıkta kutuplama ile elde edilen a) d_{33} , b) ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçüm sonuçları.	53
Şekil 4.8 Kutuplanmış BNBT6, BNBT6-1B, BNBT6-1B-1Al, BNBT6-1B-1Mn, BNBT6-1B-1Nb seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağlı dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).	55
Şekil 4.9 Kutuplanmış BNBT6, BNBT6-1B, BNBT6-1B-1La, BNBT6-1B-1Al-Nb, BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağlı dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).	56
Şekil 4.10 BNBT6 seramiklere ait ferroelektrik histeresiz döngüleri.	58

Şekil 4.11 Kalsinasyon sonrası BNKT20 seramiklerin XRD grafikleri.	60
Şekil 4.12 Sinterleme sonrası BNKT20 seramiklerin XRD grafikleri.	61
Şekil 4.13 Sinterlenmiş BNKT20 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri....	61
Şekil 4.14 BNKT20 seramiklerin 10.000x büyütme oranında SEM ile alınan mikroyapı görüntüleri.	62
Şekil 4.15 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağıl dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).	65
Şekil 4.16 Kalsinasyon sonrası BNKBT12 seramiklerin XRD grafikleri.	67
Şekil 4.17 Sinterleme sonrası BNKBT12 seramiklerin XRD grafikleri.	67
Şekil 4.18 Sinterlenmiş BNKBT12 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri.	68
Şekil 4.19 BNKBT12 seramiklerin 10.000x büyütmede alınan mikroyapı görüntüleri.	69
Şekil 4.20 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağıl dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).	72
Şekil 4.21 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında zamana bağlı d_{33} değerlerindeki değişimi.	73
Şekil 4.22 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında zamana bağlı ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki değişimi.	74
Şekil 4.23 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10^5 saniye sonuna kadar alınan d_{33} değerleri.	74
Şekil 4.24 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10^5 saniye sonuna kadar alınan ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri.	75
Şekil 4.25 BNKBT12 seramiklerin ferroelektrik histeresiz döngüleri.	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Çalışmada üretilen ana kompozisyonlar ve kısaltmaları.....	2
Çizelge 1.2 Çalışmada üretilen ana kompozisyonlara ilave edilen katkı iyonları ve bileşim kısaltmaları.....	2
Çizelge 1.3 Çalışma kapsamında karakterize edilen özellikler ve bağlı olduğu parametreler.	3
Çizelge 2.1 PE yük/gerinim katsayısının bazı gösterimleri ve anlamları.....	8
Çizelge 2.2 Bu çalışmada seçilen ana kompozisyonlardan alınan literatürdeki bazı sonuçlar.....	22
Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan katkı atomları ve bileşimde oluşturdıkları etkileri. .	22
Çizelge 2.4 Literatürde yer alan bazı çalışmalarda uygulanmış kutuplama şartları ve elde edilen d_{33} değerleri.	24
Çizelge 3.1 BNT-BKT-BT tozlarının üretiminde kullanılan hammaddelerin bileşimi, saflık oranı ve marka bilgileri.....	31
Çizelge 3.2 BNBT6 seramiğinin reçetesi.....	32
Çizelge 3.3 BNBT6-1B seramiğinin reçetesi.....	32
Çizelge 3.4 BNBT6-1B-1Al seramiğinin reçetesi.....	32
Çizelge 3.5 BNBT6-1B-1La seramiğinin reçetesi.	33
Çizelge 3.6 BNBT6-1B-1Mn seramiğinin reçetesi.	33
Çizelge 3.7 BNBT6-1B-1Nb seramiğinin reçetesi.....	33
Çizelge 3.8 BNBT6-1B-1Al-1Nb seramiğinin reçetesi.	33
Çizelge 3.9 BNBT6-1B-1La-1Nb seramiğinin reçetesi.	34
Çizelge 3.10 BNKT20 seramiğinin reçetesi.....	34
Çizelge 3.11 BNKT20-1B seramiğinin reçetesi.....	34
Çizelge 3.12 BNKT20-1Al-1B seramiğinin reçetesi.	34
Çizelge 3.13 BNKT20-1Mn-1B seramiğinin reçetesi.....	34
Çizelge 3.14 BNKT20-1Nb-1B seramiğinin reçetesi.....	35
Çizelge 3.15 BNKBT12 seramiğinin reçetesi.	35
Çizelge 3.16 BNKBT12-1B seramiğinin reçetesi.	35
Çizelge 3.17 BNKBT12-1B-1Al seramiğinin reçetesi.....	35
Çizelge 3.18 BNKBT12-1B-1Mn seramiğinin reçetesi.	36

Çizelge 3.19 BNKBT12-1B-1Nb seramiğinin reçetesi.	36
Çizelge 4.1 BNBT6 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.....	46
Çizelge 4.2 Çalışmada üretilen bazı kompozisyonların Rietveld analizi ile elde edilen kristal sistem, faz oranı ve kafes parametreleri.	49
Çizelge 4.3 BNBT6 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları.....	51
Çizelge 4.4 BNBT6 seramiklerin optimum kutuplama şartları, d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri.	54
Çizelge 4.5 Kutuplanmış BNBT6 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d), Curie sıcaklığı (T_c) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.	54
Çizelge 4.6 BNBT6 seramiklerin histeresiz ölçümlerinden elde edilen doyum ve kalıntı polarizasyon (P_s ve P_r) ile E_c değerleri.	57
Çizelge 4.7 BNKT20 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.	59
Çizelge 4.8 BNKT20 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları.	63
Çizelge 4.9 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin kutuplama işlemi sonrası alınan d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçüm sonuçları.	64
Çizelge 4.10 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d) ve Curie sıcaklığı (T_c) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.	64
Çizelge 4.11 BNKBT12 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.....	66
Çizelge 4.12 BNKBT12 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları...	70
Çizelge 4.13 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin kutuplama işlemi sonrası alınan d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçüm sonuçları.....	71
Çizelge 4.14 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d), Curie sıcaklığı (T_c) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.	71
Çizelge 4.15 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında alınan 10^5 saniye sonundaki d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki yüzde (%) değişimleri.....	73
Çizelge 4.16 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10^5 saniye sonundaki d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ yüzde (%) değişimleri.	75
Çizelge 4.17 BNKBT12 seramiklerin histeresiz ölçümlerinden elde edilen doyum ve kalıntı polarizasyon (P_s ve P_r) ile E_c değerleri.	76

Çizelge 5.1 BNBT6 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.	78
Çizelge 5.2 BNKT20 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.	79
Çizelge 5.3 BNKBT12 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.	81
Çizelge 5.4 Çalışma boyunca üretilen kompozisyonların t ve T_C değerleri.....	82



RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 AKÜ TUAM bünyesinde bulunan Numune şekillendirmede kullanılan CIP cihazı.	37
Resim 3.2 Minerolojik analizlerde kullanılan Bruker D8 Advance XRD cihazı.....	40
Resim 3.3 Mikroyapı incelemesinde kullanılan LEO 1430VP SEM cihazı.	40
Resim 3.4 Kutuplama işlemlerinde kullanılan silikon yağı banyosu ve TREK 610E yüksek voltaj kaynağı.....	42
Resim 3.5 Novotherm HT-1200 dielektrik spektrometre cihazı.....	43
Resim 3.6 Yaşlanma ölçümlerinin alındığı a) YE2730A d ₃₃ -metre ve b) GW-INSTTEK LCR-816 LCR-metre cihazları.....	43
Resim 3.7 Ferroelektrik histeresiz ölçümlerinde kullanılan a) Radiant Precision LC ve b) aixACCT TF Analyzer 1000 cihazları.....	44

1. GİRİŞ

Tezin bu bölümünde, bu çalışmanın önemi, amacı, çalışılan kompozisyonlar ve kullanılan katkıları ile birlikte tezin diğer bölümlerinin içeriği hakkında bilgiler verilmiştir.

1.1 Çalışmanın Önemi

Akıllı cihazların sayısının ve kullanımlarının giderek arttığı günümüzde, bu cihazlarda kullanılan elektronik malzemelerin bileşimi, üretim süreçleri, kullanım ömrü ve performansı büyük önem kazanmaktadır. Bu cihazların kullanılması aynı zamanda tüketilmesi anlamına gelen, üretimle başlayıp atık haline dönüşmesi ile sonuçlanan süreçte, insan sağlığına ve çevreye yansıyan olumsuz etkilerin önüne geçilmesi ya da en aza indirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda, gerek üretim süreçlerinde gerekse atık formundayken çevreye ve insan sağlığına zararlı bileşenler bulunduran elektronik malzemelere alternatif bileşimler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Günümüzde kullanılan elektronik cihazların önemli bileşenlerinden olan piezoelektrik malzemeler arasında üstün özelliklerinden dolayı $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) tabanlı seramikler öne çıkmaktadır. Ancak bileşiminde bulunan yüksek orandaki kurşun (Pb) nedeniyle çevre ve insan sağlığına tehdit oluşturup, kullanımının sınırlandırılması ve yasaklanması için yasal düzenlemeler yapılmıştır. PZT seramiklere alternatif kurşunsuz piezoelektrik malzemeler geliştirme sürecinde öne çıkan bileşimlerden birisi de $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ (BNT) tabanlı seramiklerdir.

Bu çalışmada, ülkemizin önemli yeraltı zenginliklerinden borun (B) farklı kompozisyonlar ve katkılarıyla birlikte BNT tabanlı kurşunsuz piezoelektrik malzemelerde kullanımının özellikle sıcaklık ve zamana bağlı etkileri sistematik olarak ortaya konulmuştur. Çalışma boyunca üretilen bileşimlere ilave edilen katkıların malzemeye ait kutuplama parametreleri, Curie sıcaklığı (T_c), depolarizasyon (yaşlanma) süreci ve ferroelektrik histeresiz davranışı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı; bor ve farklı işlevlere sahip katkıların BNT tabanlı ikili ve üçlü katı çözeltilerde dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklere etkilerinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelenmesidir. Bu amaçla üretilen ana kompozisyonlar ve ilave edilen katkılar ile birlikte kullanılan kısaltmaları Çizelge 1.1 ve 1.2’de verilmiştir. Verilen kompozisyonlara sahip numuneler üretilerek, Çizelge 1.3’te gösterildiği gibi, kompozisyon, sıcaklık ve zaman bağlı piezoelektrik katsayısı (d_{33}), bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r), dielektrik kayıp ($\tan\delta$), polarizasyon (P) olmak üzere elektriksel özelliklerinin yanında, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı, X-ışınları kırınımı (XRD) analizi kristal yapı ve Arşimet yöntemi kullanılarak yoğunluk (ρ) karakterizasyonları yapılmıştır.

Çizelge 1.1 Çalışmada üretilen ana kompozisyonlar ve kısaltmaları.

Ana Kompozisyon	Kısaltma
0,94(Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃)-0,06(BaTiO ₃)	BNBT6
0,80(Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃)-0,20(Bi _{0,5} K _{0,5} TiO ₃)	BNKT20
0,854(Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃)-0,12(Bi _{0,5} K _{0,5} TiO ₃)-0,026(BaTiO ₃)	BNKBT12

Çizelge 1.2 Çalışmada üretilen ana kompozisyonlara ilave edilen katkı iyonları ve bileşim kısaltmaları.

Ana Kompozisyon	Katkı Oranı (% mol) ve İyonu	Katkılı Bileşim Kısaltması
BNBT6	%1 B ⁺³	BNBT6-1B
	%1 B ⁺³ – %1 Al ⁺³	BNBT6-1B-1Al
	%1 B ⁺³ – %1 La ⁺³	BNBT6-1B-1La
	%1 B ⁺³ – %1 Mn ⁺³	BNBT6-1B-1Mn
	%1 B ⁺³ – %1 Nb ⁺⁵	BNBT6-1B-1Nb
	%1 B ⁺³ – %1 Al ⁺³ – %1 Nb ⁺⁵	BNBT6-1B-1Al-1Nb
	%1 B ⁺³ – %1 La ⁺³ – %1 Nb ⁺⁵	BNBT6-1B-1La-1Nb
BNKT20	%1 B ⁺³	BNKT20-1B
	%1 B ⁺³ – %1 Al ⁺³	BNKT20-1B-1Al
	%1 B ⁺³ – %1 Mn ⁺³	BNKT20-1B-1Mn
	%1 B ⁺³ – %1 Nb ⁺⁵	BNKT20-1B-1Nb
BNKBT12	%1 B ⁺³	BNKBT12-1B
	%1 B ⁺³ – %1 Al ⁺³	BNKBT12-1B-1Al
	%1 B ⁺³ – %1 Mn ⁺³	BNKBT12-1B-1Mn
	%1 B ⁺³ – %1 Nb ⁺⁵	BNKBT12-1B-1Nb

Çizelge 1.3 Çalışma kapsamında karakterize edilen özellikler ve bağlı olduğu parametreler.

Karakterize Edilen Özellik	Bağlı Parametre		
	Kompozisyon	Sıcaklık	Zaman
Elektriksel Özellik	Piezoelektrik (d_{33})	ϵ_r , $\tan\delta$	d_{33} , ϵ_r , $\tan\delta$
	Dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$)		
	P-E histeresiz (P_s , P_r , E_c)		
Yapısal Özellik	Yoğunluk (ρ)	-	-
	Mikroyapı (SEM)		
	Kristal yapı (XRD)		

1.3 Tez Çalışmasının Bölümleri

Bölüm 2’de; tez çalışmasında araştırılan kompozisyonlar, ölçülen elektriksel parametreler, kullanılan katkıları ve etkileri hakkında ayrıntılı literatür bilgilerine yer verilmiştir.

Bölüm 3’te; reçete hazırlama ve tozların üretimi, numune hazırlama, elektriksel ve yapısal karakterizasyon metotları anlatılmıştır. Katı-hal yöntemi kullanılarak stokiometriye uygun hazırlanan BNT-BKT-BT tozları şekillendirilerek piezoelektrik seramikler üretilmiştir. XRD, su emme ve SEM analizleri ile yapısal karakterizasyonu yapılan numunelerden elektriksel özelliklerin en iyi şekilde elde edilebilmesi için kutuplama optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra çalışılan seramiklerin dielektrik davranışlarının karakterizasyonu, depolarizasyon ve Curie sıcaklıklarının (sırasıyla T_d ve T_c) tespiti amacıyla sıcaklığa bağlı dielektrik spektrometre ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak zamana ve sıcaklığa bağlı depolarizasyon ve ferroelektrik histeresiz ölçümleri alınarak elektriksel ölçümler tamamlanmıştır.

Bölüm 4’te; deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular, sistematik bir şekilde kompozisyon, sıcaklık ve zaman parametreleri ile ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak ölçülen elektriksel özellikler üzerindeki yapılan katkıların oynadığı donör veya akseptör rollerine göre yapıda oluşan noktasal hataların yol açtığı etkiler irdelenmiştir.

Bölüm 5’te; çalışma boyunca elde edilen yapısal ve elektriksel karakterizasyon sonuçlarının kompozisyon, sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak değişimi özetlenmiş, önemli çıktılar vurgulanmış ve gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Bu bölümde elektronik seramikler ve alt grubu olan dielektrik, piezoelektrik, ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemelerin özellikleri ve ilgili bağıntıları, şematik gösterimlerinin yanı sıra literatürde yer alan çalışmalardan bilgiler sunulmuştur.

2.1 Elektronik Seramikler

Elektronik seramikler veya elektroseramikler, çeşitli elektriksel, optik ve manyetik uygulamalarda kullanılan ileri teknoloji seramik malzemelerdir. Seramiklerin elektrik endüstrisindeki ilk kullanımı, gösterdikleri yüksek elektriksel dirençleri sayesinde olmuştur. Zaman içerisinde ise enerji depolama, elektronik devreler, elektro-optik cihazlar gibi farklı uygulamalarda kullanım alanları bulmuştur. Bunların yanı sıra dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik uygulamalar için de elektroseramikler yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bharadwaj vd. 2012, Chung ve Xi 2023).

Elektroseramiklerin önemli gruplarından olan piezoelektrik malzemeler, elektrik enerjisini mekanik enerjiye ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilme kabiliyetine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde eyleyici (aktüatör), dönüştürücü (transdüser) ve algılayıcı (sensör) olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Endüstride, ultrasonik görüntüleme, temizleme, kaynaklama ekipmanları, dizel enjektörler, basınç sensörü gibi uygulamalara sahiptir (Uchino 2010a, 2010b, Yeniyl 2018).

2.1.1 Dielektrik Özellik

Dielektrik ve yalıtkan malzemeler yüksek elektriksel direnç gösteren malzemelerdir. İyi bir dielektrik malzeme aynı zamanda iyi bir yalıtandır ancak yüksek yalıtkanlık gösteren her malzemenin iyi bir dielektrik malzeme olduğunu söylemeye yetmez. Dielektrik malzemeler için geçirgenlik (permittivity, ϵ) ve kayıp ($\tan\delta$) öncelikli parametrelerdir (Moulson ve Herbert 2003).

Bu malzemeler elektrik alana (E) maruz kaldığında makroskobik düzeyde bir polarizasyon (P) gösterir. P , uygulanan elektrik alanı etkisiyle malzeme içerisindeki pozitif ve negatif yüklerin ayrışmasıyla birim hacimde oluşan “elektiriksel dipol” momenti olarak tanımlanır. Denklem 2.1’de; E dışarıdan uygulanan elektrik alanı, ϵ_0 vakumun dielektrik geçirgenliğini, χ malzemenin duyarlılığını ifade etmektedir. (Dittmer 2013).

Yüzey yükü yoğunluğunun (D) ifade edildiği denklem 2.2 ve malzemenin “bağıl dielektrik geçirgenlik” veya “dielektrik sabiti” (ϵ_r) ile P yerine yazılırsa denklem 2.4 elde edilir. Böylece, dışarıdan uygulanan E ile dielektrik davranış arasında ilişki ortaya konulur. Dielektrik malzemeler, bu dipol oluşumu ve polarizasyon ile kazandıkları elektiriksel yük sayesinde kapasitör olarak kullanılır. (Waser vd. 2005, Dittmer 2013, Tetik 2021). Şekil 2.1’de iki elektrik yükünün ayrışmasıyla oluşan bir dipolün şematik gösterimi verilmiştir.

Bir kapasitöre voltaj uyguladığında kapasitörün bir yüzeyi pozitif, diğer yüzeyi negatif yüklenir. Birim voltajda depolanan yük miktarı kapasitans (C) olarak tanımlanır. Denklem 2.5’te, Q (Farad, F) her bir yüzeyde depolanan elektrik yükünü, V (volt, V) ise kapasitöre uygulanan voltajı ifade etmektedir. Şekil 2.2’deki gibi, iki plaka arasına yerleştirilmiş bir dielektrik malzemeden oluşan kapasitör düzeneğinin kapasitansı denklem 2.6’ya göre hesaplanır. Burada; A (m^2) elektrot olarak plakanın alanını, l (m) plakalar arasındaki mesafeyi göstermektedir. Ayrıca; ϵ (F/m) değeri ile ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) oranlanarak ϵ_r hesaplanır ve birimsizdir (Denklem 2.7). (Callister ve Rethwisch 2018).

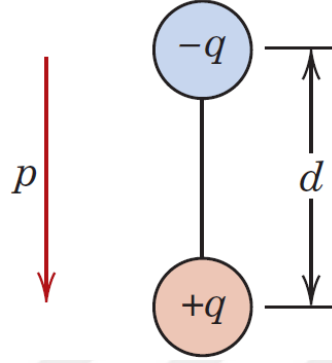
$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.1)$$

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.2)$$

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (2.3)$$

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (2.4)$$

Bir başka dielektrik özellik parametresi olan dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ise domain duvarı hareketliliği, hatalar ve polarizasyon birikmesi gibi ferroelektrik faz geçişlerinde oldukça artan kararsızlıklarla ilişkilidir. Bu parametre, ϵ değerinin gerçekte (ϵ') ve sanal (ϵ'') kısımlarının oranıyla denklem 2.8 ve 2.9'de gösterildiği gibi tanımlanır (Anton vd. 2011).

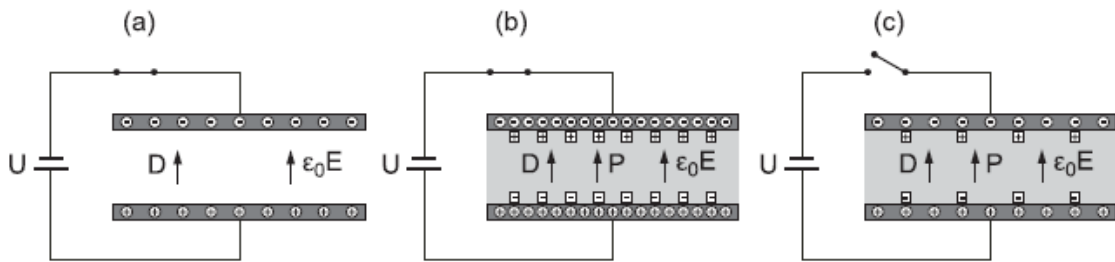


Şekil 2.1 Birbirinden d mesafesi kadar ayrılmış iki elektrik yükünün oluşturduğu bir dipolün şematik gösterimi (Callister ve Rethwisch 2018).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.5)$$

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (2.6)$$

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (2.7)$$



Şekil 2.2 Paralel kapasitör düzeneğinin gösterimi: a) plakalar arasında dielektrik bir malzeme yokken, b) plakalar arasındaki dielektrik malzemeye elektrik alanı uygulanırken ve c) elektrik alanı kaldırıldıktan sonra (Waser vd. 2005).

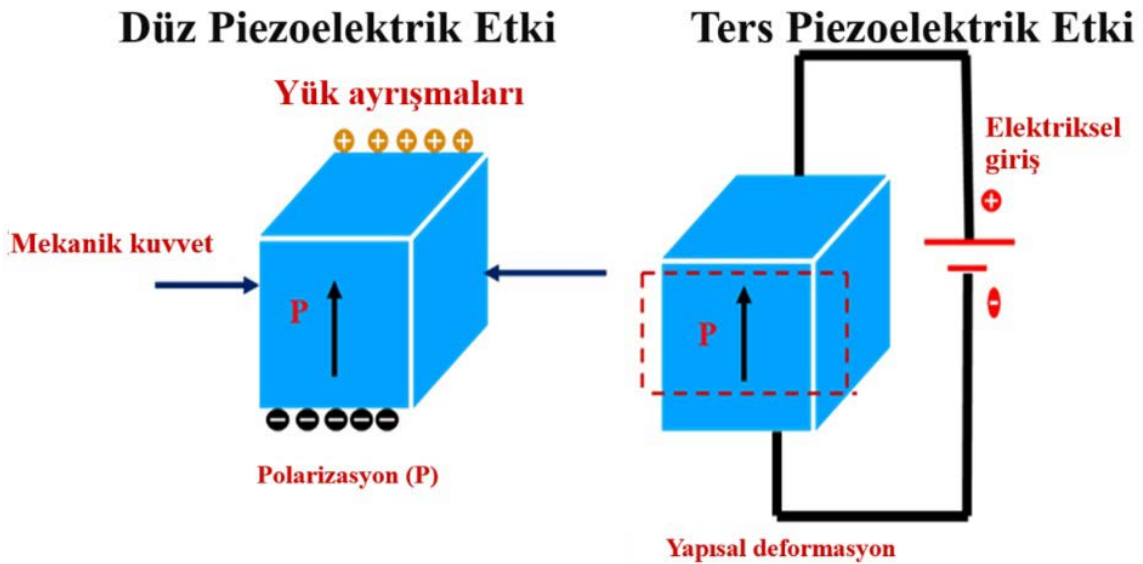
$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.7)$$

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.8)$$

2.1.2 Piezoelektrik (PE) Özellik

Piezoelektrik (PE) özellik, ilk olarak Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından 1880 yılında ortaya konulmuştur. “Piezo” ön eki, Yunanca “basmak” anlamına gelen “piezin” sözcüğünden türetilmiştir ve bu nedenle “düz PE etki”, belli malzemelere basınç uygulandığında elektrik yükü üretilmesi olarak tanımlanır. Gabriel Lippmann tarafından 1881 yılında keşfedilen, elektrik alan uygulandığında “gerinim (strain)” oluşumuna ise “ters PE etki” denir. (Uchino 2010a). Şekil 2.3’te düz ve ters PE davranışların şematik gösterimi ile denklem 2.9 ve 2.10’da matematiksel bağıntıları verilmiştir (Liu 2015).

PE yük/gerinim katsayısı d_{ij} olarak gösterilir, birimi C/N veya m/V’dir. Burada i ; düz PE etki sonucu oluşan polarizasyon veya ters PE etki görülmesi için uygulanan elektrik alan yönünü ifade ederken, j ise düz PE etki için uygulanan gerilme veya ters PE etki sonucu oluşan gerinim yönünü gösterir. Yani, i elektriksel büyüklüğün; j ise mekanik büyüklüğün yönünü tanımlar (Liu 2015, Dani vd. 2022). Çizelge 2.1’de bazı d_{ij} değerleri ve açıklamaları; Şekil 2.4’te ise bir çizim üzerinde gösterimi verilmiştir.



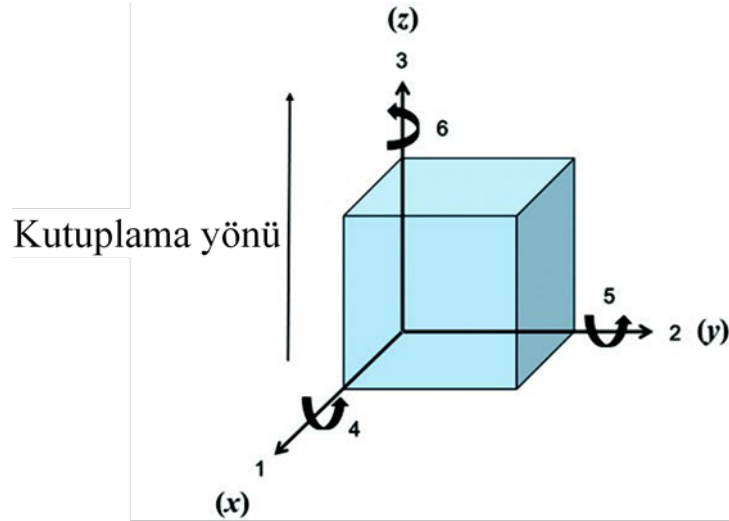
Şekil 2.3 Düz ve ters PE davranışın şematik gösterimi (Dani vd. 2022).

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (2.9)$$

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (2.10)$$

Çizelge 2.1 PE yük/gerinim katsayısının bazı gösterimleri ve anlamları (Liu 2015).

PE Katsayısı (d_{ij})	Düz PE Etki	Ters PE Etki
d_{11}	1 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 1 doğrultusunda oluşan polarizasyon	1 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 1 yönünde oluşan gerinim
d_{12}	2 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 1 doğrultusunda oluşan polarizasyon	1 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 2 yönünde oluşan gerinim
d_{13}	3 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 1 doğrultusunda oluşan polarizasyon	1 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 3 yönünde oluşan gerinim
d_{21}	1 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 2 doğrultusunda oluşan polarizasyon	2 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 1 yönünde oluşan gerinim
d_{22}	2 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 2 doğrultusunda oluşan polarizasyon	2 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 2 yönünde oluşan gerinim
d_{23}	3 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 2 doğrultusunda oluşan polarizasyon	2 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 3 yönünde oluşan gerinim
d_{31}	1 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 3 doğrultusunda oluşan polarizasyon	3 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 1 yönünde oluşan gerinim
d_{32}	2 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 3 doğrultusunda oluşan polarizasyon	3 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 2 yönünde oluşan gerinim
d_{33}	3 yönünde uygulanan birim gerilme sonucu 3 doğrultusunda oluşan polarizasyon	3 yönünde uygulanan birim elektrik alan sonucu 3 yönünde oluşan gerinim



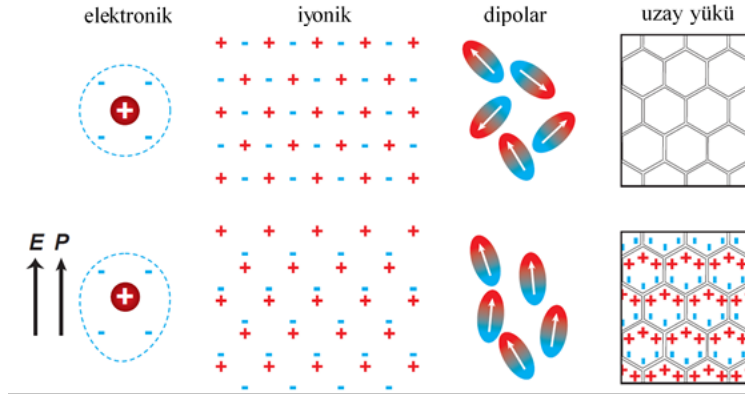
Şekil 2.4 PE seramiklerde d_{ij} katsayısının yönleri (Priya vd. 2019).

2.1.3 Ferroelektrik (FE) Özellik

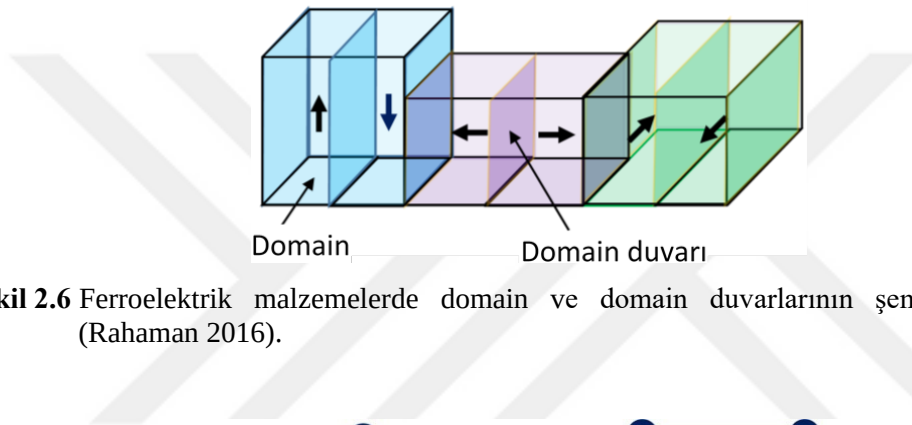
Malzemelerin kristal yapısına bağlı olarak, dışarıdan bir elektrik alanı uygulanmasa bile pozitif ve negatif yüklerin merkezi çakışmayabilir. Bu malzemeler “kendiliğinden polarizasyona” sahiptir. Kendiliğinden polarizasyona sahip olan ve dışarıdan uygulanan bir elektrik alanı ile bu polarizasyonun tersine çevrilebildiği (polarization switching) malzemelere ferroelektrik (FE) malzemeler denir (Uchino 2010b).

Makroskobik düzeyde elde edilen polarizasyonda dört farklı mekanizma etkilidir. Bunlar; elektronik, iyonik, dipolar ve uzay yükü (space-charge) mekanizmalarıdır. Malzemede elde edilen polarizasyon, bu mekanizmalardan elde edilen toplamıdır (Callister ve Rethwisch 2018, Tetik 2021). Şekil 2.5’te polarizasyon mekanizmaları ve şematik gösterimleri verilmiştir.

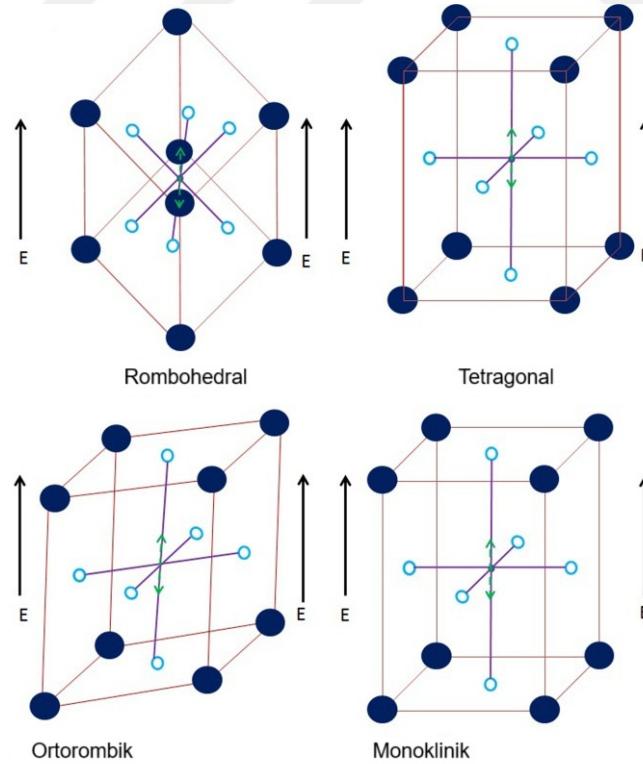
Bir FE malzemenin bir tek kristalinde ya da tanesinde, FE domain (bölge) adı verilen bölümler bulunur ve bu domainlerde tek tip (üniform) polarizasyon görülür. Yani, bu hacim içerisindeki tüm birim hücrelerde dipoller aynı doğrultuda ve paralel yönlenmiştir. Farklı iki domain arasındaki sınıra “domain duvarı (domain wall)” adı verilir FE malzemelerde kendiliğinden (spontaneous) polarizasyon faz yapısına göre yönlenir (Liu 2015). Şekil 2.6’da, FE tetragonal fazdaki bulunması muhtemel 6 farklı kendiliğinden polarizasyon yönlenmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Dielektrik malzemelerde etkili olan farklı polarizasyon mekanizmaları (Dittmer 2013).



Şekil 2.6 Ferroelektrik malzemelerde domain ve domain duvarlarının şematik gösterimi (Rahaman 2016).



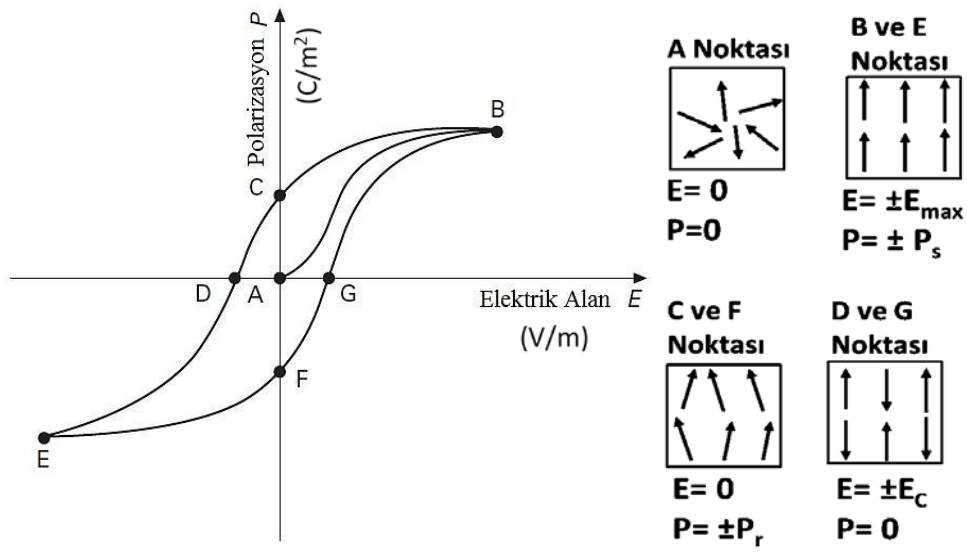
Şekil 2.7 Bazı ferroelektrik fazlardaki polarizasyon doğrultuları (Chauhan vd. 2015).

Bir FE tetragonal fazda polarizasyon $\langle 100 \rangle$ yönleri boyunca olduğundan, 6 adet domain durumu (domain state) bulunur ve iki domain arasındaki açı 90 veya 180° şeklindedir. Ancak bir rombohedral fazda yönelmeler $\langle 111 \rangle$ doğrultularında görüldüğünden, 8 adet domain durumu vardır ve bu açılar 71, 109 ve 180°'dir (Liu 2015, Rahaman 2016). Şekil 2.7'de bazı kristal yapılara ait polarizasyon yönelmesi doğrultuları verilmiştir.

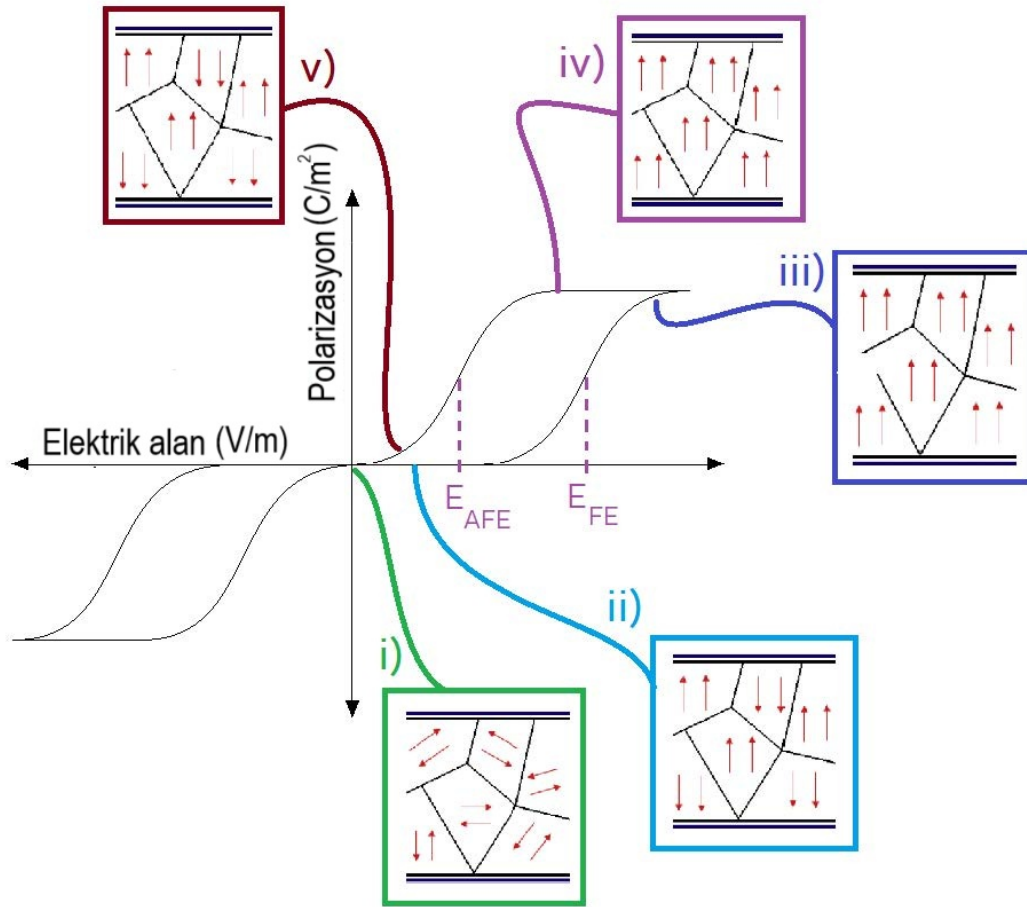
Şekil 2.8'de, tipik bir FE malzemede elektrik alan uygulanmasıyla oluşan polarizasyon histeresiz (P-E) döngüsü gösterilmektedir. FE malzemelerdeki polarizasyon elektrik alan uygulanarak tersine çevrilebildiğinden, alternatif akım (AC) altında elektrik alan yönüne bağlı olarak pozitif ve negatif polarizasyon gösterir. Şekil 2.1'de, başlangıç (O) noktasında elektrik alan ve polarizasyon sıfır (0) iken, elektrik alan arttıkça polarizasyondaki değişim görülmektedir. Elektrik alan değeri maksimuma ulaştığında, malzeme içerisindeki dipoller elektrik alan ile aynı doğrultuda yönelir ve “doymuş polarizasyonu” (P_s) noktasına ulaşılır. Elektrik alan azaltılarak sıfırlandığında ise bu dipollerin bir kısmı yönelmesini koruduğundan, malzeme “kalıntı polarizasyon” (P_r) gösterir. Elektrik alan ters yönde arttırıldığında ise kritik bir değer olan “koersif (zorlayıcı) elektrik alanı” (E_c) noktasında polarizasyon sıfırlanır (Ozgul 2003).

2.1.4 Antiferroelektrik (AFE) Özellik

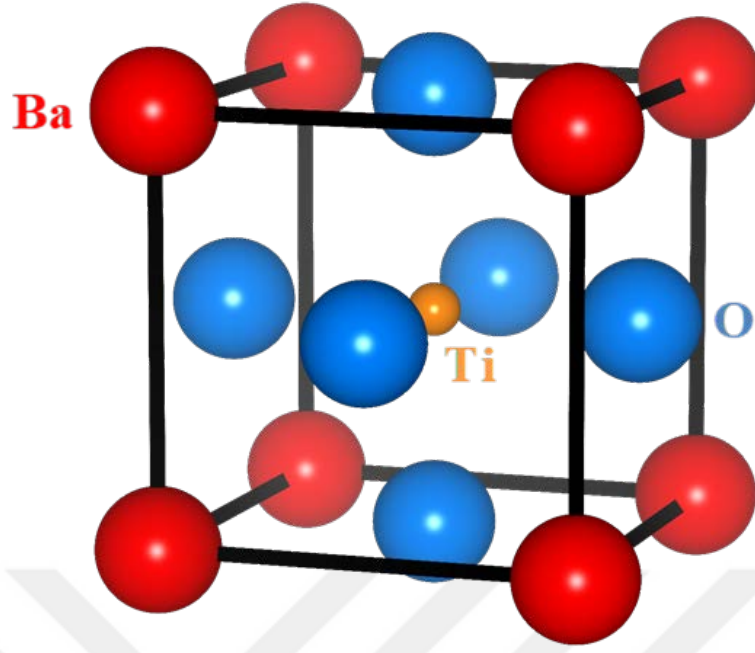
Antiferroelektrik (AFE) özellik gösteren malzemeler kendiliğinden dipol içeren ancak bu dipollerin yarısı bir doğrultuda yönelmişken diğer yarısının bunlara antiparalel (birbiri ile zıt doğrultuda) yönlendiği, dolayısıyla net polarizasyonun sıfır olduğu malzemelerdir. Bir antiferroelektrik malzeme elektrik alana maruz kaldığında, antiparalel dipoller paralel olarak yönlendirilir ve elektrik alan ile birlikte polarizasyon yükselir. Ancak FE malzemelerin aksine, AFE malzemelerde elektrik alan kaldırıldığında polarizasyon tekrar kaybolur. Negatif yönde elektrik alan uygulandığında da bu durum tekrarlanır ve “çift histeresiz” döngüsü elde edilir (Tan vd. 2011, Shkuratov ve Lynch 2022). Şekil 2.9'da tipik bir AFE P-E döngüsü verilmiştir. Şekil 2.8'deki grafikte, pozitif ve negatif EF noktaları elektrik alan etkisiyle görülen (field-induced) AFE-FE faz geçiş koersif alanıdır. Elektrik alanı ters yöne doğru çevrilirken pozitif ve negatif EA noktalarına gelindiğinde ise yeniden AFE faza geçiş görülür (Randall vd. 2021).



Şekil 2.8 Tipik bir FE histeresiz döngüsü ve kritik noktalardaki polarizasyon gösterimi (Uchino 2010a).



Şekil 2.9 Tipik bir AFE malzemeye ait çift-histeresiz döngüsü (Quinteros vd. 2021).



Şekil 2.10 BaTiO₃ üzerinde gösterilen perovskit kristal yapı çizimi.

2.2 Yaygın Kullanılan Piezoelektrik Malzemeler ve Temel Özellikleri

Yapısal olarak PE/FE özellik gösteren malzemeler; perovskitler, tungsten-bronz grubu, piroklorlar ve bizmut tabakalı yapı grubu olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar arasında perovskitler, ABO₃ olarak da ifade edilir ve en önemli piezoelektrik malzeme grubudur. Perovskit, aslında bir mineral ismi olup CaTiO₃ bileşimine sahiptir. Bu yapıya sahip en önemli piezo/ferroelektrik özellik gösteren bileşimler ise BaTiO₃ (BT) PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT), PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN), K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ (KNN) ve Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ (BNT) olarak sıralanabilir (López-Juárez vd. 2011).

2.2.1 Perovskit Kristal Yapısı ve Tolerans Faktörü (t)

Şekil 2.10'da BaTiO₃ üzerinde gösterilen tipik bir perovskit kristal yapı çizimi yer almaktadır. Bu kristal yapıda, kafesin köşe noktalarını temsil eden A yerleşiminde düşük değerliğe ve büyük iyonik çapa sahip Ba⁺², Pb⁺², Bi⁺³, Na⁺¹ gibi katyonlar yer alır. Kafesin hacim merkezini temsil eden B yerleşiminde ise yüksek değerliğe ve küçük iyonik çapa sahip Ti⁺⁴, Zr⁺⁴, Nb⁺⁵, Mn⁺³ gibi katyonlar konumlanırken, oksijen atomları ise kristalin yüzey merkezindedir (Jaffe vd. 1971, Gül 2019).

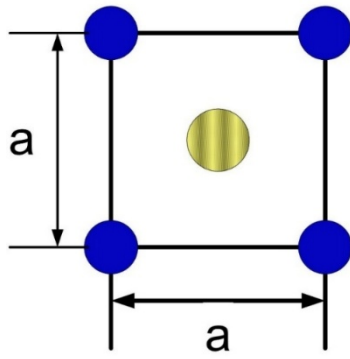
Perovskit kristal yapının bilinen bir karakteristik özelliği, farklı iyonik yarıçap ve değerlikli element atomlarıyla katkılanmaya elverişli oluşudur. Perovskit yapılar için tanımlanmış olan “tolerans faktörü (t)”, seçilen bir kompozisyon ve yapılacak katkılar ile perovskit kristal yapının oluşup oluşmayacağı ve kararlılığı hakkında yol gösterici bir parametredir. Şekil 2.11’de, perovskit yapının yüzey merkezinin ve hacim merkezinin ayrı ayrı görünümü verilmiştir. Bu görünümeler üzerinden geometrik olarak türetilen t formülü denklem 2.11’de yer almaktadır. Oluşturulacak perovskit yapının kararlı olması için t’nin 0,88 ile 1,09 arasında olması beklenir ve hesaplamada A ve B yerleşimlerindeki katyon yarı çapları (r_A ve r_B) ile oksijen yarıçapı (r_O) koordinasyon numarasına göre düzeltilmiş hali ile angstrom (Å) cinsinden kullanılır. $SrTiO_3$ bileşiği için $t=1$ ’dir ve ideal perovskit yapı için bu değer referans alınır. A ve B yerleşimlerinde birden fazla atom bulunan kompozisyonlarda, her bir atomun yarıçapı mol sayısı ile çarpılarak hesaplama yapılır. FE özelliğinin varlığı sadece t esas alınarak öngörülemez ancak genellikle $t < 1$ durumunda FE rombohedral veya monoklinik fazlar elde edilirken, $t > 1$ iken çoğunlukla FE tetragonal simetri rapor edilmektedir. Daha küçük t değerine sahip FE malzemelerde geçiş sıcaklıklarının genellikle daha yüksek olduğu da literatürde yer almaktadır (Eitel 2003).

2.2.2 Kurşun Esaslı Piezoelektrik Malzemeler

Keşfedildiği 1951 yılından bu zamana, piezoelektrik endüstrisinin ilk tercihi olan kurşun zirkonyum titanat ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, PZT), $BaTiO_3$ gibi alternatiflerinin açık ara önünde yer almıştır (Qaisar 2013). PZT, en yüksek PE özellikleri tetragonal ve rombohedral fazların ve dolayısıyla daha fazla polarizasyon doğrultusunun bir arada bulunduğu, morfortropik faz sınırı (MFS) adı verilen kompozisyonda göstermektedir (Waser vd. 2005, Moure ve Peña 2015). Şekil 2.12’de MFS kompozisyonunun işaretlendiği PZT faz diyagramı verilmiştir.

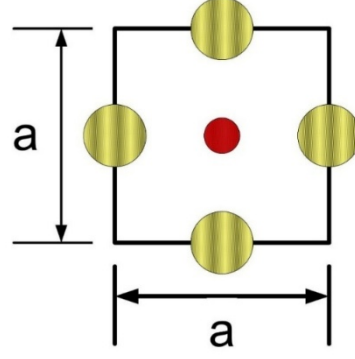
Şekil 2.13’te, PZT ve kurşunsuz PE malzemelerin oda sıcaklığındaki ϵ_r ve d_{33} değerlerinin Curie sıcaklığına (T_c) göre değişimlerinin karşılaştırmaları verilmiştir. Grafiklerde, kurşunsuz bileşimlerin PZT’ye kıyasla her iki özellik için de genel olarak çok daha düşük performanslar sergilediği görülmektedir.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$



$$\begin{aligned} a^2 + a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\ 2a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\ \sqrt{2} a &= 2r_A + 2r_O \\ a &= (2r_A + 2r_O)/\sqrt{2} \end{aligned}$$

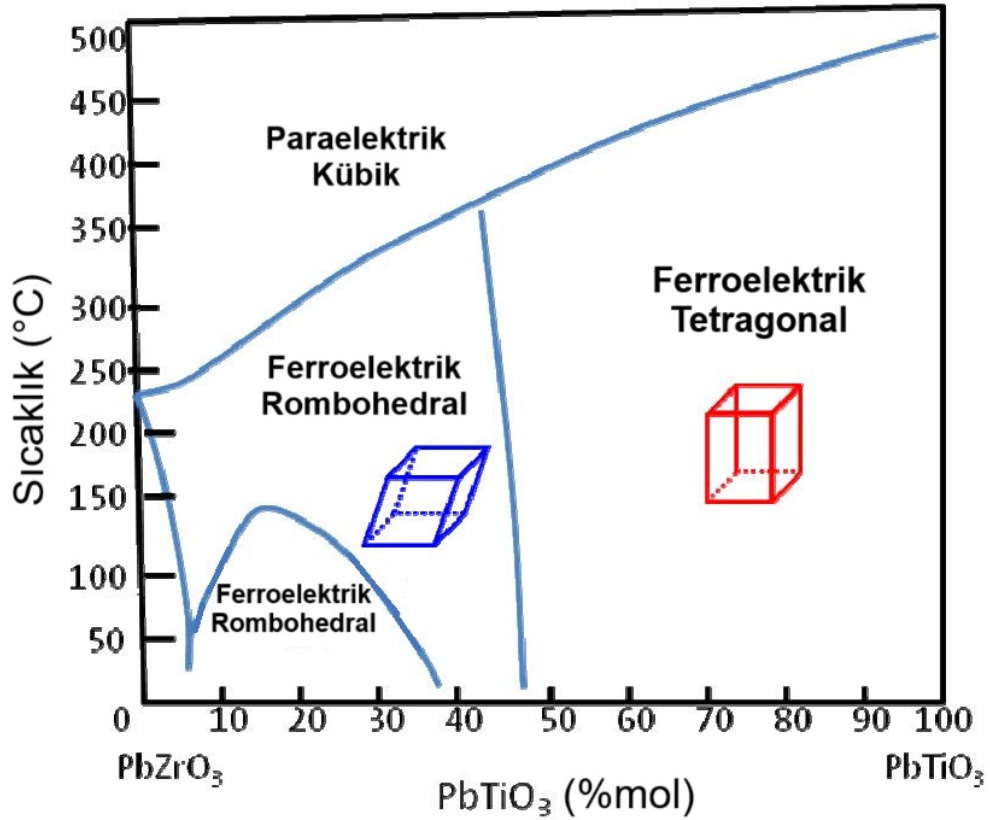
(a)



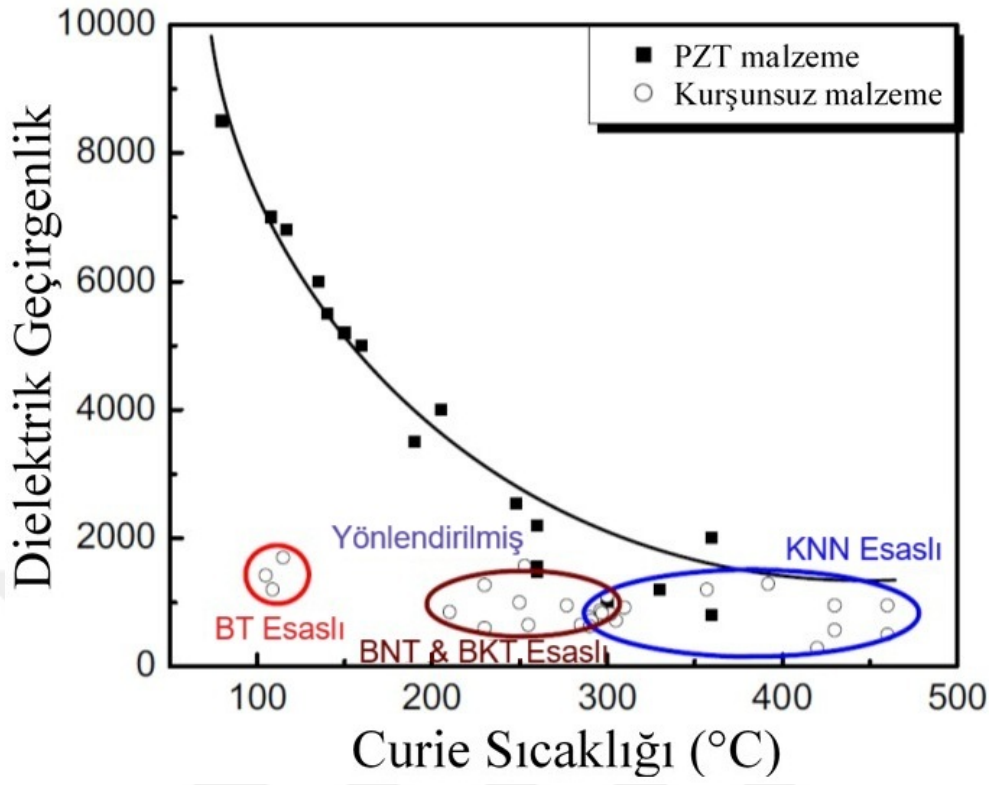
$$a = 2r_B + 2r_O$$

(b)

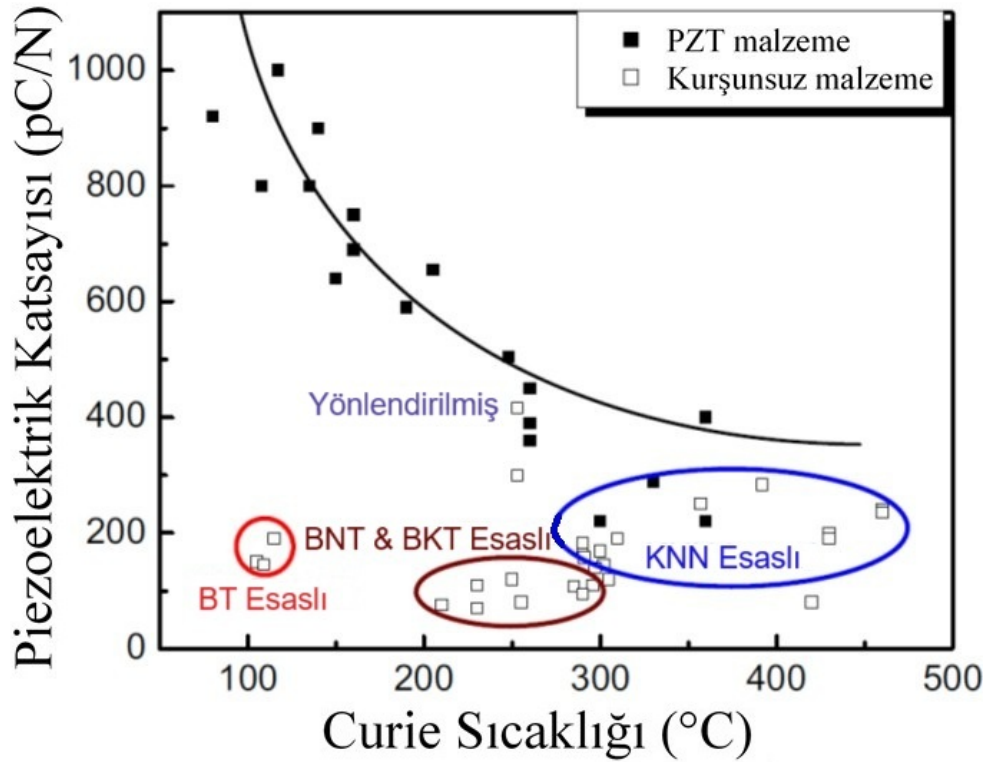
Şekil 2.11 Perovskit kristal yapıda oksijen anyonları ile a) A yerleşimi katyonlarının ve b) B yerleşimi katyonunun konumlarına göre a kafes parametresinin hesaplanması (Eitel 2003).



Şekil 2.12 PZT faz diyagramı, kristal yapılar ve MFS (Aksel ve Jones 2010).



(a)



(b)

Şekil 2.13 PZT ve kurşunsuz PE malzemelerin oda sıcaklığındaki a) ϵ_r ve b) d_{33} değerlerinin T_c 'ye göre değişimi (Zhang vd. 2007).

2.2.3 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

PZT'ye alternatif malzeme arayışının hız kazanması ile özellikle KNN ve BNT gibi kurşunsuz PE malzemeler oldukça popüler hale gelmiştir. Bu iki ana kompozisyon PZT'nin yerini alma yolunda umut vadetse de KNN üretiminde yoğunluğu kontrol etmede zorluklar yaşanırken, BNT seramiklerin özellikleri ise nispeten düşük kalmaktadır. Bu sorunları çözümü için temelde iki yol izlenmektedir: katkılama ve üretim şartlarının optimizasyonu (Zhang vd. 2007, Liu 2015).

2.2.3.1 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 (BNT)

Smolenski vd. (1961) tarafından keşfedilen BNT seramikler, PZT'ye alternatif arayışında son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Oda sıcaklığında gösterdiği $38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ gibi yüksek bir kalıntı polarizasyona (P_r) rağmen $73\text{ kV}/\text{mm}$ 'lik yüksek koersif alan (E_c), nispeten yüksek kaçak akım ve kutuplama zorluğu dezavantajları bulunmaktadır. Buna karşın farklı dopantlarla katkılama yapılarak veya katı çözeltiler oluşturularak özelliklerinin iyileştirilebildiği literatürde görülmektedir (Coondoo vd. 2013).

2.2.3.2 ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) TiO_3 (BKT)

BKT, ilk olarak Popper vd. tarafından 1957 yılında üretilmiş, daha sonra Buhrer tarafından ferroelektrik olduğu doğrulanmıştır. BNT oda sıcaklığında rombohedral yapıdayken, BKT farklı olarak tetragonal yapıdadır ve 270°C sıcaklığa kadar polarizasyonunu koruyabilmektedir. Ancak üretim sırasında yoğunluğu kontrol etmenin zorluğu ve bunun sonucunda zor kutuplanma en büyük problemidir. Sıcak presleme (HP), fazladan (non-stoichiometric) Bi_2O_3 kullanımı, sinterlemeye yardımcı katkıların ilavesi ve katı çözelti oluşturma gibi yöntemlerle özellikleri iyileştirilebilmektedir. (Coondoo vd. 2013, Tetik 2021).

Ayrıca, BNT ile oluşturulan, MFS kompozisyonuna sahip (Şekil 2.14) molce %20 BKT içeren ikili katı çözeltilerinde (BNKT20) ϵ_r , d_{33} , E_c değerleri sırasıyla 1030, 175 pC/N ve 30 kV/cm olarak farklı literatür kaynaklarında yer almaktadır (Dittmer 2013).

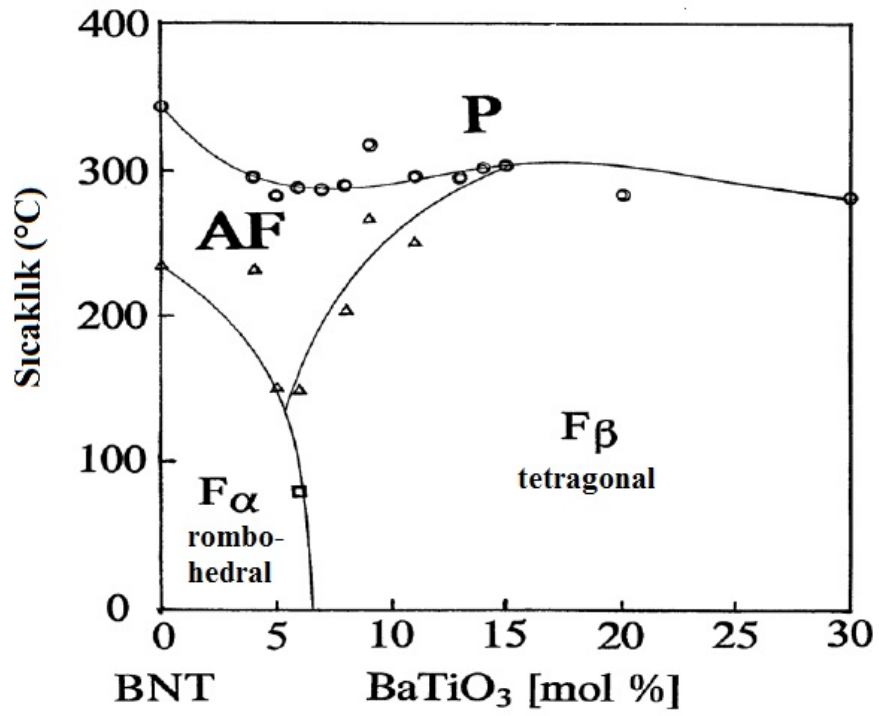
2.2.3.3 BaTiO₃ (BT)

BT seramikler, perovskit kristal yapısına sahip üretilen ilk piezoelektrik malzemedir ve 190 pC/N'lik d_{33} değerine sahiptir. Farklı üretim yöntemleri kullanılarak, katkılama yaparak ve katı çözelti oluşturarak özelliklerinin iyileştirebildiği literatürdeki çalışmalarda görülmektedir. Bu iyileşmeler ile PZT'ye denk, hatta daha üstün düzeylere ulaşmasına rağmen, düşük T_C (130°C) değeri kullanımını kısıtlamaktadır (Liu 2015).

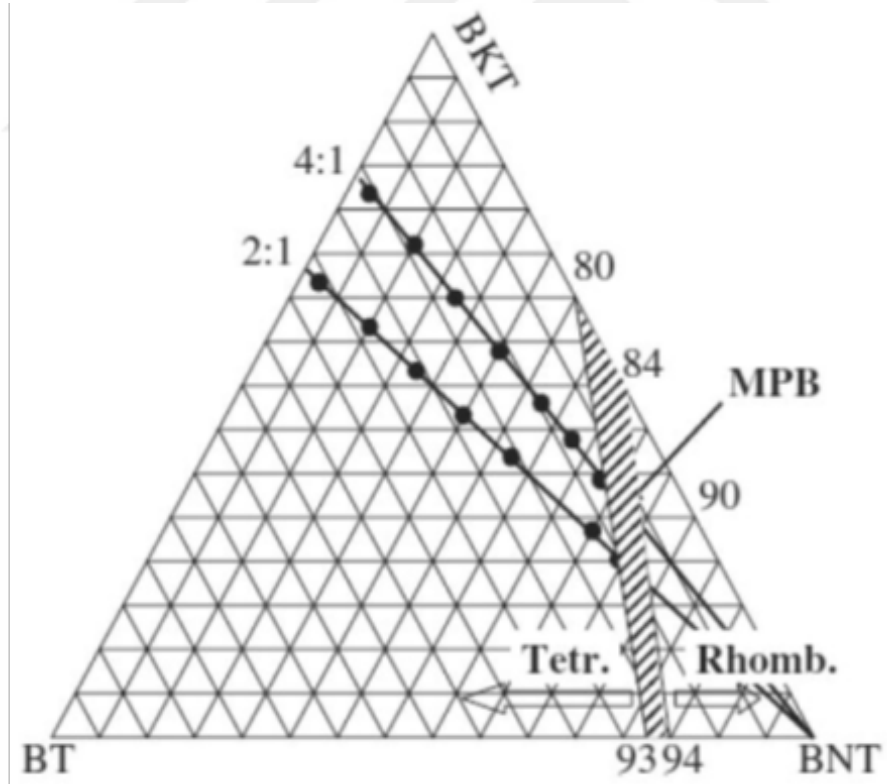
Şekil 2.14'te BNT-BT katı çözeltisine ait faz diyagramı yer almaktadır. BNT ile oluşturulan ve molce %6-7 BT içeren katı çözelti (BNBT6) seramikler BNT-BT sisteminin MFS kompozisyonuna karşılık gelmektedir. Bu kompozisyonda, tıpkı PZT'de görüldüğü gibi, rombohedral ve tetragonal simetriler bir arada bulunur. Bu kompozisyonda üretilen seramikler nispeten daha üstün özellikler ($d_{33}=125$ pC/N, $\epsilon_r=580$ ve $\tan\delta=0,013$) sunmaktadır (Takenaka vd. 1991). Ancak saf BNT'de yaklaşık 320°C olan Curie sıcaklığı, bu katı çözeltinin MFS kompozisyonunda 288°C'ye düşmekle birlikte, 150°C dolaylarındaki AFE geçiş sıcaklığına karşılık gelen depolarizasyon sıcaklığı (T_d) piezoelektrik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır (Coondoo vd. 2013, Dittmer 2013, Tetik 2021).

2.2.3.4 BNT-BKT-BT Katı Çözeltisi

BNT esaslı seramiklerde dielektrik, PE ve FE özellikleri iyileştirmek için yapılan çalışmalarda dikkat çeken bir diğer malzeme, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (BNT–BKT–BT) üçlü katı çözeltisidir. Bu sistemin en büyük avantajı, MFS kompozisyonunun bir bölgeyi kapsamaması ve farklı MFS kompozisyonları ile özelliklerin hedeflenen uygulamalara göre ayarlanabilmesidir. Şekil 2.14'teki BNT-BKT-BT faz diyagramında gösterilen MFS'nin rombohedral bölgeye yakın tarafında daha yüksek E_c ve P_r ; tetragonal bölgeye yakın kompozisyonlarda ise daha yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) elde edilebilmektedir (Shieh vd. 2010). Bu MFS içerisinde kalan $0,854(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{--}0,12(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{--}0,026(\text{BaTiO}_3)$ (BNKBT12) kompozisyonu $d_{33}^*=295$ pC/N, $E_c=25$ kV/cm ve $P_r=22,5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ gibi dikkat çekici özellikler göstermiştir (Shieh vd. 2007).



(a)



(b)

Şekil 2.14 a) BNT-BT katı çözeltilisine ait faz diyagramı ve b) BNT-BKT-BT üçlü katı çözeltilisine ait faz diyagramı (Makiuchi vd. 2005, Reichmann vd. 2015).

2.3 Katkılama (Doping) ve Özelliklere Etkileri

Katkılama, çeşitli malzemelerde yapısal ve fiziksel özellikleri iyileştirmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Aynı değeriğe sahip katkılar “izovalent” olarak adlandırılır ve PZT’de Pb^{+2} ile Ba^{+2} katkısının yer değışimine ait Kröger-Vink gösterimi denklem 2.11’de verilmiştir. Yük dengesinde bir değışime neden olmazken, izovalent katkılar genellikle Curie sıcaklığını düşürerek ϵ değeriinde artış sağlarlar (Ozgul 2003). Daha yüksek veya düşük değeriğe (valansa) sahip katkılar ilave edilerek, sırasıyla yumuşak (soft) veya sert (hard) karakterli ferroelektrik malzemeler elde etmek mümkündür. Yumuşak ferroelektrikler, PZT’de La^{+3} iyonunun Pb^{+2} iyonu ile yer değıştirdiğinde (Denklem 2.12) olduğu gibi, donör katkılı malzemelerdir ve yaşlanma davranışında bir azalma, dielektrik sabiti (ϵ_r) ve FE eşleşme faktöründe (k_p) bir artış, daha düşük koersif (zorlayıcı) elektrik alanı (E_c) ve daha yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) sergilemektedir. Diğer yandan, örneğin BNT-BT seramiklerde akseptör işlevi görerek Mn^{+3} iyonunun Ti^{+4} ile yer değıştirdiği sert ferroelektrikler daha yüksek E_c , daha düşük ϵ_r ve daha kararlı domainler göstermektedir (Jin vd. 2020, Dani vd. 2022). Akseptör katkılı malzemeler kutuplama için genellikle daha yüksek elektrik alanı gerektirir (Prewitt 2012, Jin vd. 2020, Dani vd. 2022). Şekil 2.15’te sert ve yumuşak karakterli ferroelektrik malzemelere ait histeresiz döngüsü örnekleri verilmiştir.

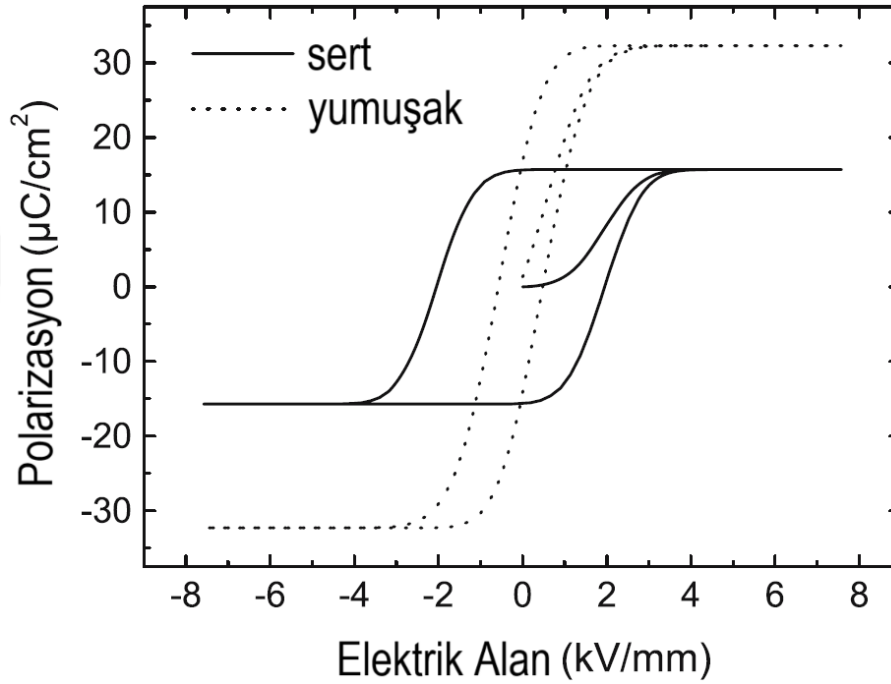
2.3.1 Donör ve Akseptör Katkıların Etkileri

Donör katkılar, FE malzemelerde yumuşak karakter görülmesine neden olur ve domain duvarı hareketliliğini kolaylaştırır. Bu hareketlilik dielektrik ve FE katsayılarının artmasına katkıda bulunur. Ancak bu malzemeler, domain duvarları kilitlenmiş (pinned) olmadığından kolayca depolarize olur (Ozgul 1998, Fu vd. 2010). Akseptör etki gösteren katkılar, oksijen boşluğu oluşumuna neden olur ve bunun sonucunda $\tan\delta$ değeri düşerken, mikroyapıda tane büyümesi ile görülür (Sapper vd. 2014, Dai vd. 2016, Gul vd. 2020, Karakaya vd. 2023). Bu çalışmada, donör (D: B^{+3} , La^{+3} ve Nb^{+5}) ve akseptör (A: Al^{+3} ve Mn^{+3}) davranış sergileyen katkılar B^{+3} ile birlikte ($B^{+3} + D$ ve $B^{+3} + A$) BNBT6, BNKT20 ve BNKBT12 kompozisyonlarına ilave edilerek yapısal ve elektriksel özellikleri modifiye edilmiş ve sonuçları incelenmiştir.

$$\text{İzovalent: } Ba_{Pb}^x = \text{Nötr} \quad (2.11)$$

$$\text{Donör: } 2La_{Pb}^{\bullet} + V_{Pb}^{//} = \text{Nötr} \quad (2.12)$$

$$\text{Akseptör: } 2Mn_{Ti}^{\prime} + V_O^{\bullet\bullet} = \text{Nötr} \quad (2.13)$$



Şekil 2.15 Sert ve yumuşak karakterli ferroelektrik malzemelerin histeresiz döngülerinin gösterimi (Steinhausen vd. 2008).

Çizelge 2.2’de, bu çalışmada kullanılan kompozisyonlardan elde edilen literatürdeki bazı sonuçlarına yer verilmiştir. Bu çalışmada da kullanılan B^{+3} , Al^{+3} , Mn^{+3} , Nb^{+5} gibi çeşitli dopant ilaveleri ile elektriksel özelliklerin ciddi şekilde iyileştirilebildiği görülmektedir. Tez çalışmasının temel amaçlarından biri olarak yeryüzünde miktar bakımından hammaddesi en çok ülkemizde bulunan bor elementinin bir ileri teknoloji malzemesi olan kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretiminde katkı olarak kullanım potansiyelinin incelenerek ulusal bir değerimiz için mevcut kullanım alanlarının yaygınlaşmasına katkı yapmak olarak belirlenmiştir. Mevcut bilimsel literatür incelendiğinde ilk kez araştırma grubumuz tarafından rapor edilen B_2O_3 (B^{+3}) katkılı BNT-BT kurşunsuz piezoelektrik kompozisyonunda molce %1 oranının en optimum özellikleri sağladığı görülmüştür. Yine literatürde benzer perovskit yapılara yapılan katkılama çalışmaları da incelenerek

bu tez çalışmasında tüm katkıların eşit ve molce %1 olarak seçilmesi kararlaştırılmıştır. Çizelge 2.3'te, bu çalışmada kullanılan kompozisyonları oluşturan iyonlar ve yarıçapları, kristal kafesteki pozisyonları, Kröger-Vink gösterimine göre oluşturdıkları noktasal hatalar verilmiştir. Çizelgede, donör katkı sonucu sadece Na boşluğu ($V_{Na}^{\prime}$) olduğu varsayılmıştır ancak Bi, K ve/veya Ba atomlarının boşluk oluşturmaları da mümkündür.

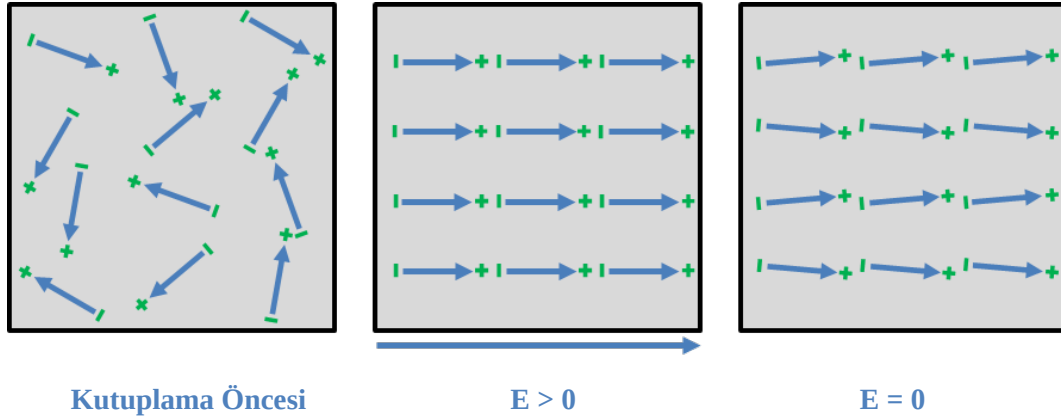
Çizelge 2.2 Bu çalışmada seçilen ana kompozisyonlardan alınan literatürdeki bazı sonuçlar.

Bileşim	Katkı ve Oranı (% mol)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$	Kaynak
BNBT6	-	125	625	0,0130	(Takenaka vd. 1991)
	2 B ⁺³	171	1075	0,0421	(Ozgul and Kucuk 2016)
	1,5 Sm ⁺³	158	1325	-	(Kuang vd. 2023)
	0,5 Ta ⁺⁵	170	~1500	-	(Han ve Koh 2018)
	0,5(Nb ⁺⁵ -Cr ⁺³)	181	-	-	(Meng vd. 2022)
	0,1 Al ₂ O ₃	205	-	-	(Jaita vd. 2020)
	1 La ⁺³	125	1576	0,0560	(Li vd. 2004)
	1 Nb ⁺⁵	118	1614	0,0460	(Li vd. 2004)
BNKT20	0,5 Mn ⁺⁴	166	-	-	(Kong vd. 2020)
	-	190	945	0,0186	(Zhang vd. 2008)
	2 Sn ⁺⁴	-	1235	0,0480	(Truong-Tho ve Vuong 2020)
BNKBT12	2 Nb ⁺⁵	625*	~1250	~0,050	(Wang vd. 2017)
	-	295*	-	-	(Shieh vd. 2007)
	1 Nd ⁺³	586*	~800	~0,040	(Gozuacik vd. 2021)
	2 Nb ⁺⁵	573*	~1750	~0,05	(Obilor vd. 2018)

* d_{33}^* (pm/V)

Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan katkı atomları ve bileşimde oluşturdıkları etkileri (Shannon 1976, Ozgul ve Kucuk 2016, Soo Sung ve Ho Kim 2010).

	İyon	İyonik Yarıçapı (nm)	Kafes Pozisyonu	Kröger-Vink Gösterimi	Katkı Davranışı
Ana Bileşim	Bi ⁺³	0,128	A	-	-
	Na ⁺¹	0,139	A	-	-
	K ⁺¹	0,164	A	-	-
	Ba ⁺²	0,160	A	-	-
	Ti ⁺⁴	0,061	B	-	-
Katkılar	B ⁺³	0,020	Ara yer	$B_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Na}^{\prime}$	Donör
	Al ⁺³	0,054	B	$2Al_{Ti}^{\prime} + V_O^{\bullet\bullet}$	Akseptör
	La ⁺³	0,136	A	$La_{Na}^{\bullet} + V_{Na}^{\prime}$	Donör
	Mn ⁺³	0,065	B	$2Mn_{Ti}^{\prime} + V_O^{\bullet\bullet}$	Akseptör
	Nb ⁺⁵	0,064	B	$Nb_{Ti}^{\bullet} + V_{Na}^{\prime}$	Donör



Şekil 2.16 Kutuplama işlemi sırasında dipol hareketlerinin gösterimi.

2.4 FE Malzemelerde Kutuplama (Poling)

Birçok FE malzemedeki olduğu gibi, BNT-BKT-BT seramiklerin de FE özellikleri çeşitli katkıları eklenmesi (Jin vd. 2020, Liu vd. 2020, Yan vd. 2020, Nguyen vd. 2021) ve kutuplama koşulları optimize edilerek yüksek dipol şiddetine sahip iyi yönlendirilmiş domain (bölge) yapıları elde edilmesi ile geliştirilebilmektedir (Sowmya vd. 2020, Dani vd. 2022, Hasaneen vd. 2022, Jaiban vd. 2022, Kamal vd. 2022, Liu vd. 2023). Pek çok piezo/ferroelektrik uygulaması, elektriksel kutuplama yoluyla elde edilen makroskobik bir polarizasyon (kutuplaşma), yani ferroelektrik domainlerin spesifik bir dizilimini gerektirir. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, bir FE malzeme kutuplanmadan önce rastgele doğrultularda yönlendirilmiş dipoller içerir. Bu durumda net polarizasyon sıfırdır. Polarizasyon elde edebilmek amacıyla malzemenin koersif alanından (E_c) daha yüksek bir dış elektrik alan (E) uygulanır. Dipoller, domain sınırı hareketi sonucu, uygulanan E ile aynı doğrultuda yönelir. Belli bir süre uygulandıktan sonra E kaldırıldığında, dipollerin yönelmesinde bir miktar sapma olsa da malzeme kalıntı bir polarizasyon (P_r) göstermeye devam eder (Sharma vd. 2021, Dani vd. 2022).

Kutuplama işlemi için ideal şartlar; kararlı bir kalıntı polarizasyonun sağlandığı bir sıcaklıkta, domain dizilimini maksimize edecek mümkün olan en kısa süre boyunca minimum elektrik alanının uygulanması şeklindedir (Prewitt ve Jones 2011, Sowmya vd. 2020, Sharma vd. 2021, Dani vd. 2022, Xie vd. 2023). FE malzemelerde en yüksek performansı elde etmek için doğru kutuplama işlemi yapılması son derece kritik bir süreçtir. Ancak, özellikle BNT ve alkali niyobatlar ($K\text{NaNbO}_3$; KNN) gibi kurşunsuz

seramiklerde verimli bir kutuplama yapılmasının zor olduğu bilinen bir gerçektir (Smolenski vd. 1961, Shrout ve Zhang 2007).

Sıcaklık, kutuplama işleminin birincil derecede önemli bir faktördür ve doğru bir sıcaklıkta yapılan kutuplama işlemi d_{33} değerinin oldukça etkili bir şekilde iyileştirecektir. Parlatılmış paralel iki yüzeyi çöktürme (sputtering deposition) yöntemi kullanılarak veya gümüş (Ag) pasta ile elektrotlanan PE malzeme, uygun sıcaklıktaki yalıtıcı bir ortam içerisine yerleştirilir. Bu yalıtıcı ortam genellikle yüksek bir dielektrik dayanıma sahip olan silikon yağıdır ve hem elektriksel bir yalıtım sağlayarak kutuplanan malzemenin yükünün boşalmasını engelleme hem de ortam sıcaklığını sabit tutma işlevi vardır. Silikon yağı içerisindeki numune kutuplama yapılacak sıcaklığa ulaştığında belirlenen elektrik alanı değerine kadar voltaj yavaş yavaş artırılır. Bir süre bu voltajda bekletildikten sonra elektrik alan kaldırılır, numune oda sıcaklığına soğutulur ve d_{33} ölçümü alınır (Dani vd. 2022). Çizelge 2.4'te, literatürde yer alan bazı çalışmalardaki kutuplama şartları ve elde edilen d_{33} ölçüm sonuçları verilmiştir.

2.5 FE Malzemelerde Depolarizasyon ve Yaşlanma

2.5.1 Depolarizasyon Davranışı ve Sıcaklık

FE malzemelerin kullanımını kısıtlayan kritik parametrelerde birisi de depolarizasyon sıcaklığı (T_d) olarak adlandırılan, FE özelliğın ciddi şekilde düştüğü veya tamamen kaybolduğu sıcaklıktır. Birçok uygulamada yüksek çalışma sıcaklığı gerekirken, T_d değeri literatürde BNBT6 için 100°C civarı, 0,8BNT-0,2BKT (BNKT20) için ise yaklaşık

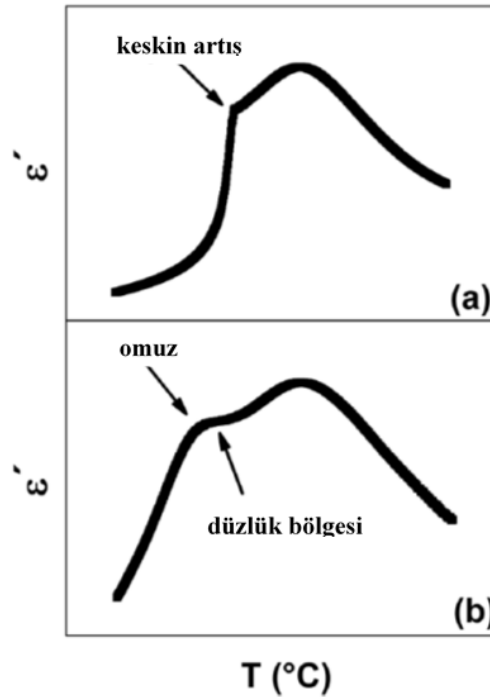
Çizelge 2.4 Literatürde yer alan bazı çalışmalarda uygulanmış kutuplama şartları ve elde edilen d_{33} değerleri (Dani vd. 2022).

Bileşim	Kutuplama Şartları			d_{33} (pC/N)
	E (kV/cm)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	
PZT	20	25-175	5	413
BaTiO ₃	30	80	30	193
BaTiO ₃	10	120	-	191
BCTS	40	OS	20	440
BNBT6	50	OS	-	~86
BNKBT-5	35	OS	5	168
BNT-BKT	35	90	15	207

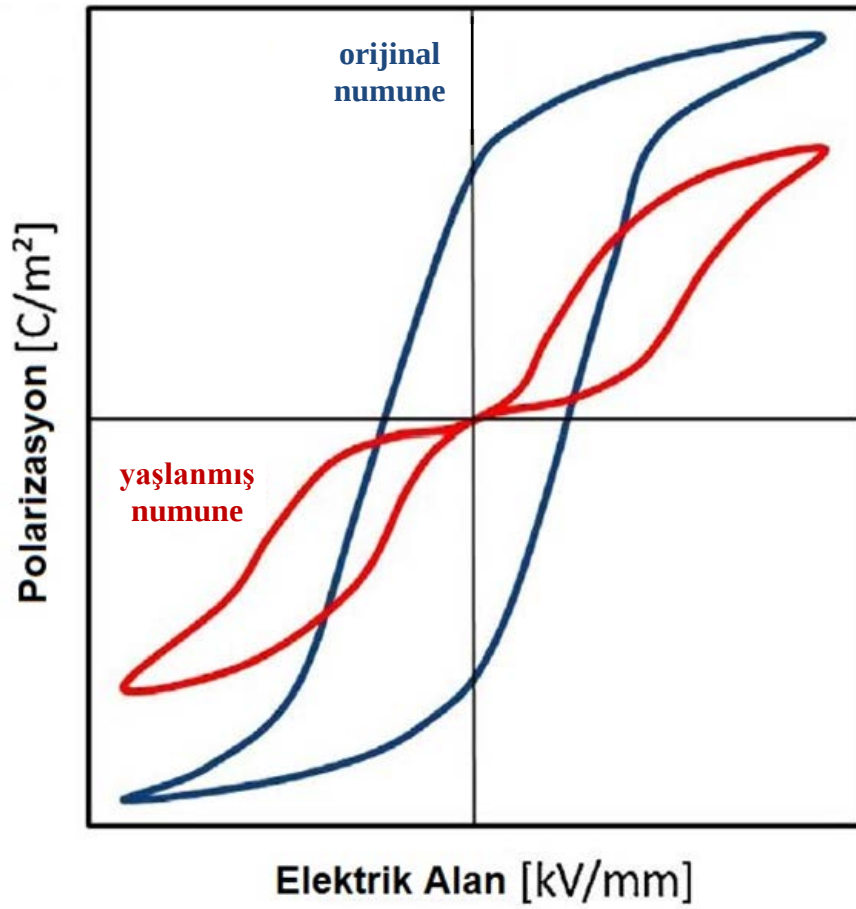
150°C olarak ölçüldüğü görülmektedir. Bu sıcaklık değeri, genellikle sıcaklığa bağlı dielektrik spektrometre ölçümleriyle tespit edilirken, farklı yaklaşımlar kullanılabilir. Şekil 2.17’de gösterildiği gibi ϵ değerinde keskin bir artış olması durumunda T_d açık şekilde belirlenebilmektedir. Ancak bu değişim geniş bir omuz olarak görülürse T_d , omuz bölgesinin maksimum noktası veya düzlük (plato) kısmı olarak kabul edilebilmektedir. Benzer şekilde, sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ ölçümü sırasında elde edilen ilk pikin T_d ’ye işaret ettiği de literatürde kabul görmüş yaklaşımlardandır (Anton vd. 2011).

2.5.2 Elektriksel Yaşlanma ve Etkileyen Faktörler

PE/FE malzemelerde yaşlanma; denge durumundaki (sabit sıcaklık ve dış etki olmayan) şartlar altında zamana bağlı değişiklikleri ifade eder. Genellikle histeresiz eğrisinde bir deformasyonla (Şekil 2.18) kendini gösteren yaşlanma olayı sonucu dielektrik geçirgenlik (memory aging), polarizasyon ve gerinim değerleri de düşer. Yaşlanma prosesi büyük ölçüde kompozisyona bağlıdır. Örneğin donör katkılı malzemelerin yaşlanma davranışı, akseptör katkılılarından daha zayıftır (Sapper vd. 2014, Genenko vd. 2015).

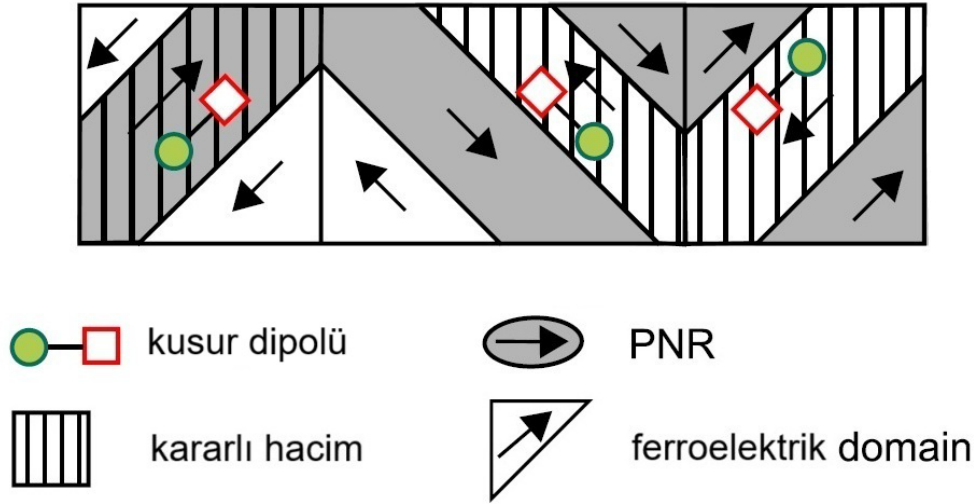


Şekil 2.17 Sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlikte görülebilen (a) keskin artış ve (b) omuz ve düzlük bölgesinin gösterimi (Anton vd. 2011).

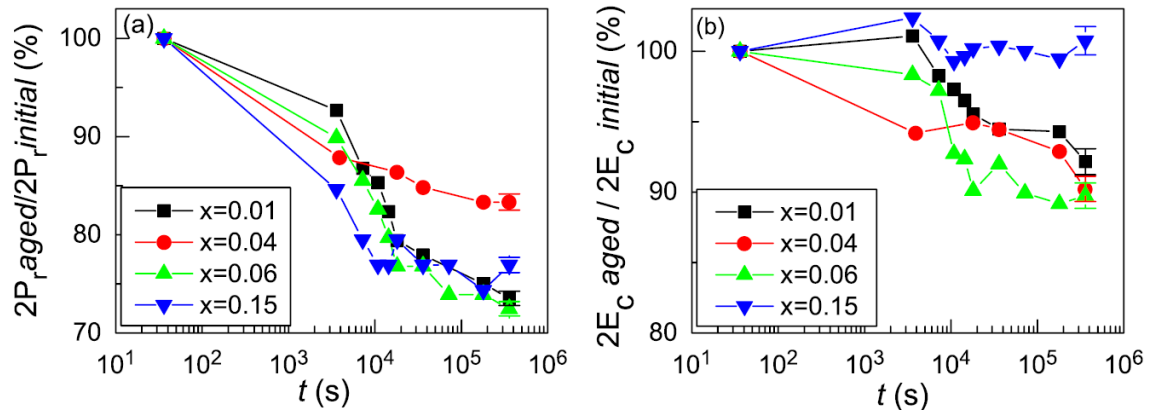


Şekil 2.18 Bir FE malzemeye ait işlem görmemiş ve yaşlanmış durumdaki P-E histeresiz döngüleri (Genenko vd. 2015).

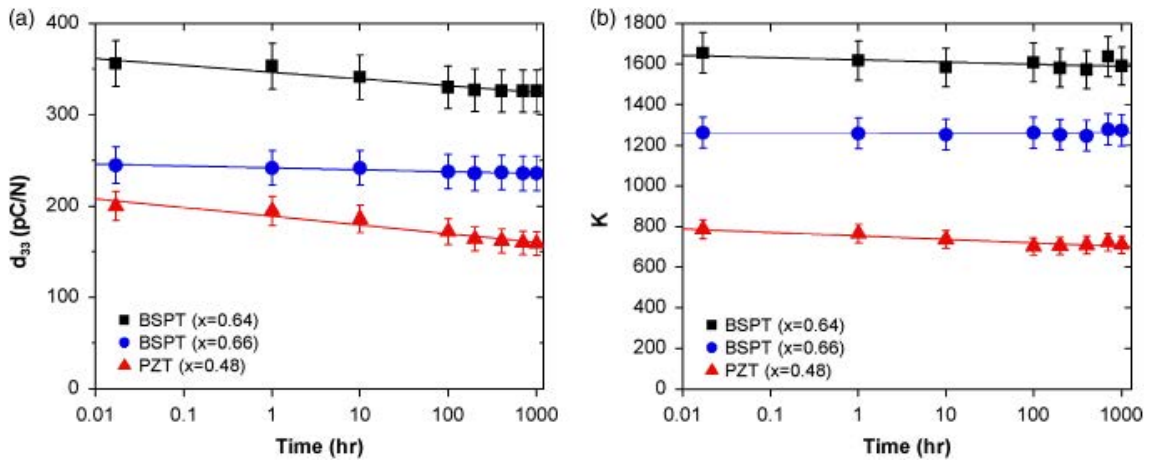
FE malzemelerdeki yaşlanma sürecine etki eden mekanizmalar arasında uzay yükü oluşumu ve iyonik hataların kayması depolarize olan alanın enerjisini minimize ederken, bir diğer mekanizma olan domain içerisindeki kusur dipollerinin (defect dipoles) yeniden yönlenmesi ise dipollerin elektrostatik enerjisini düşürür (Şekil 2.19). Bu mekanizmalar FE domain yapısının kararlılığını arttırarak daha az domain duvarı hareketliliği görülmesine ve bu yüzden de daha düşük dielektrik sabiti ve PE özelliklerin baskılanmasına yol açar. Akseptör katkılı FE malzemeler daha yüksek konsantrasyonda oksijen boşluğu, dolayısıyla çok sayıda kusur dipolü içerdiğinden ve domain duvarı hareketliliğinin azalmasından kaynaklı olarak, donör katkılı malzemelere göre daha iyi yaşlanma davranışı sergiler (Gotmare vd. 2010, Sapper vd. 2014). Şekil 2.20 ve 2.21’de sırasıyla P_r ve E_c , d_{33} ve dielektrik sabitinin, zamana bağlı değişimine kompozisyonun etkisini gösteren grafikler verilmiştir.



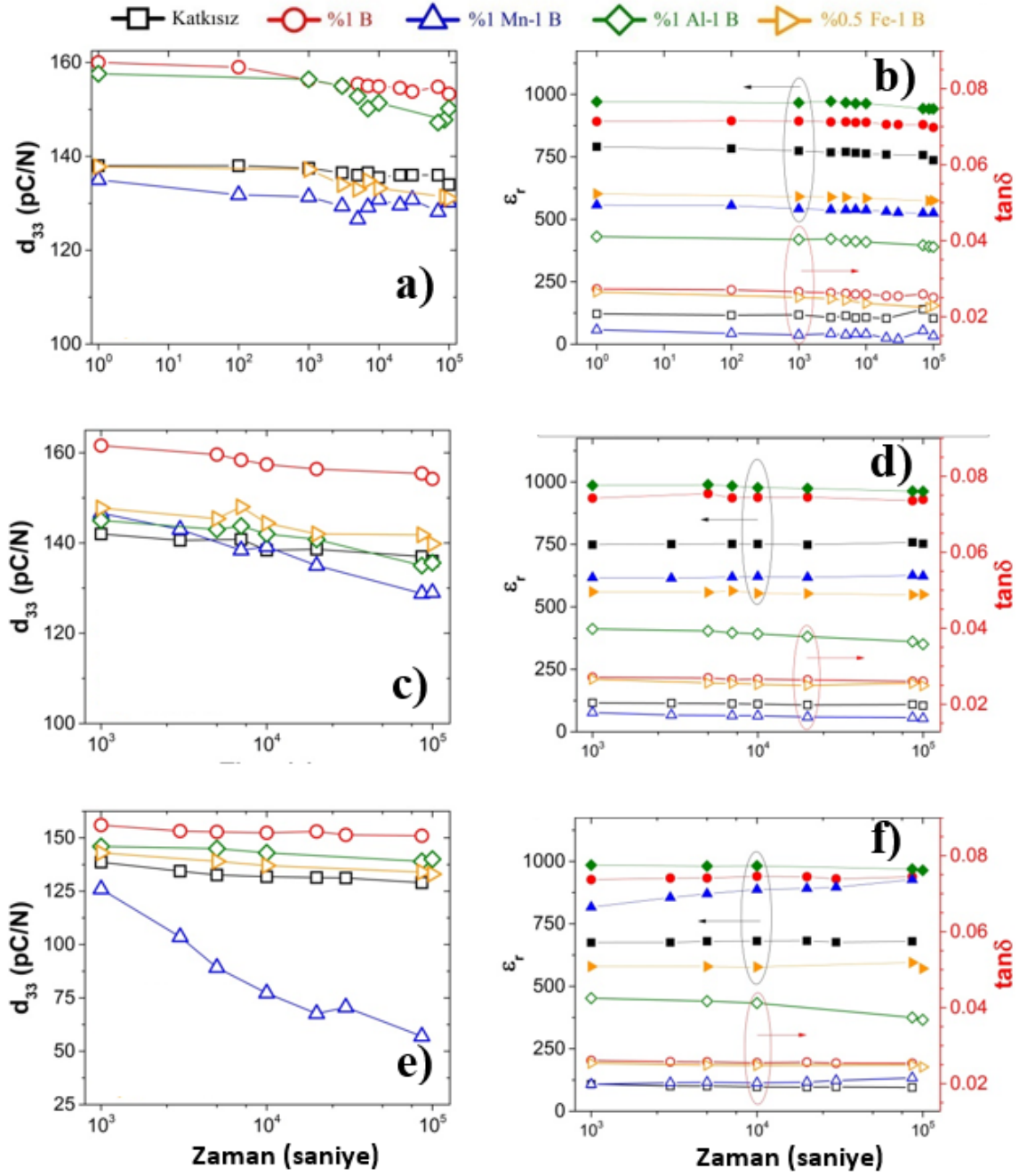
Şekil 2.19 Akseptör katkılı FE malzemelerde kusur dipolü ve kararlı domain yapısı (Sapper vd. 2014).



Şekil 2.20 Yüksek sıcaklıkta yaşlanmış %1 mol Fe katkılı BNT-100xBT seramiklerin a) P_r ve b) E_c değerlerinin zamana bağlı değişimi (Sapper vd. 2014).



Şekil 2.21 $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ seramiklerin a) d_{33} ve b) dielektrik sabitindeki zamana bağlı değişimleri (Gotmare vd. 2010).

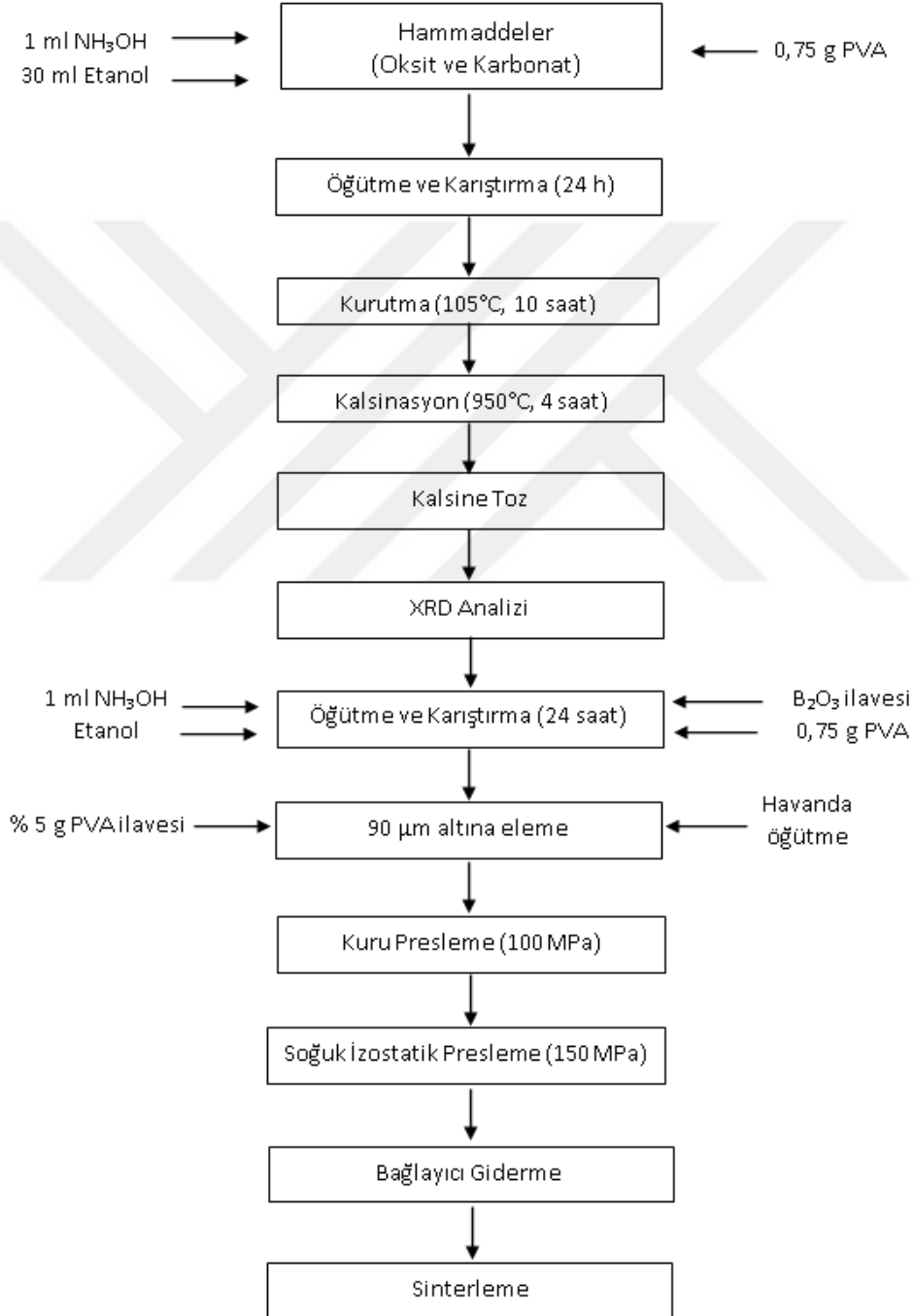


Şekil 2.22 Katkısız ve katkılı BNBT6 seramiklerin farklı sıcaklıklardaki yaşlanma ölçümleri. a), c), e) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta d_{33} ; b), d), f) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta ϵ_r ve $\tan\delta$ (Abbak 2017).

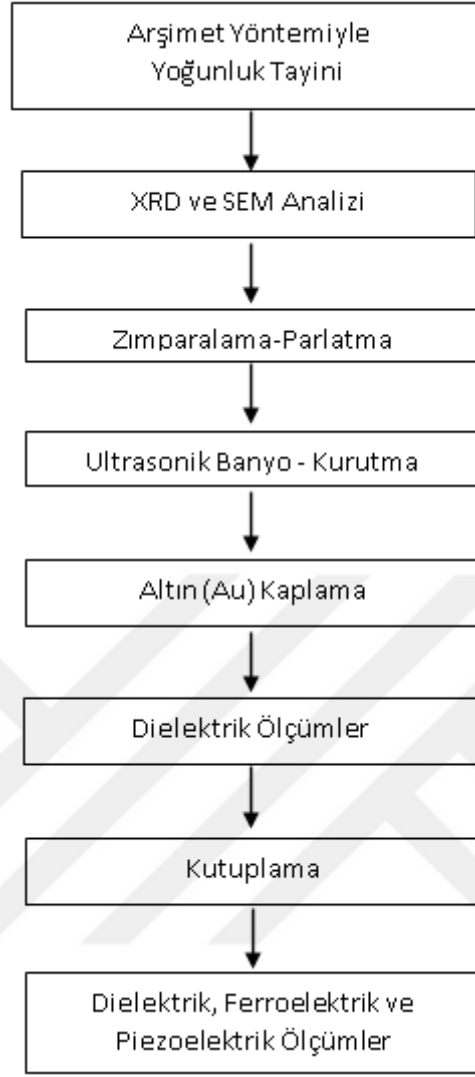
Şekil 2.22’de ise BNBT6 seramiklere yapılan farklı akseptör katkıların zamana ve sıcaklığa bağlı özelliklerdeki değişimine etkisinin görüldüğü sonuçlar grafik halinde görülmektedir. Sonuçlar, B^{+3} ilavesinin yaşlanma davranışının oda sıcaklığı ve üzerinde kararlı kalmasını sağladığını, kompozisyona bağlı olarak ciddi değişimler olduğunu göstermektedir (Abbak 2017).

3. MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, üzerinde çalışılan katkısız ve katkılı kompozisyonların üretimi ve kullanılan yapısal ve elektriksel karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır. Bu üretim ve karakterizasyon adımları sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2'deki akış şemasında verilmiştir.



Şekil 3.1 100 g BNT-BKT-BT toz ve numune üretim akış şeması.



Şekil 3.2 Üretilen numunelerin karakterizasyon akış şeması.

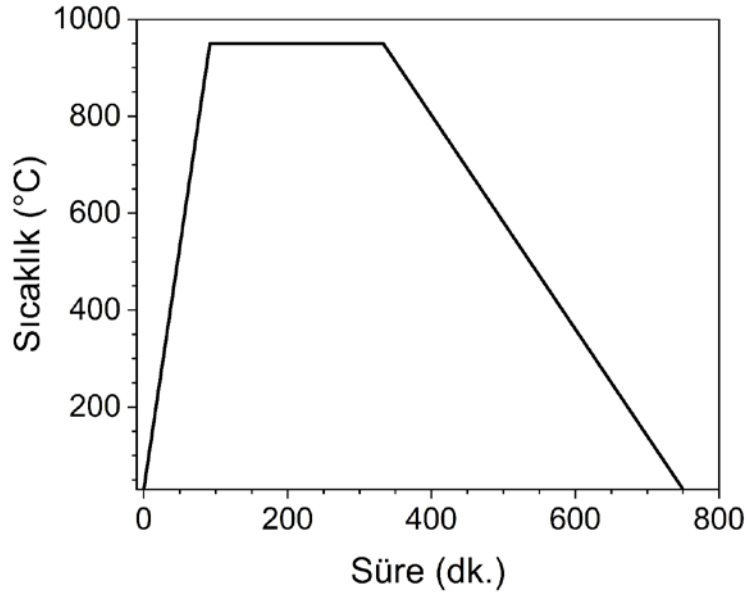
3.1 Toz Üretimi

Bu tez çalışması kapsamında incelenen tüm kompozisyonlara ait tozların üretimi katı hal sentezi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede, öncelikle yüksek saflıktaki oksit ve karbonat başlangıç tozlarının ilk olarak ateş zayıatları (kızdırma kayıpları) belirlenmiştir. Belirlenen ateş zayıatları da göz önünde bulundurularak her bir kompozisyondan stokiometriye uygun 100 g toz üretilebilmesi için gerekli hammadde miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.1’de, toz üretiminde kullanılan hammaddelerin bileşimi, saflığı ve markaları verilmiştir. Çalışma kapsamında üretilen farklı kompozisyondaki tozlara ilişkin reçeteler de Çizelge 3.2-3.19’da sunulmuştur.

Çizelge 3.1 BNT-BKT-BT tozlarının üretiminde kullanılan hammaddelerin bileşimi, saflık oranı ve marka bilgileri.

Hammadde Bileşimi	Saflık (%)	Marka
Al ₂ O ₃	99,99	Sigma-Aldrich
B ₂ O ₃	99,98	Alfa Aesar
BaCO ₃	99	Sigma-Aldrich
Bi ₂ O ₃	99,9	Sigma-Aldrich
K ₂ CO ₃	99+	Sigma-Aldrich
La ₂ O ₃	99,99	Sigma-Aldrich
Mn ₂ O ₃	99	Sigma-Aldrich
Na ₂ CO ₃	99,9	Merck
Nb ₂ O ₅	99,9	Sigma-Aldrich
TiO ₂	99,8	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.1’de verilen başlangıç tozları, 0,94Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNBT6), 0,80 Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,20Bi_{0,5}K_{0,5}TiO₃ (BNKT20) ve 0,854Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,12Bi_{0,5}K_{0,5}TiO₃-0,026BaTiO₃ (BNKBT12) kompozisyonları ve %1 mol oranında ilave edilen katkıların (Al⁺³, La⁺³, Mn⁺³ ve Nb⁺⁵) sağlandığı Al₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃ ve Nb₂O₅ tozları stokiometrik olarak tartılmıştır. Tartılan hammaddeler etanol ortamında ve zirkonya bilyeler kullanılarak 24 saat boyunca 300 devir/dakika ile yatay bilyeli değirmende karıştırma-öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bilyelerden süzülerek bor cama alınan karışım 105°C’de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. İstenen faz yapılarının oluşturulması amacıyla kapaklı alümina kroze içerisinde 950°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışılan kompozisyonlarda bulunan özellikle alkalilerin olası uçuculuğu ve stokiometrinin korunması bakımından kapalı-kroze kullanımı önemlidir. Şekil 3.3’te kalsinasyon işlemine ait fırın rejim grafiği verilmiştir. Kapaklı alümina kroze içerisinde 950°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işleminin ardından oluşan fazların tespiti için X-ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılmış, ikincil fazların tespit edildiği durumlarda, tek fazlı yapı elde edebilmek amacıyla sıcaklık ve süre arttırılarak bu tozlar tekrar kalsine edilmiştir. Bu aşamaya kadar bor ilavesiz olarak üretilen tozlara, B₂O₃ bileşiğinin uçuculuğu nedeniyle stokiometriyi korumak amaçlı kalsinasyon işleminin ardından B⁺³ ilave edilerek devam edilmiştir (Ozgul ve Kucuk 2016). B₂O₃ ilavesinin ardından yatay bilyeli değirmende ikinci kez 24 saatlik karıştırma-öğütme sonrası kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Başarılı bir öğütme hem daha ince tozların elde edilebilmesi hem de homojenizasyon bakımından oldukça kritik bir öneme sahiptir.



Şekil 3.3 Çalışma boyunca uygulanan kalsinasyon işleminin fırın rejimi.

Çizelge 3.2 BNBT6 seramiğinin reçetesi.

Ham madde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,47	0,235	465,95	109,4983	48,4276	1,0002	48,4353
Na ₂ CO ₃	0,47	0,235	105,99	24,9076	11,0158	1,0310	11,3572
TiO ₂	1	1	79,86	79,86	35,3195	1,0009	35,3515
BaCO ₃	0,06	0,06	197,35	11,841	5,2369	1,1075	5,7996
Toplam				226,1069	100,00		100,9436

Çizelge 3.3 BNBT6-1B seramiğinin reçetesi.

Ham madde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,465	0,2325	465,95	108,3334	48,3545	1,0002	48,3621
Na ₂ CO ₃	0,465	0,2325	105,99	24,6426	10,9992	1,0310	11,3401
TiO ₂	1	1	79,86	79,86	35,6454	1,0009	35,6776
BaCO ₃	0,055	0,055	197,35	108542	4,8447	1,1075	5,3654
B ₂ O ₃	0,01	0,005	69,92	0,3496	0,1560	1,0000	0,1560
Toplam				224,0399	100,00		100,9013

Çizelge 3.4 BNBT6-1B-1Al seramiğinin reçetesi.

Ham madde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,47	0,2350	465,9588	109,5003	48,7572	1,0002	48,7649
Na ₂ CO ₃	0,44	0,2200	105,9883	23,3174	10,3826	1,0310	10,7043
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,0668	35,2061	1,0009	35,2379
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2721	1,1075	5,8386
Al ₂ O ₃	0,01	0,0050	101,9601	0,5098	0,2270	1,0000	0,2270
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1550	1,0000	0,1550
Toplam				224,5827	100,0000		100,9277

Çizelge 3.5 BNBT6-1B-1La seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4650	0,2325	465,9588	108,3354	47,9083	1,0002	47,9159
Na ₂ CO ₃	0,4250	0,2125	105,9883	22,5225	10,6630	1,0310	10,9935
TiO ₂	1,0000	1,0000	79,8655	79,8655	35,3183	1,0009	35,3502
BaCO ₃	0,0600	0,0600	197,3366	11,8402	5,2360	1,1075	5,7986
La ₂ O ₃	0,0100	0,0050	325,8091	1,6290	0,7204	1,0183	0,7336
B ₂ O ₃	0,0100	0,0050	69,6216	0,3481	0,1539	1,0000	0,1539
Toplam				224,5408	100,00		100,9457

Çizelge 3.6 BNBT6-1B-1Mn seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,47	0,2350	465,9588	109,5003	48,6965	1,0002	48,7042
Na ₂ CO ₃	0,44	0,2200	105,9883	23,3174	10,3696	1,0310	10,6910
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8659	79,0672	35,1625	1,0009	35,1942
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2655	1,1075	5,8313
Mn ₂ O ₃	0,01	0,0050	157,8742	0,7894	0,3510	1,0051	0,3528
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1548	1,0000	0,1548
Toplam				224,8627	100,0000		100,9284

Çizelge 3.7 BNBT6-1B-1Nb seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,47	0,2350	465,9588	109,5003	48,6944	1,0002	48,7021
Na ₂ CO ₃	0,43	0,2150	105,9883	22,7875	10,1335	1,0310	10,4476
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8659	79,0672	35,1609	1,0009	35,1927
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2653	1,1075	5,8311
Nb ₂ O ₅	0,01	0,0050	265,809	1,3290	0,5910	1,0000	0,5910
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1548	1,0000	0,1548
Toplam				224,8724	100,0000		100,9192

Çizelge 3.8 BNBT6-1B-1Al-1Nb seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,47	0,2350	465,9588	109,5003	48,6424	1,0002	48,6500
Na ₂ CO ₃	0,44	0,2200	105,9883	23,3174	10,3581	1,0310	10,6791
TiO ₂	0,98	0,9800	79,8655	78,2682	34,7684	1,0009	34,7998
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2597	1,1075	5,8248
Nb ₂ O ₅	0,01	0,0050	265,8090	1,3290	0,5904	1,0000	0,5904
Al ₂ O ₃	0,01	0,0050	101,9601	0,5098	0,2265	1,0000	0,2265
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1546	1,0000	0,1546
Toplam				225,1131	100,0000		100,9252

Çizelge 3.9 BNBT6-1B-1La-1Nb seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,465	0,2325	465,9588	108,3354	48,2475	0,0002	48,2551
Na ₂ CO ₃	0,415	0,2075	105,9883	21,9926	9,7944	0,0301	10,0980
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,0668	35,2126	0,0009	35,2444
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2731	0,0970	5,8397
Nb ₂ O ₅	0,01	0,0050	265,8090	1,3290	0,5919	0,0000	0,5919
La ₂ O ₃	0,01	0,0050	325,8091	1,6290	0,7255	0,0180	0,7388
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1550	0,0000	0,1550
Toplam				224,5412	100,0000		100,9228

Çizelge 3.10 BNKT20 seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,50	0,2500	465,9588	116,4897	51,8970	1,0002	51,9052
Na ₂ CO ₃	0,40	0,2000	105,9883	21,1977	9,4437	1,0310	9,7364
K ₂ CO ₃	0,10	0,0500	138,2055	6,9103	3,0786	1,0426	3,2098
TiO ₂	1,00	1,0000	79,8655	79,8655	35,5807	1,0009	35,6128
Toplam			224,4631	100,0000			100,4642

Çizelge 3.11 BNKT20-1B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,50	0,2500	465,9588	116,4897	52,1857	1,0002	52,1940
Na ₂ CO ₃	0,37	0,1850	105,9883	19,6078	8,7840	1,0310	9,0562
K ₂ CO ₃	0,10	0,0500	138,2055	6,9103	3,0957	1,0426	3,2276
TiO ₂	1,00	1,0000	79,8655	79,8655	35,7786	1,0009	35,8109
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1559	1,0000	0,1559
Toplam				223,2214	100,0000		100,4447

Çizelge 3.12 BNKT20-1Al-1B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,50	0,2500	465,9588	116,4897	52,2533	1,0002	52,2615
Na ₂ CO ₃	0,37	0,1850	105,9883	19,6078	8,7954	1,0310	9,0680
K ₂ CO ₃	0,10	0,0500	138,2055	6,9103	3,0997	1,0426	3,2318
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,0668	35,4667	1,0009	35,4987
Al ₂ O ₃	0,01	0,0050	102,0000	0,5100	0,2288	1,0000	0,2288
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1561	1,0000	0,1561
Toplam				222,9328	100,0000		100,4449

Çizelge 3.13 BNKT20-1Mn-1B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,50	0,2500	465,9588	116,4897	52,1879	1,0002	52,1961
Na ₂ CO ₃	0,37	0,1850	105,9883	19,6078	8,7844	1,0310	9,0566
K ₂ CO ₃	0,10	0,0500	138,2055	6,9103	3,0958	1,0426	3,2278
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,0668	35,4223	1,0009	35,4543
Mn ₂ O ₃	0,01	0,0050	157,8742	0,7894	0,3536	1,0051	0,3554
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1560	1,0000	0,1560
Toplam				223,2121	100,0000		100,4462

Çizelge 3.14 BNKT20-1Nb-1B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,5	0,2500	465,9588	116,4897	52,1856	1,0002	52,1939
Na ₂ CO ₃	0,36	0,1800	105,9883	19,0779	8,5466	1,0310	8,8115
K ₂ CO ₃	0,10	0,0500	138,2055	6,9103	3,0957	1,0426	3,2276
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,0668	35,4207	1,0009	35,4527
Nb ₂ O ₅	0,01	0,0050	265,8090	1,3290	0,5954	1,0000	0,5954
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1559	1,0000	0,1559
Toplam				223,2219	100,0000		100,4370

Çizelge 3.15 BNKBT12 seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,487	0,2435	465,9588	113,4610	50,3751	1,0002	50,3831
Na ₂ CO ₃	0,427	0,2135	105,9883	22,6285	10,0467	1,0310	10,3581
K ₂ CO ₃	0,060	0,0300	138,2055	4,1462	1,8408	1,0426	1,9193
BaCO ₃	0,026	0,0260	197,3366	5,1308	2,2780	1,1075	2,5228
TiO ₂	1,000	1,0000	79,8659	79,8659	35,4593	1,0009	35,4914
Toplam				225,2323	100,0000		100,6745

Çizelge 3.16 BNKBT12-1B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,487	0,2435	465,9588	113,4610	50,6544	1,0002	50,6624
Na ₂ CO ₃	0,397	0,1985	105,9883	21,0387	9,3927	1,0310	9,6837
K ₂ CO ₃	0,060	0,0300	138,2055	4,1462	1,8510	1,0426	1,9299
BaCO ₃	0,026	0,0260	197,3366	5,1308	2,2906	1,1075	2,5367
TiO ₂	1,000	1,0000	79,8659	79,8659	35,6559	1,0009	35,6881
B ₂ O ₃	0,010	0,0050	69,6216	0,3481	0,1554	1,0000	0,1554
Toplam				223,9906	100,0000		100,6563

Çizelge 3.17 BNKBT12-1B-1Al seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4870	0,2435	465,9588	113,4610	50,7198	1,0002	50,7278
Na ₂ CO ₃	0,3970	0,1985	105,9883	21,0387	9,4048	1,0310	9,6962
K ₂ CO ₃	0,0600	0,0300	138,2055	4,1462	1,8534	1,0426	1,9324
BaCO ₃	0,0260	0,0260	197,3366	5,1308	2,2936	1,1075	2,5400
TiO ₂	0,9900	0,9900	79,8655	79,0668	35,3448	1,0009	35,3767
Al ₂ O ₃	0,0100	0,0050	102,0000	0,5100	0,2280	1,0000	0,2280
B ₂ O ₃	0,0100	0,0050	69,6216	0,3481	0,1556	1,0000	0,1556
Toplam				223,7015	100,0000		100,6568

Çizelge 3.18 BNKBT12-1B-1Mn seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,487	0,2435	465,9588	113,4610	50,6565	1,0002	50,6645
Na ₂ CO ₃	0,397	0,1985	105,9883	21,0387	9,3931	1,0310	9,6841
K ₂ CO ₃	0,060	0,0300	138,2055	4,1462	1,8511	1,0426	1,9300
BaCO ₃	0,026	0,0260	197,3366	5,1308	2,2907	1,1075	2,5368
TiO ₂	0,990	0,9900	79,8659	79,0672	35,3008	1,0009	35,3327
Mn ₂ O ₃	0,010	0,0050	157,8742	0,7894	0,3524	1,0051	0,3542
B ₂ O ₃	0,010	0,0050	69,6216	0,3481	0,1554	1,0000	0,1554
Toplam				223,9813	100,0000		100,6578

Çizelge 3.19 BNKBT12-1B-1Nb seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,487	0,2435	465,9588	113,4610	50,6542	1,0002	50,6623
Na ₂ CO ₃	0,387	0,1935	105,9883	20,5087	9,1561	1,0310	9,4398
K ₂ CO ₃	0,060	0,0300	138,2055	4,1462	1,8510	1,0426	1,9299
BaCO ₃	0,026	0,0260	197,3366	5,1308	2,2906	1,1075	2,5367
TiO ₂	0,990	0,9900	79,8659	79,0672	35,2993	1,0009	35,3312
Nb ₂ O ₅	0,010	0,0050	265,809	1,3290	0,5933	1,0000	0,5934
B ₂ O ₃	0,010	0,0050	69,6216	0,3481	0,1554	1,0000	0,1554
Toplam				223,9910	100,0000		100,6486

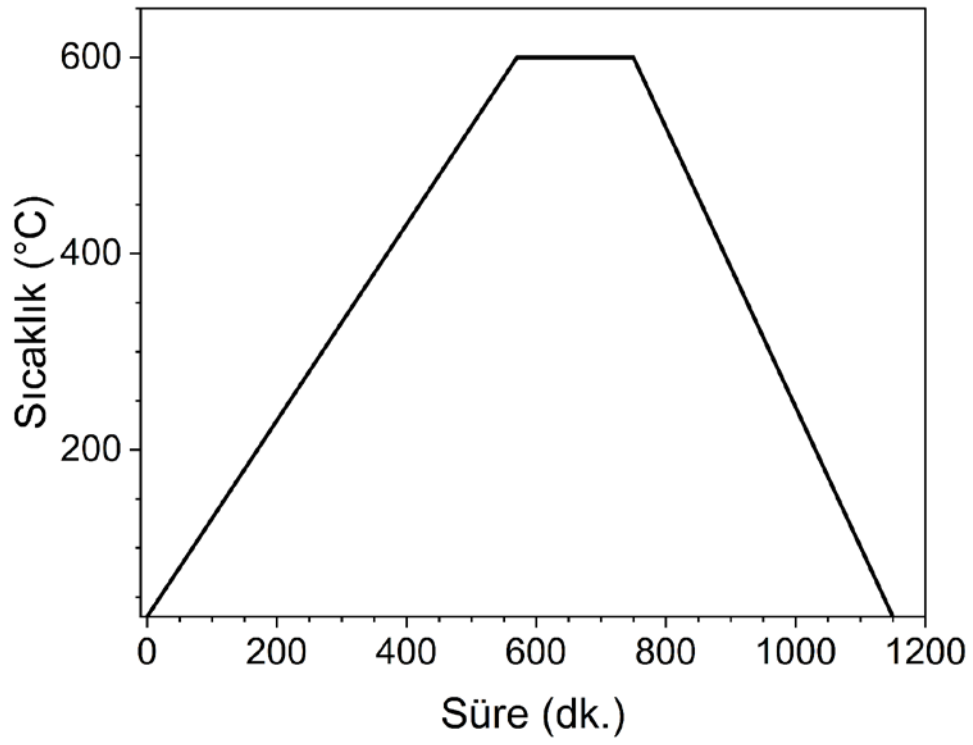
3.2 Tozların Şekillendirilmesi ve Numune Hazırlama

Şekillendirme aşamasından önce bağlayıcı olarak %5 oranında polivinil alkol (PVA) ilave edilmiştir. Suda çözülmüş olarak ilave edilen PVA ile toz porselen havanda karıştırılarak öğütülmüş, 90 µm altına elenmiştir. Bağlayıcı ilaveli öğütülmüş tozlar kullanılarak önce tek eksenli, ardından soğuk izostatik presleme (CIP) (Resim 3.1) işlemleriyle sırasıyla 100 ve 150 MPa basınçla şekillendirilen numuneler bağlayıcı giderme (600°C-3 saat) işleminden sonra 1150°C sıcaklıkta 12 saat sinterlenmiştir (Ozgul ve Kucuk 2016, Yalçın 2017). Bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemlerine ait ısıl işlem fırın-rejimi grafikleri de Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin, yapısal karakterizasyonları yapıldıktan sonra, paralel iki yüzeyi seramografik (zımparalama-parlatma) işlemlerden geçirilmiştir. Üretilen seramik numunelerin kalınlıklarının yüzeyin

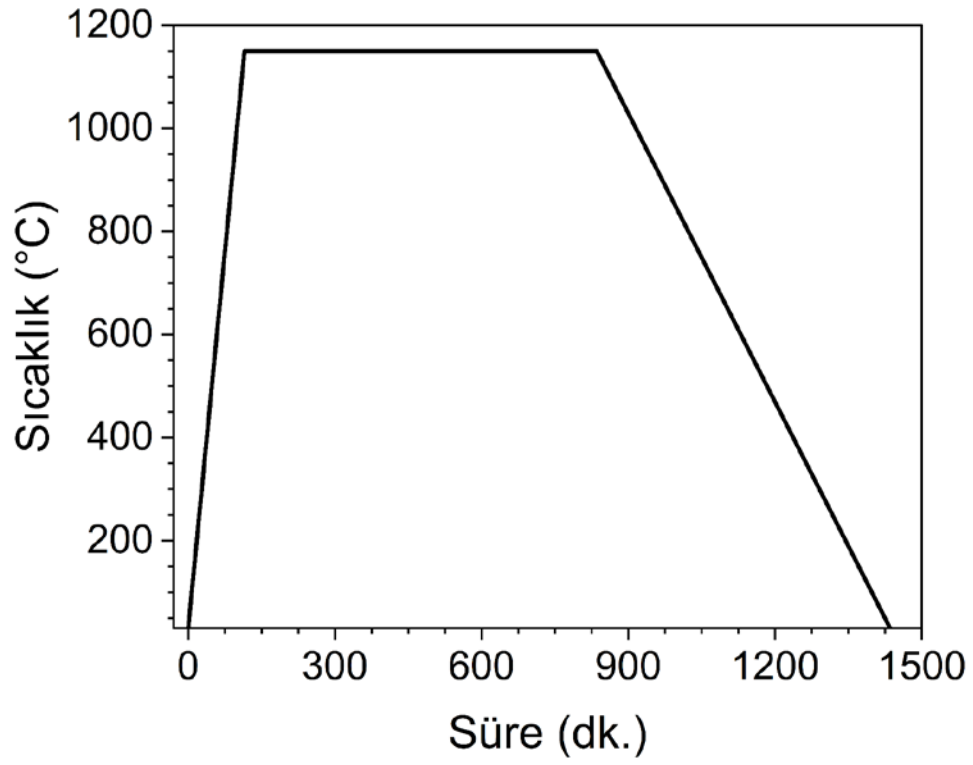
her bir noktasında aynı olması çok yüksek voltajlarda elektriğe maruz bırakıldıklarında oluşacak elektriksel alan dağılımının homojen olması bakımından kritiktir. Yine numunelerin yüzey düzgünlüğü ve temizliği de yüzeye uygulanacak elektrot metallerin sorunsuz kaplanması için önem taşımaktadır. Metal elektrot kaplama ile seramik yüzey arasında boşluk ve kirlilik kalmamasına özen gösterilmiş ve bu amaçla parlatılan numuneler ultrasonik temizleyicide etil alkol ve aseton ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin yüzeylerinde kalabilecek potansiyel organiklerin uzaklaştırılması için de 350°C sıcaklıkta 4 saat bekletilerek tavlama ısıl işlemi yapılmıştır. Elektrotlama işlemi öncesinde, numune kenarlarının kaplanmasını engellemek amacıyla yanal yüzeyler izole bant ile sarılmıştır. Daha sonra numuneler, sputtering tekniği kullanılarak altın (Au) ile elektrotlanmıştır. Kaplama işleminin ardından paralel-plaka kapasitör formundaki numunelerin kalınlığını belirleyen kenarları boyunca yapıştırılmış olan geçici bantlar çıkarılarak sadece geniş alt ve üst yüzeylerin elektrotlanması sağlanmıştır. Kenarların kaplama sürecinden sonra hiçbir metal kalıntısı içermediği özenle kontrol edilmiştir. Aksi taktirde kenarlardan istenmeyen elektrik kaçağı (ark) sorunları olması kaçınılmazdır.



Resim 3.1 AKÜ TUAM bünyesinde bulunan Numune şekillendirmede kullanılan CIP cihazı.



Şekil 3.4 Bağlayıcı giderme (600°C – 3 sa.) fırın rejimi.



Şekil 3.5 Sinterleme (1150°C – 12 sa.) fırın rejimi.

3.3 Yapısal Karakterizasyonlar

Çalışma kapsamında üretilen malzemelerin yapı-özellik ilişkisini belirlemek amacıyla yoğunluk ölçümü, kristal yapı ve mikroyapı karakterizasyonları yapılmıştır.

3.3.1 Arşimet Yöntemi ile Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme işleminin ve kompozisyonun etkisini görmek amacıyla Arşimet yöntemi (ASTM C373) kullanılarak bulk yoğunluk (ρ_b) ve su emme ölçümleri ile teorik yoğunluk (ρ_{th}) kullanılarak bağıl yoğunluk (ρ_r) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak etüvde kurutulan numunelerin kuru ağırlığı (D) alınmıştır. Daha sonra 5 saat beher içinde saf su ile kaynatılan numuneler 24 saat suyla beraber oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Numunelerin yaş ağırlığı (W) ve su içinde askıdaki ağırlığı (S) ölçülmüştür. Aşağıdaki formüllere göre de numunelerin bazı fiziksel özellik değerleri elde edilmiştir.

Teorik yoğunluk değerleri (Trelcat vd. 2012) ile ölçülen bulk yoğunluklar oranlanarak bağıl yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

3.3.2 X-ışınları Kırınımı (XRD) ile Minerolojik (Faz) Analizi

Kalsine tozlara ve sinterlenmiş numunelere XRD analizi yapılarak faz oluşumları ve yapılan katkıların kristal yapıya etkileri incelenmiştir. Analizler, Cu-K α radyasyonu kullanılan BRUKER-D8 ADVANCE XRD cihazında (Resim 3.2), 40 kV voltaj, 30 mA akım şartlarında ve $2\theta=20-70^\circ$ aralığında, $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

$$\rho_b = \frac{D}{W-S} \quad (3.1)$$

$$\rho_r = \frac{D}{D-S} \quad (3.2)$$

$$\% Su Emme = \frac{W-D}{D} \times 100 \quad (3.3)$$



Resim 3.2 Minerolojik analizlerde kullanılan Bruker D8 Advance XRD cihazı.



Resim 3.3 Mikroyapı incelemesinde kullanılan LEO 1430VP SEM cihazı.

3.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi

Kompozisyonun ve yapılan katkıların mikroyapı üzerindeki etkilerinin ortaya konulması amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı görüntülemeleri yapılmıştır. Numunelerin kırık yüzeylerinden yapılan inceleme, öncesinde görüntü alınacak yüzeyleri altın (Au) kaplanmış ve LEO 1430VP marka-model SEM cihazında (Resim 3.3), 20 kV hızlandırma voltajı (EHT) kullanılarak ikincil elektron (SE) modunda gerçekleştirilmiştir.

3.4 Elektriksel Karakterizasyon

Yapısal karakterizasyonları tamamlanan kompozisyonlara sahip numunelere, elektriksel ölçümler uygulanmıştır. Elektriksel ölçümlere uygunluğu Bölüm 2.3'te açıklandığı gibi sağlandıktan ve boyutları kumpas ve mikrometre yardımıyla hassas bir şekilde ölçüldükten sonra elektrotlanmış numunelerde kapasitans (C), dielektrik kayıp ($\tan\delta$), piezoelektrik katsayısı (d_{33}), maksimum polarizasyon ($P_{maks.}$), kalıntı polarizasyon (P_r), koersif (zorlayıcı) elektrik alan (E_c) değerleri aşağıda detayları belirtilen cihaz ve yöntemlerle ölçülmüştür. Ölçülen C değeri kullanılarak denklem 3.4'e göre bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) hesaplanmıştır.

Denklem 3.4'te; d, numune yüzeyindeki elektrotlar arasındaki mesafeyi, ϵ_0 , boşluğun dielektrik geçirgenliğini ve A, elektrot alanını ifade etmektedir. C ve $\tan\delta$ değerleri kutuplama işleminden önce ve sonra olmak üzere iki kez ölçülmüştür. Başlangıçta oda sıcaklığında bir LCR-metre yardımıyla ölçülen C ve $\tan\delta$ değerleri üretilen elektroseramik numunelerin bir ön kontrolü işlevi de görmektedir. Burada dakikalar içinde elde edilecek ölçümler numunelerde C ve $\tan\delta$ değerlerinin beklenen normal aralıklarda olup olmadığına bakılarak bir problem varsa (örneğin çok düşük kapasitans (C) veya aşırı yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$)) tespit edilebilmektedir.

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.4)$$

3.4.1 Kutuplama (Poling) Parametrelerinin Optimizasyonu

Tez boyunca çalışılan kompozisyonların en uygun kutuplama koşullarının belirlenmesi için farklı parametreler değiştirilerek kutuplanmış, FE (d_{33}) ve dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$) ölçümleri alınmıştır. Süre (t), elektrik alanı (E) ve sıcaklık (T) parametrelerinin etkisini belirlemek amacıyla numuneler, önce 5, 10, 15 ve 20 dakika boyunca oda sıcaklığında 3 kV/mm elektrik alanı ile silikon yağı ortamında Trek 610E yüksek voltaj kaynağı kullanılarak kutuplanmıştır. Daha sonra, 3-5 kV/mm arasında değişen elektrik alanlarında optimum sürede; ardından ise optimum süre ve elektrik alanı koşullarında oda sıcaklığı, 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarda kutuplanarak ölçümler alınmıştır. Resim 3.4'te, çalışma boyunca kullanılan kutuplama düzeneği verilmiştir.

3.4.2 Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümler

Üretilen kompozisyonlara ait Curie sıcaklığı (T_C) değerlerinin ve yapılan katkıların etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı frekanslarda sıcaklıkla değişen dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ölçümleri, Novotherm marka HT-1200 model cihaz (Resim 3.5) kullanılarak alınmıştır. Analizler tüm kompozisyonlar için 10^3 Hz frekansta, 5°C/dk. ısıtma hızı ile 400°C'ye çıkılarak yapılmıştır.



Resim 3.4 Kutuplama işlemlerinde kullanılan silikon yağı banyosu ve TREK 610E yüksek voltaj kaynağı.

3.4.3 Sıcaklık ve Zamana Bağlı Depolarizasyon (Yaşlanma) Ölçümleri

Kompozisyonuna göre belirlenen optimum koşullarda kutuplandıktan sonra, tüm numuneler oda sıcaklığı (25°C), 60 ve 100°C sıcaklıklarda tutularak, d_{33} , kapasitans (C) ve $\tan\delta$ değerlerindeki zamana bağlı değişimler $1-10^5$ saniye arasında ölçülmüştür.



Resim 3.5 Novotherm HT-1200 dielektrik spektrometre cihazı.



(a)

(b)

Resim 3.6 Yaşlanma ölçümlerinin ve diğer elektriksel ölçümlerin alındığı a) YE2730A d_{33} -metre ve b) GW-INSTTEK LCR-816 LCR-metre cihazları.

3.4.4 Ferroelektrik Histeresiz (P-E) Ölçümleri

Üretilen kompozisyonların oda sıcaklığındaki ferroelektrik davranışlarını karakterize etmek amacıyla histeresiz (P-E) döngüsü ölçümleri alınmıştır. Ölçümler; silikon yağı ortamında, 1 Hz frekansta, 40 ve 50 kV/cm elektrik alan altında, Radiant marka Precision LC ve aixACCT marka TF Analyzer 1000 cihazlarında (Resim 3.7), Trek 610E yüksek voltaj kaynağı kullanılarak alınmıştır.



(a)



(b)

Resim 3.7 Ferroelektrik histeresiz ölçümlerinde kullanılan a) Radiant Precision LC ve b) aixACCT TF Analyzer 1000 cihazları.

4. BULGULAR

Tez çalışması kapsamında üretilen ikili ve üçlü sistem $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,06(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6), $0,80(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,20(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ (BNKT20) ve $0,854(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,12(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,026(\text{BaTiO}_3)$ (BNKBT12) seramiklere donör ve akseptör davranışlar gösteren Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} ilaveleri B^{+3} ile birlikte yapılmıştır. Aşağıda her bir ana kompozisyon sistemine yapılan katkılarla üretilmiş numunelerden elde edilen bulgular yapısal karakterizasyon (yoğunluk, XRD faz analizi, SEM ile mikroyapı) ve elektriksel karakterizasyon (kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik, PE ve FE özellikler) sırasıyla sunulmuştur.

4.1 BNBT6 Seramiklere Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında üretilen ikili katı çözelti sistemi $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,06(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6), hali hazırda en yaygın kullanılan ancak toksik kurşun içermesi nedeniyle kullanımına kısıtlamalar getirilen PZT (PbZrO_3 - PbTiO_3) ile oldukça benzer şekilde rombohedral ve tetragonal fazları birlikte gösteren morfortropik faz sınırında (MFS) perovskit kristal yapılı bir seramiktir. MFS kompozisyonuna sahip FE malzemelerin üstün özellikler gösterdiği bilinmektedir. Bu yönüyle seçilen BNBT6 seramiklere tek başına B^{+3} katkılanarak yapılan ilk çalışma araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilmiş ve özelliklere olumlu katkıları Ozgul ve Kucuk tarafından 2016 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışmada B^{+3} katkılanarak yeniden üretilen kompozisyonun daha önce rapor edilmeyen ölçümleri de yapılmıştır. Ayrıca oldukça küçük iyonik yarıçapı ile perovskit kristal yapıda ara yere yerleştiği ve donör işlevi ile uyumlu davranış sergilediği farklı araştırmacılar tarafından da belirtilen B^{+3} ile birlikte, donör ve/veya akseptör davranışlarıyla bilinen Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları Hume-Rothery katı çözelti oluşturma kuralları ışığında seçilerek ikili veya üçlü eşleştirilerek katkılama yapılmıştır. Aşağıda önce BNBT6 kompozisyonuna sahip numunelerden elde edilen bulgular paylaşılmıştır.

4.1.1 BNBT6 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde, katkısız ve farklı katkıları içeren BNBT6 seramiklerden alınan yoğunluk, XRD ile faz analizleri ve SEM ile mikroyapı incelemelerine ilişkin bulgulara sırasıyla yer verilmiştir.

4.1.1.1 BNBT6 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları

BNBT6 seramiklerin Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülen bulk yoğunluk (ρ_b), su emme oranı ve teorik yoğunluk (ρ_{th}) kullanılarak hesaplanan bağıl yoğunluk (ρ_r) değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; yapılan katkılarla bulk yoğunluk değerinde yaklaşık %2,5’e kadar artış görülürken, katkısız bileşimde %93 olan bağıl yoğunluğun yapılan katkılarla %96’ye kadar ulaştığı görülmektedir.

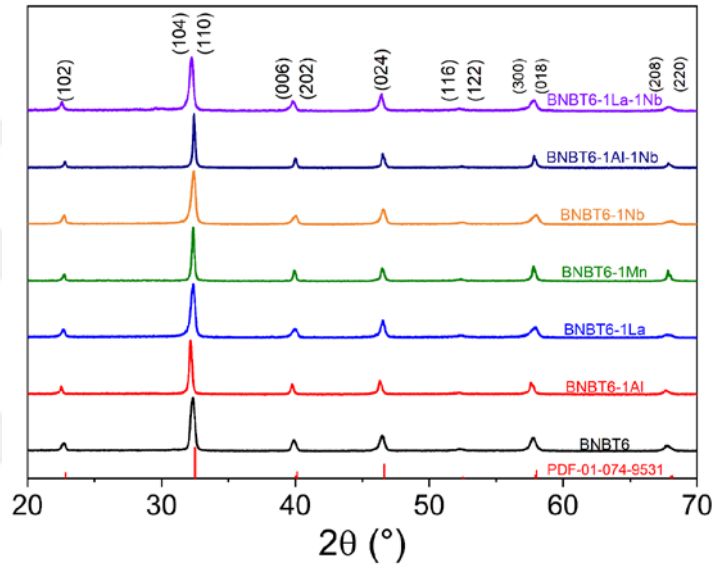
4.1.1.2 BNBT6 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları

Şekil 4.1’de verilen kalsine tozlardan alınmış XRD analizi sonuçlarına göre; tüm kompozisyonların perovskit kristal yapısına sahip ve PDF-01-074-9531 veri kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla birlikte tozlardan numune şekillendirme işlemine geçilerek çalışmaya devam edilmiştir.

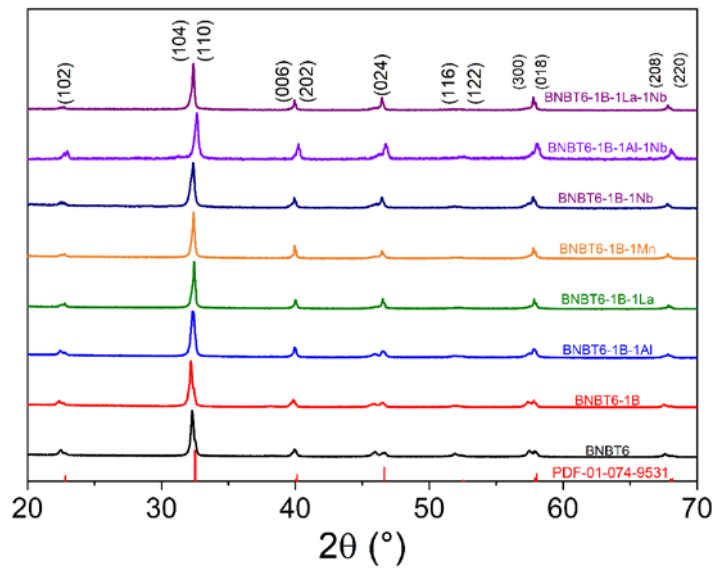
Çizelge 4.1 BNBT6 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.

Kompozisyon	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_b (g/cm ³)	ρ_r (%)	Su Emme (%)
BNBT6	5,99	5,57	93	0,04
BNBT6-1B	5,98	5,71	96	0,07
BNBT6-1B-1Al	5,97	5,53	93	0,32
BNBT6-1B-1La	5,98	5,65	94	0,06
BNBT6-1B-1Mn	5,97	5,10	85	0,91
BNBT6-1B-1Nb	5,96	5,46	92	0,21
BNBT6-1B-1Al-1Nb	5,96	4,86	82	3,70
BNBT6-1B-1La-1Nb	5,97	5,71	96	0,07

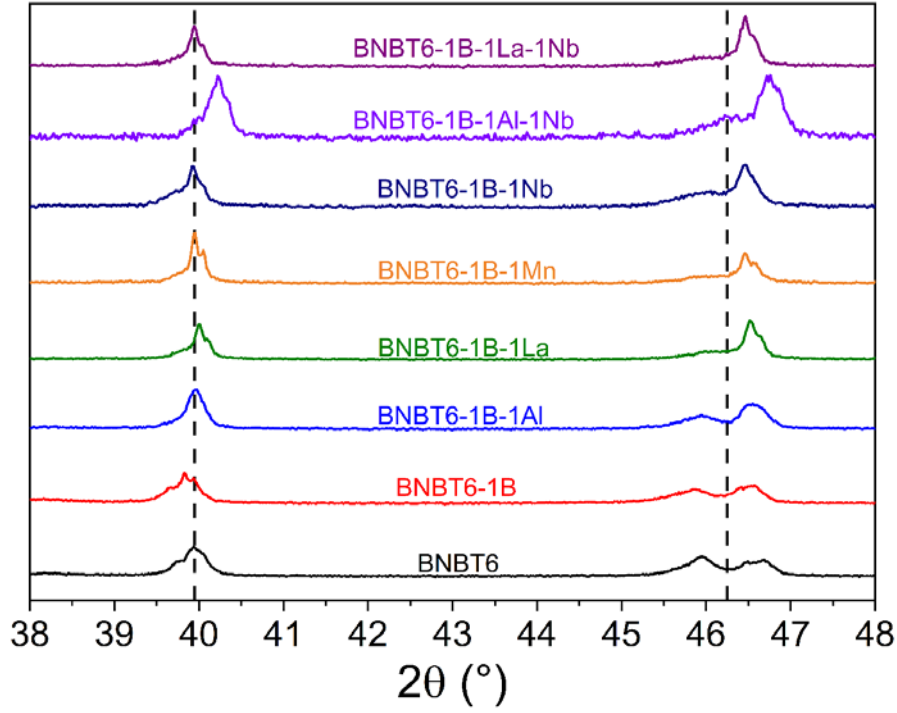
Önce tek eksenli, ardından soğuk izostatik pres (CIP) uygulanarak şekillendirilen numuneler, bağlayıcı giderme ve sinterleme ısıl işlemlerine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası faz yapısının incelenmesi amacıyla yeniden XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.2’de sonuçlar sunulmuştur. Sinterleme sonrası faz analizinde tüm seramiklerin perovskit yapıya sahip ve PDF-01-074-9531 veri kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, bazı 2θ açılarındaki piklerde ayrışmalar ve yapılan katkılara göre bu piklerde kaymalar görülmektedir. Şekil 4.3’te, $38-48^\circ$ arasındaki XRD paternleri verilmiştir.



Şekil 4.1 Kalsinasyon sonrası BNBT6 seramiklerin XRD grafikleri.



Şekil 4.2 Sinterleme sonrası BNBT6 seramiklerin XRD grafikleri.



Şekil 4.3 Sinterlenmiş BNBT6 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri.

Şekil 4.3'te verilen dar tarama aralığındaki XRD sonuçlarında görüldüğü üzere; tüm kompozisyonların 39-42° ve 45-47° 2θ açılarındaki piklerinde ayrışma bulunmaktadır. Bu durum, üretilen seramiklerin morfolotopik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip olduğuna ve rombohedral ile tetragonal simetrisinin bir arada bulunduğuna işaret etmektedir (Xu vd. 2016).

Üretilen kompozisyonlar arasından BNBT6, BNBT6-1B ve BNBT6-1B-1Mn seramiklere Diffra^{plus}-TOPAS® yazılımı (Bruker AXS, Karlsruhe, Almanya) kullanılarak Rietveld analizi ile kristal yapısı çözümlenmiş, faz oranları ve kafes parametreleri belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de yer alan Rietveld analizi bulgularına göre; BNBT6 seramikler MFS kompozisyonuna sahip olup rombohedral-tetragonal faz oranı %60,74 - 39,26 şeklindeyken, BNBT6-1B ve BNBT6-1B-Mn seramikler sırasıyla %93,41 ve %83,69 olmak üzere rombohedral faz oranı ciddi şekilde artmıştır. Kafes parametrelerindeki değişime bakıldığında ise Mn ilavesiyle tetragonalitenin arttığı görülmektedir (Zhu vd. 2007).

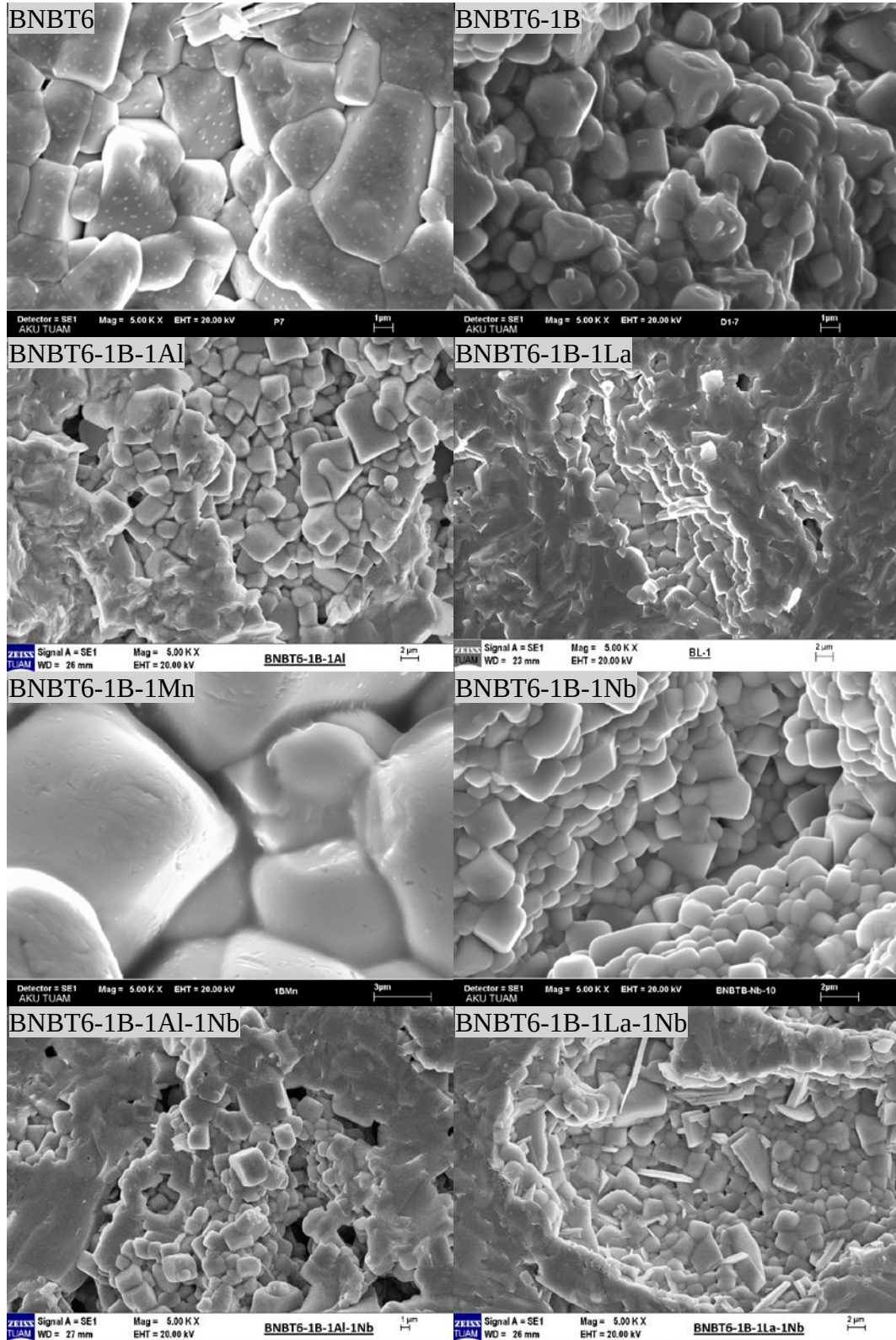
Çizelge 4.2 Çalışmada üretilen bazı kompozisyonların Rietveld analizi ile elde edilen kristal sistem, faz oranı ve kafes parametreleri.

Bileşim	Kristal Sistem	Faz oranı (%)	Kafes Parametreleri			R _p (%)
			a (Å)	c (Å)	c/a	
BNBT6	Rhombohedral	60,74	5,5432	13,4507	2,4265	7,63
	Tetragonal	39,26	3,8799	3,9354	1,0143	
BNBT6-1B	Rhombohedral	93,41	5,5368	13,4753	2,4338	9,35
	Tetragonal	6,59	3,8812	3,9390	1,0149	
BNBT6-1B-1Mn	Rhombohedral	83,69	5,5214	13,5224	2,4491	7,67
	Tetragonal	16,31	3,9184	3,9233	1,0013	

4.1.1.3 BNBT6 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları

Şekil 4.4'te, BNBT6 seramiklere ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre;

- BNBT6-1B ve BNBT6-1B-1Nb seramiklerde, özellikle katkısız kompozisyona kıyasla tane boyutunda küçülme ve homojenleşme görülmektedir.
- BNBT6-1B-1La ve BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerde düzlemsel (plate-like) taneler oluşmuştur. Diğer katkı atomlarının bulunduğu bileşimlerde böyle bir yapıya rastlanmadığından bunun La katkısından kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Cao vd. 2017).
- 1B-1Al katkılı kompozisyonlarda ince taneli bir yapı görülmekle birlikte, nispeten aşırı büyümüş taneler de bulunmaktadır.
- BNBT6-1B-1Al-1Nb seramiklerde, homojen tane boyutuna sahip ancak yoğunluk ölçüm sonuçları ile de uyuşan boşluklu bir mikroyapı gözlemlenmektedir.
- BNBT6-1B-1Mn seramiklerde, Mn ilavesinin getirdiği akseptör davranışın bir sonucu olarak tane sınırlarında oksijen boşluğu birikmesine bağlı aşırı tane büyümesi görülmektedir (Dai vd. 2016, Gul vd. 2020).



Şekil 4.4 BNT6 seramiklerin 5.000x büyütmede alınan mikroyapı görüntüleri.

4.1.2 BNBT6 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde, katkısız ve farklı katkıları içeren BNBT6 seramiklerin sırasıyla kutuplama öncesi dielektrik özellik ölçümü, kutuplama optimizasyonu ve kutuplama sonrası piezoelektrik ve dielektrik ölçümü, sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum (ϵ ve $\tan\delta$) ölçümü ve ferroelektrik histeresiz (P-E) ölçümü sonuçları sunulmuştur.

4.1.2.1 BNBT6 Seramiklerin Kutuplama Optimizasyonu ve Katkıların Etkileri

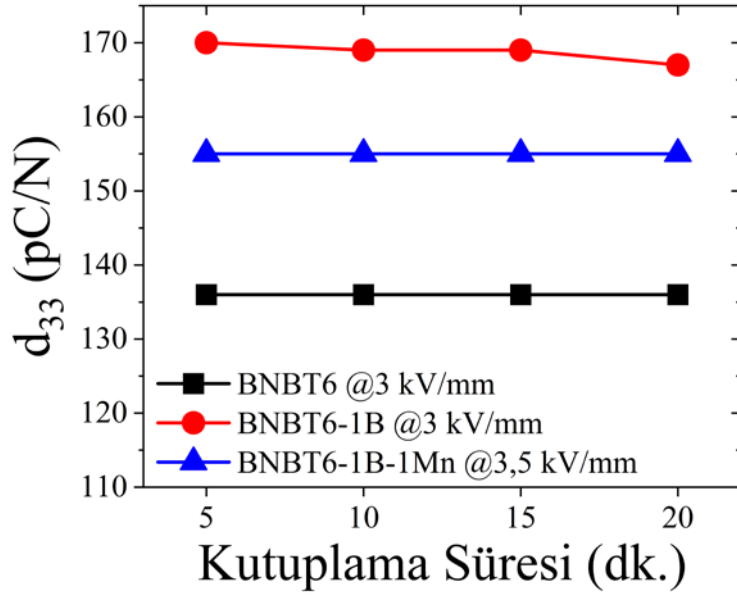
Çalışmada üretilen BNBT6 seramiklerden elektriksel ölçümler için elektrotlandıktan sonra, kutuplama işlemi öncesi LCR-metre ile 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülmüştür. Elde edilen değerler çizelge 4.3'te verilmiştir. Sonuçlara göre; en yüksek ϵ_r (1796) değeri BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerde elde edilirken, en düşük $\tan\delta$ (0,0270) ise BNBT6-1B-1Mn kompozisyonunda görülmektedir.

Kutuplama optimizasyonu için farklı kompozisyonlarda kutuplama süresi, sıcaklığı ve elektrik alanı değerleri değiştirilerek ölçümler alınmıştır. Şekil 4.5'te, BNBT6, BNBT6-1B ve BNBT6-1B-1Mn seramikler için 5-20 dakika aralığındaki kutuplama süresine bağlı olarak FE sabitinin değişimi verilmiştir. Kutuplama süresinin uzamasının özelliklerde bir artışa neden olmadığı görüldüğünden, optimum süre 5 dakika olarak belirlenmiştir.

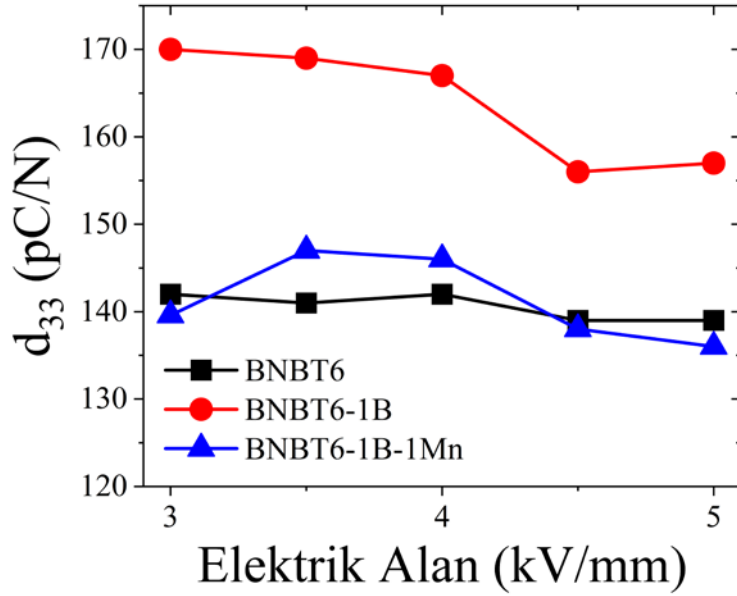
Çizelge 4.3 BNBT6 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	C (pF)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNBT6*	1333	1571	0,0490
BNBT6-1B*	1733	1640	0,0520
BNBT6-1B-1Al*	1994	1887	0,1810
BNBT6-1B-1La	1704	1560	0,0413
BNBT6-1B-1Mn*	1171	970	0,0270
BNBT6-1B-1Nb	1155	1160	0,0459
BNBT6-1B-1Al-1Nb	1832	1361	0,0565
BNBT6-1B-1La-1Nb	2123	1796	0,0564

* Abbak (2017).

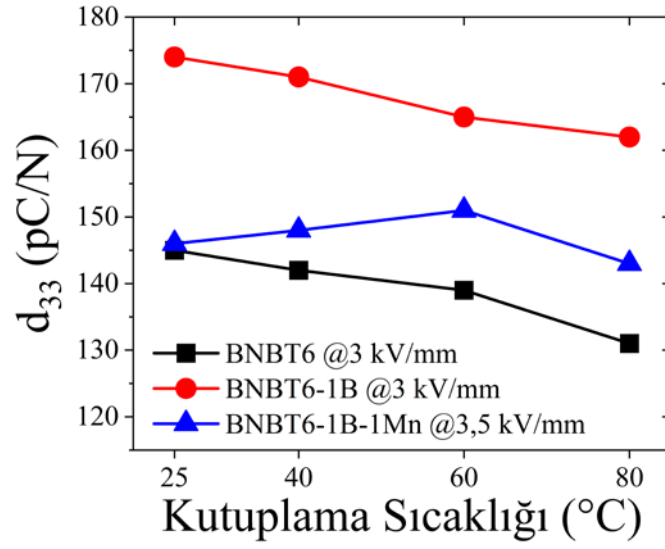


Şekil 4.5 BNBT6 seramiklerin farklı sürelerde kutuplama ile elde edilen d_{33} ölçüm sonuçları.

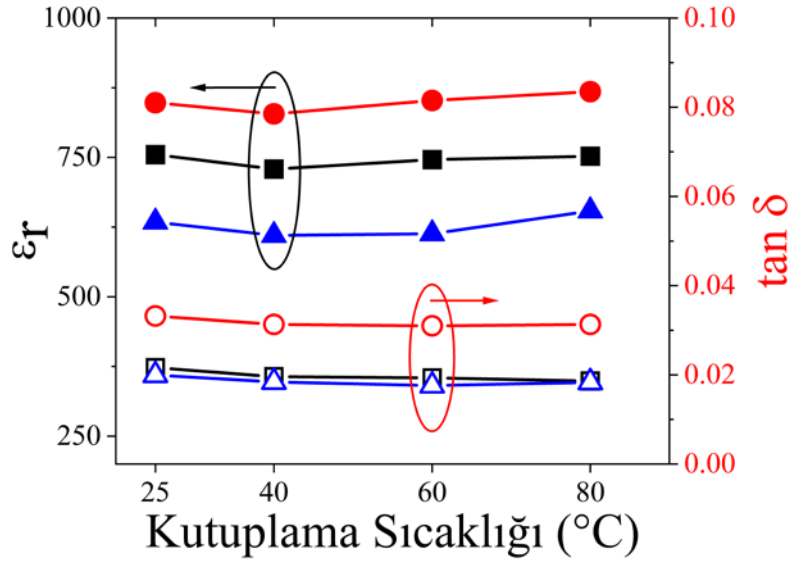


Şekil 4.6 BNBT6 seramiklerin farklı elektrik alan değerlerinde kutuplama ile elde edilen d_{33} sonuçları.

Kutuplama işlemi sırasında uygulanan elektrik alanı 3-5 kV/mm elektrik alan aralığında yapılan kutuplama işlemleri ile optimum değerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.6’da elde edilen sonuçlara göre; BNBT6 ve BNBT6-1B seramikler 3 kV/mm uygulanması yeterli gelirken, BNBT6, BNBT6-1B-1Mn seramiklerde en yüksek d_{33} değeri 3,5 kV/mm elektrik alanda elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.7 BNBT6 seramiklerin farklı sıcaklıkta kutuplama ile elde edilen a) d_{33} , b) ϵ_r ve $\tan \delta$ ölçüm sonuçları.

Çizelge 4.4'te, BNBT6 seramiklere ait, uygulanan elektrik alanı (E), kutuplama sıcaklığı, bu şartlarda yapılan kutuplama işlemi sonrası elde edilen FE ve dielektrik özellikler verilmiştir. Kutuplama süresi tüm kompozisyonlar için 5 dakikadır. Elde edilen sonuçlarda; BNBT6-1B-1Al-1Nb seramiklerin 201 pC/N ile en yüksek d_{33} değerine sahip olduğu, BNBT6-1B-1Mn seramiklerin optimum kutuplama için daha yüksek elektrik alanı ile kutuplama sıcaklık gerektirdiği ve $\tan \delta$ değerini önemli derecede düşürdüğü, La ve Nb katkılarının ayrı ayrı ve birlikte bulunduğu kompozisyonlarda d_{33} değerinin düştüğü, ϵ_r değerinin önemli artış sergilediği görülmektedir.

Çizelge 4.4 BNBT6 seramiklerin optimum kutuplama şartları, d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri.

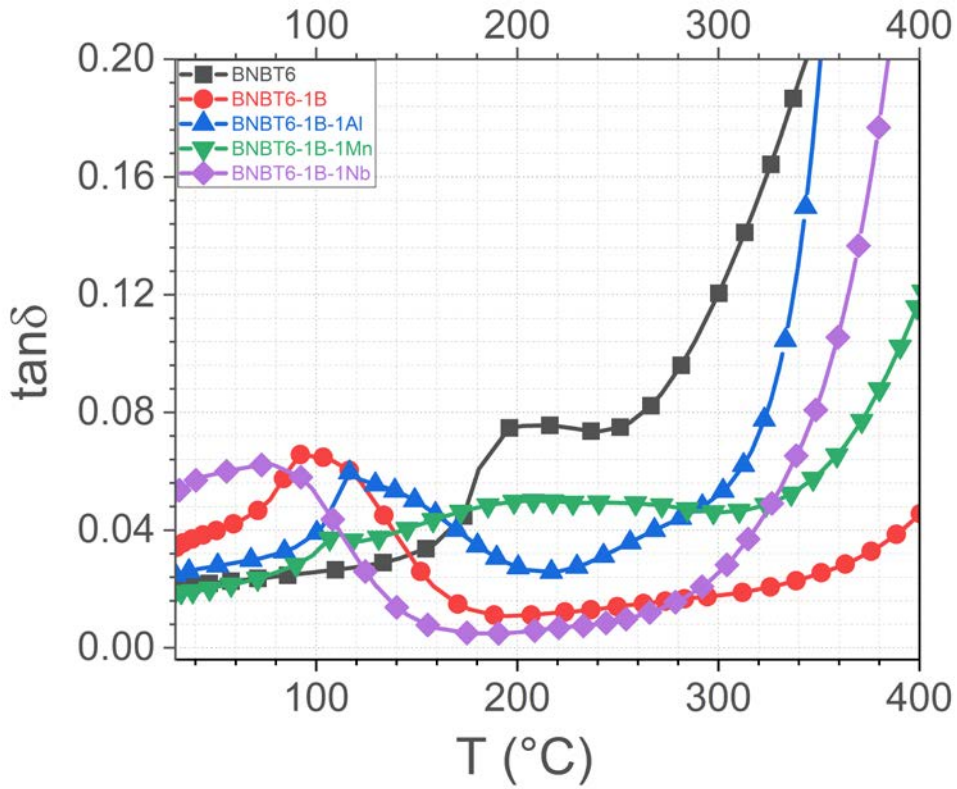
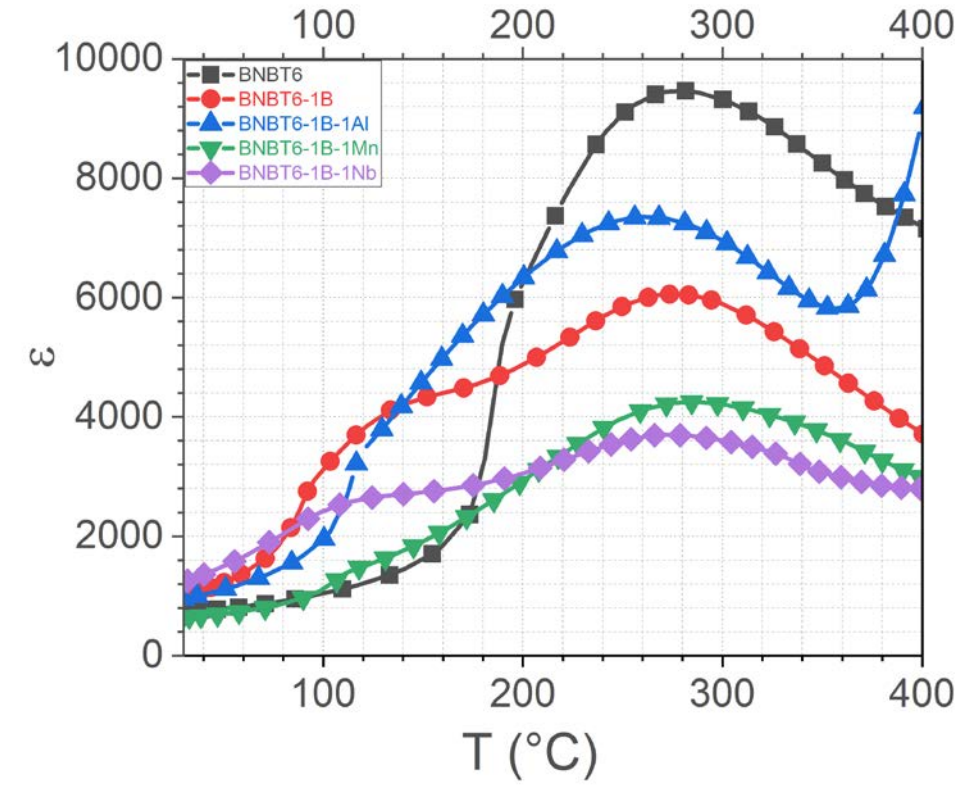
Kompozisyon	E (kV/mm)	T (°C)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNBT6	3,0	25	145	756	0,0216
BNBT6-1B	3,0	25	173	946	0,0326
BNBT6-1B-1Al	3,0	25	158	971	0,0411
BNBT6-1B-1La	4,5	25	21	1073	0,0560
BNBT6-1B-1Mn	3,5	60	150	579	0,0170
BNBT6-1B-1Nb	3,0	25	42	1505	0,0606
BNBT6-1B-1Al-1Nb	5,0	25	201	984	0,0487
BNBT6-1B-1La-1Nb	3,0	25	0	1601	0,0304

4.1.2.2 BNBT6 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları

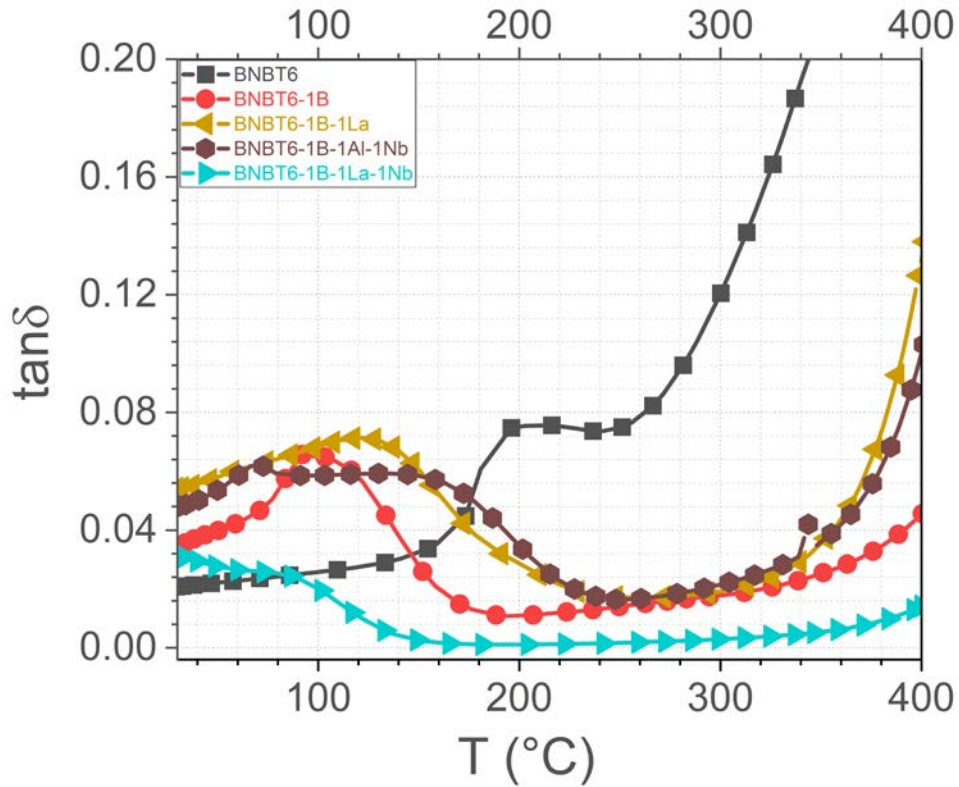
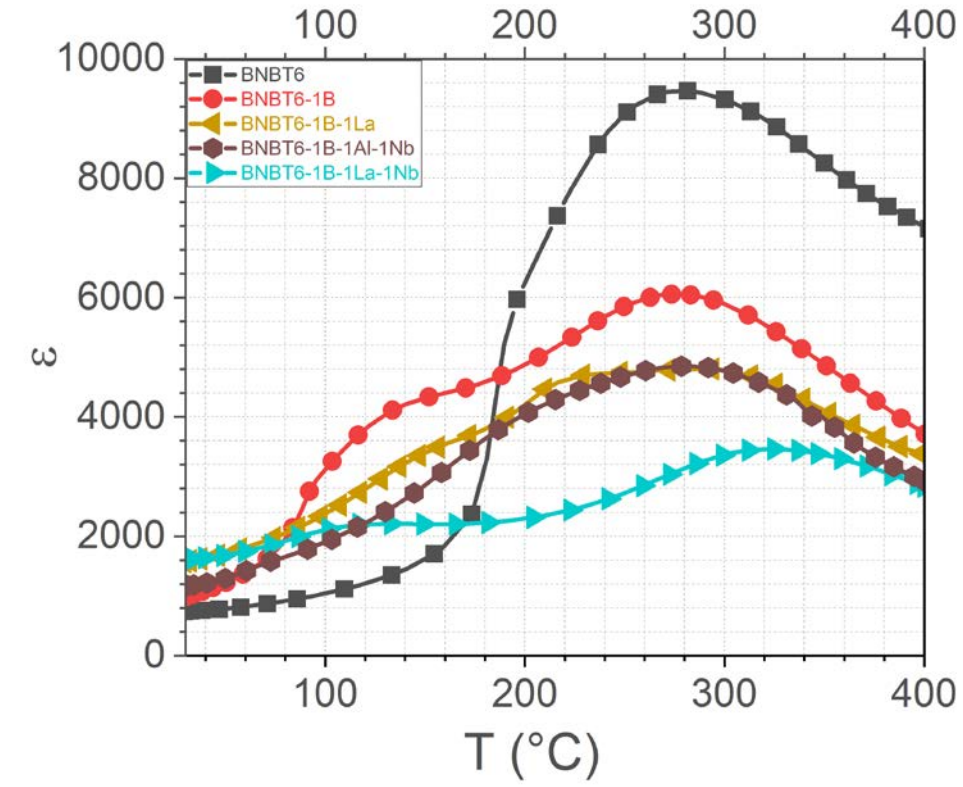
Çizelge 4.5'teki depolarizasyon sıcaklığı (T_d), Curie sıcaklığı (T_C) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m).değerleri, şekil 4.8 ve 4.9'da kutuplanmış BNBT6 seramiklerin 1 kHz frekansta ölçülen sıcaklığa bağlı dielektrik spektrumlarından alınan sonuçlardır. T_C dielektrik geçirgenlik (ϵ) değerindeki ikinci pik; T_d ise dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerindeki ilk pikin sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Anton vd. 2011). Buradan yola çıkılarak grafikler incelendiğinde, en yüksek T_C BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerde (325°C) ölçülmüştür. Katkısız kompozisyonla kıyaslandığında 1B-1Al katkılı seramikler dışında T_C değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Katkısız BNBT6 seramiklerin en yüksek ϵ_m sonucunu verdiği görülürken, katkılı bileşimlerde ise BNBT6-1B-1Al seramikler öne çıkmaktadır.

Çizelge 4.5 Kutuplanmış BNBT6 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d), Curie sıcaklığı (T_C) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.

Kompozisyon	T_d (°C)	T_C (°C)	ϵ_m
BNBT6	209	277	9471
BNBT6-1B	95	277	6059
BNBT6-1B-1Al	117	261	7352
BNBT6-1B-1La	121	287	4807
BNBT6-1B-1Mn	111	285	4250
BNBT6-1B-1Nb	79	279	3706
BNBT6-1B-1Al-1Nb	130	278	4852
BNBT6-1B-1La-1Nb	-	325	3465



Şekil 4.8 Kutuplanmış BNBT6, BNBT6-1B, BNBT6-1B-1Al, BNBT6-1B-1Mn, BNBT6-1B-1Nb seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağlı dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).



Şekil 4.9 Kutuplanmış BNT6, BNT6-1B, BNT6-1B-1La, BNT6-1B-1Al-1Nb, BNT6-1B-1La-1Nb seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağıl dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).

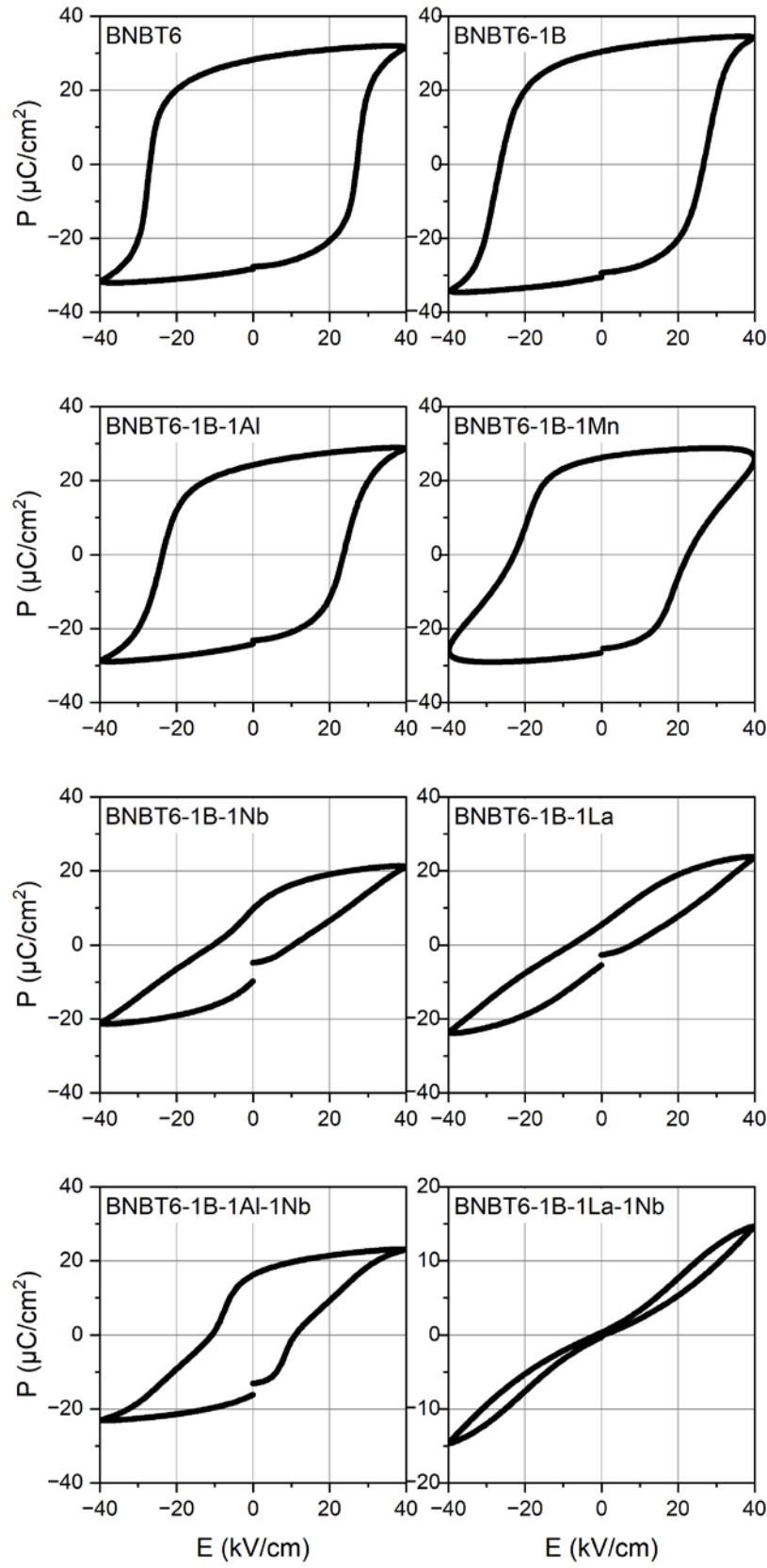
T_d noktası, polarizasyonun büyük ölçüde ya da tamamen kaybolduğu sıcaklık olmasının yanı sıra ferroelektrik fazından antiferroelektrik faza geçiş sıcaklığı olarak da bilinir (Hiruma vd. 2008). Şekil 4.9(b)'de verilen sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ değişimi incelendiğinde, BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklere ait grafiğin başladığı 30°C sıcaklıkta aşağı doğru bir eğim gösterdiği, yani T_d değerlerinin belirlenmesinde referans alınan pikin oda sıcaklığından daha önce başladığı görülmektedir. Bu durum, oda sıcaklığında AFE benzeri bir özelliğin görüldüğüne bir işaret olup, aynı kompozisyona ait çift histeresiz sergilediği polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü grafiği ile uyumludur (Şekil 4.10).

4.1.2.3 BNBT6 Seramiklerin Ferroelektrik Ölçüm Bulguları

Şekil 4.10'da, BNBT6 seramiklere ait oda sıcaklığında, 1 Hz frekansta ve 40 kV/cm elektrik alanı altında alınan ferroelektrik histeresiz (P-E) döngüleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, en yüksek kalıntı polarizasyon (P_r) ve doyum (P_s) polarizasyonu değerleri BNBT6-1B seramiklerde alınmıştır. Diğer katkılı kompozisyonlarda polarizasyon değerleri düşerken, koersif elektrik alan (E_c) değerlerinin azaldığı görülmektedir. Elde edilen sayısal sonuçlar çizelge 4.6'da sunulmuştur. Diğer yandan, La^{+3} ve Nb^{+5} katkılarının ayrı ayrı bulunduğu kompozisyonlar relaksör davranış sergilerken, her ikisinin birlikte katıldığı BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerin daha belirgin olarak antiferroelektrik davranış ile uyumlu bir histeresiz döngüsüne görülmektedir. Bu kompozisyonla için Çizelge 4.3'te verilen, La^{+3} ve Nb^{+5} katkılı kompozisyonlar için çok düşük ve BNBT6-1B-1La-1Nb için sıfır olan d_{33} değerleri de bunu teyit eder niteliktedir (Kittel 1951, Chauhan vd. 2015). Ayrıca bu kompozisyonlar için sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümlerinde elde edilen oda sıcaklığı civarındaki T_d değeri de antiferroelektrik özelliği destekleyici bir sonuç olarak görülmektedir.

Çizelge 4.6 BNBT6 seramiklerin histeresiz ölçümlerinden elde edilen doyum ve kalıntı polarizasyon (P_s ve P_r) ile E_c değerleri.

Bileşim	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BNBT6	31,8	28,2	27,1
BNBT6-1B	34,3	30,4	26,5
BNBT6-1B-1Al	28,7	24,2	23,6
BNBT6-1B-1Mn	27,7	26,1	22,7
BNBT6-1B-1Nb	21,2	9,7	10,5
BNBT6-1B-1La	23,7	5,4	7,6
BNBT6-1B-1Al-1Nb	23,1	16,1	10,8
BNBT6-1B-1La-1Nb	14,6	0,3	0,0



Şekil 4.10 BNBT6 seramiklere ait ferroelektrik histeresiz döngüleri.

4.2 BNKT20 Seramiklere Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında üretilen ikili $0,80(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ - $0,20(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ (BNKT20) seramiklere, B^{+3} ile birlikte, donör ve/veya akseptör davranışlarıyla bilinen Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları Hume-Rothery katı çözelti oluşturma kuralları ışığında seçilerek katkılama yapılmıştır.

4.2.1 BNKT20 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde farklı katkısız ve katkılar içeren BNKT20 seramiklerden alınan yoğunluk, XRD ile faz analizleri ve SEM ile mikroyapı incelemelerine ilişkin bulgulara sırasıyla yer verilmiştir.

4.2.1.1 BNKT20 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları

BNKT20 seramiklerin Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülen bulk yoğunluk (ρ_b), su emme oranı ve teorik yoğunluk (ρ_{th}) kullanılarak hesaplanan bağıl yoğunluk (ρ_r) değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; yapılan katkılarla bulk yoğunluk değerinde yaklaşık %5,7’ye kadar artış görülürken, katkısız bileşimde %91 olan bağıl yoğunluğun yapılan katkılarla %97’ye kadar ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.7 BNKT20 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.

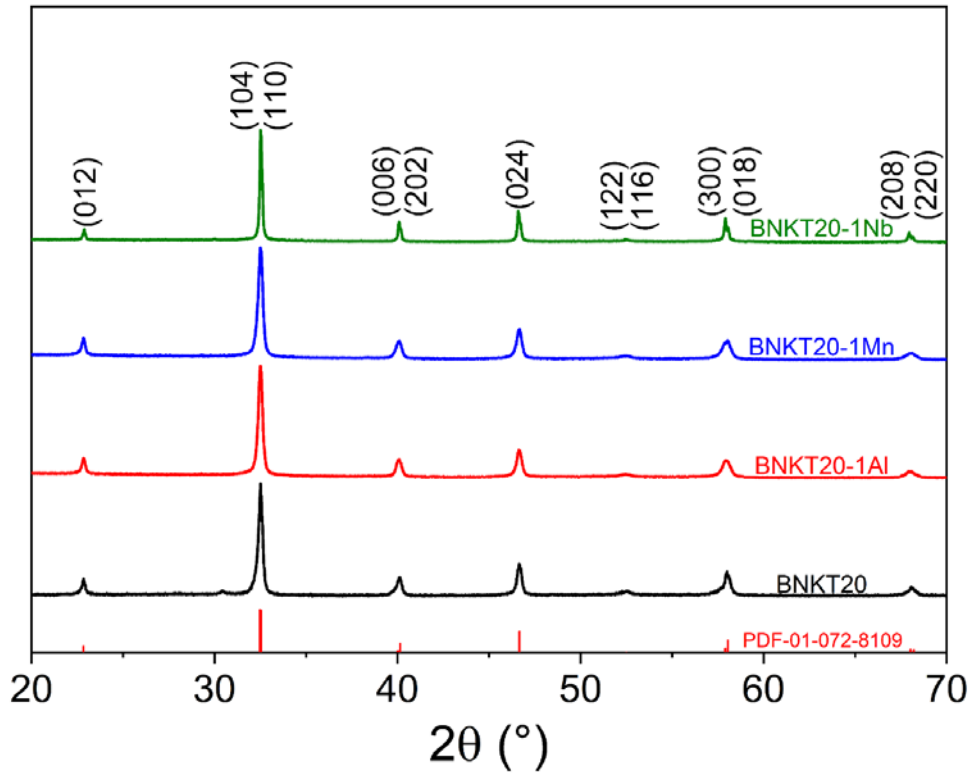
Kompozisyon	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_b (g/cm ³)	ρ_r (%)	Su Emme (%)
BNKT20	5,97	5,46	91	0,67
BNKT20-1B	5,96	5,59	94	0,43
BNKT20-1B-1Al	5,95	5,71	96	0,28
BNKT20-1B-1Mn	5,95	5,77	97	0,31
BNKT20-1B-1Nb	5,95	5,75	97	0,33

4.2.1.2 BNKT20 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları

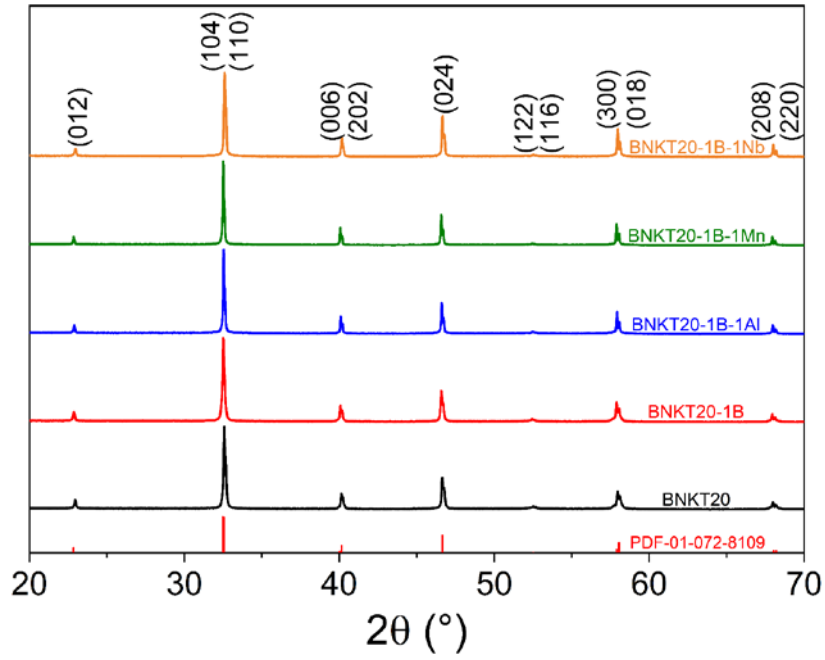
Şekil 4.11’de verilen BNKT20 bileşimine sahip kalsine tozlardan alınmış XRD analizi sonuçlarına göre; tüm kompozisyonların perovskit kristal yapısına sahip ve PDF-01-072-8109 veri kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla birlikte tozlardan numune şekillendirme işlemine geçilerek çalışmaya devam edilmiştir.

Önce tek eksenli, ardından soğuk izostatik pres (CIP) uygulanarak şekillendirilen numuneler, bağlayıcı giderme ve sinterleme ısıl işlemlerine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası faz yapısının incelenmesi amacıyla yeniden XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.12’de sonuçlar sunulmuştur.

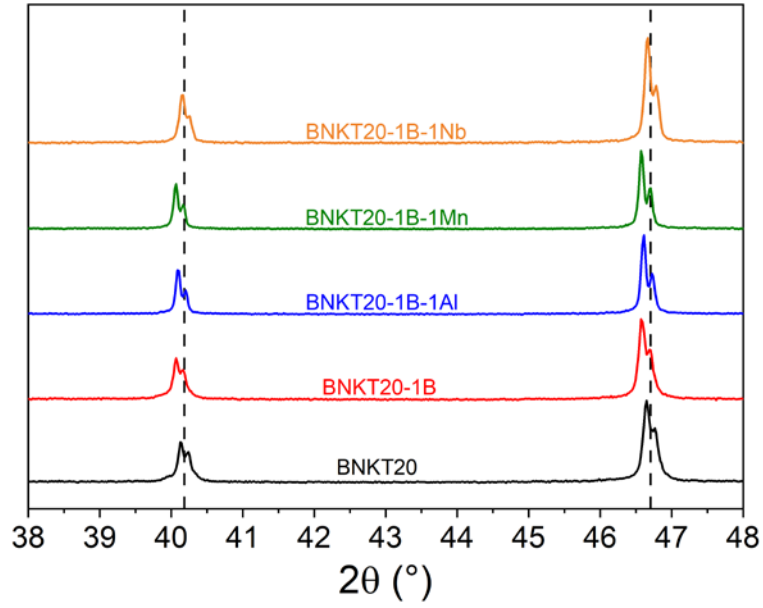
Sinterleme sonrası faz analizinde tüm seramiklerin perovskit yapıya sahip ve PDF-01-072-8109 veri kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, bazı 2 θ açılarındaki piklerde ayrışmalar görülmektedir. Şekil 4.13’te, 38-48° arasındaki sinterleme sonrası XRD paternleri verilmiştir.



Şekil 4.11 Kalsinasyon sonrası BNKT20 seramiklerin XRD grafikleri.



Şekil 4.12 Sinterleme sonrası BNKT20 seramiklerin XRD grafikleri.



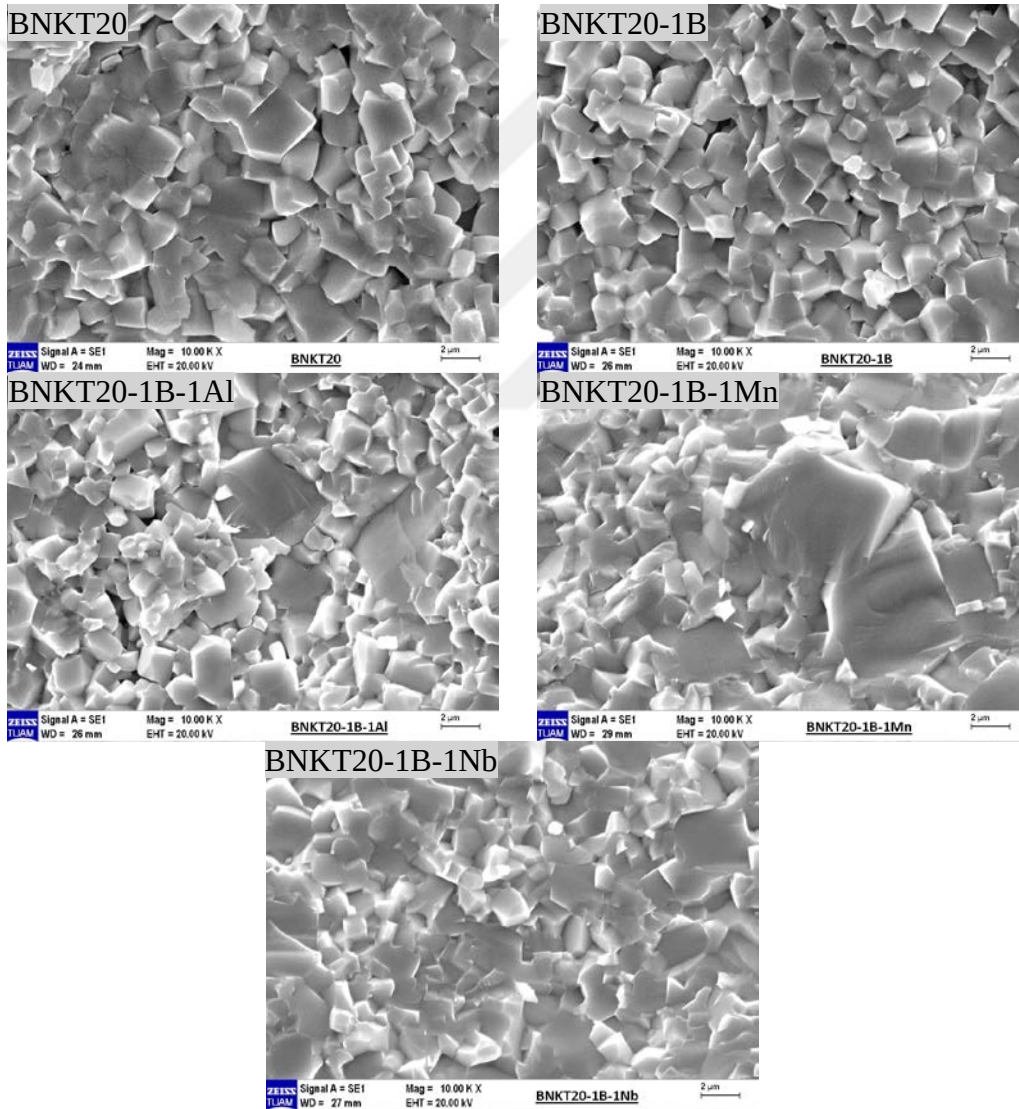
Şekil 4.13 Sinterlenmiş BNKT20 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri.

Şekil 4.13'te verilen dar tarama aralığındaki XRD sonuçlarında görüldüğü üzere; tüm kompozisyonların 39-42° ve 45-47° 2θ açılarındaki piklerinde ayrışma bulunmaktadır. Bu durum, üretilen seramiklerin morfolotopik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip olduğuna ve rombohedral ile tetragonal simetrisinin bir arada bulunduğuna işaret etmektedir (Xu vd. 2016).

4.2.1.3 BNKT20 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları

Şekil 4.14’te, BNKT20 seramiklere ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre;

- BNKT20 ve BNKT20-1B seramiklerde, ince ve homojen tanelere sahip bir mikroyapı görülürken, BNKT201B-1Nb seramiklerde görece iri taneler bulunmaktadır.
- Al ve Mn katkılı kompozisyonlarda, akseptör davranışın bir sonucu olarak aşırı büyümüş taneler bulunmaktadır (Dai vd. 2016, Gul vd. 2020).



Şekil 4.14 BNKT20 seramiklerin 10.000x büyütme oranında SEM ile alınan mikroyapı görüntüleri.

4.2.2 BNKT20 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde, BNKT20 seramiklere ait kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik ölçümler (ϵ_r ve $\tan\delta$), kutuplama sonrası piezoelektrik ölçümler (d_{33}), sıcaklığa bağlı dielektrik spektrometre ölçümleri ile depolarizasyon ve Curie sıcaklıkları (T_d ve T_C) verilmiştir.

4.2.2.1 BNKT20 Seramiklerin Kutuplama Öncesi ve Sonrası Elektriksel Ölçümleri

Çalışmada üretilen BNKT20 seramiklerden elektriksel ölçümler için elektrotlandıktan sonra, kutuplama işlemi öncesi LCR-metre ile 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülmüştür. Elde değerler çizelge 4.8’de verilmiştir. Sonuçlara göre; en yüksek ϵ_r (1783) değeri BNKT20-1B-1Nb seramiklerde elde edilirken, en düşük $\tan\delta$ (0,0214) ise BNKT20-1B-1Mn kompozisyonunda görülmektedir.

Çizelge 4.9’da 3 kV/mm elektrik alan, oda sıcaklığı, 5 dakika süre şartlarında uygulanan kutuplama işlemi sonrası BNKT20 seramiklerden alınan FE ve dielektrik ölçüm sonuçları yer almaktadır. Elde edilen sonuçlarda; BNKT20-1B-1Al seramiklerin 173 pC/N ile en yüksek d_{33} değerine sahip olduğu, BNKT20-1B-1Mn seramiklerde $\tan\delta$ değerinin (0,0254) önemli derecede düştüğü ve en yükseğe yakın bir d_{33} gösterdiği, Nb katkısının d_{33} değerini düşürdüğü, ϵ_r değerini ise ciddi şekilde arttırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.8 BNKT20 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	C (pF)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKT20	907	1239	0,0696
BNKT20-1B	900	1223	0,0489
BNKT20-1B-1Al	1038	1544	0,0470
BNKT20-1B-1Mn	926	1345	0,0214
BNKT20-1B-1Nb	1301	1783	0,0552

Çizelge 4.9 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin kutuplama işlemi sonrası alınan d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçüm sonuçları.

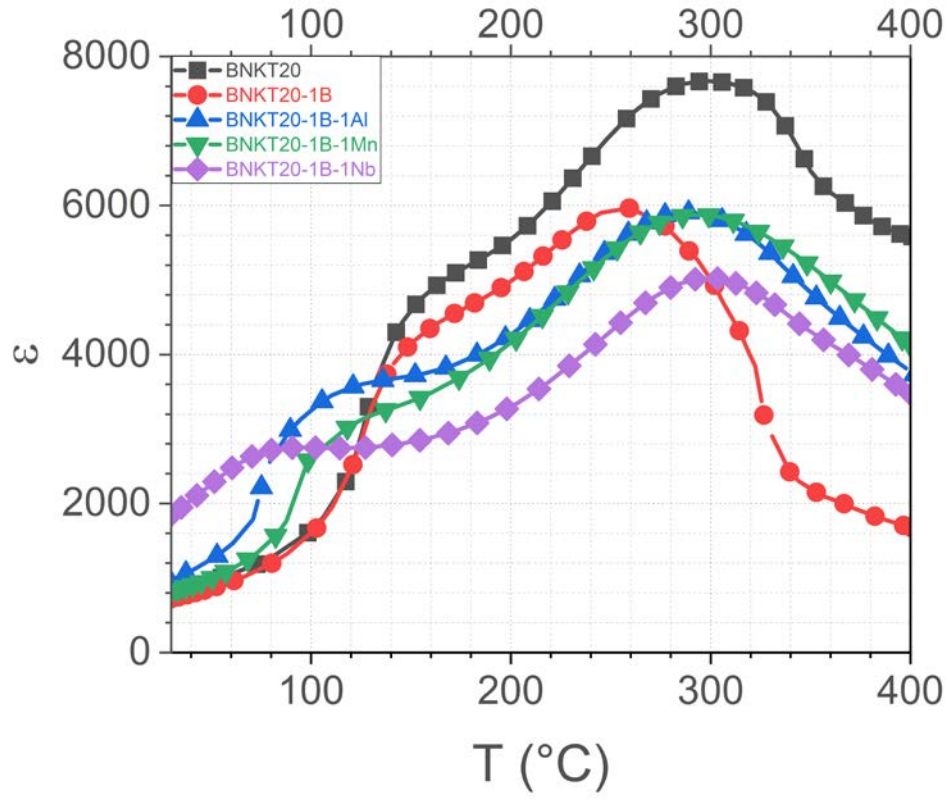
Kompozisyon	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKT20	142	744	0,0340
BNKT20-1B	145	801	0,0416
BNKT20-1B-1Al	173	1000	0,0430
BNKT20-1B-1Mn	167	865	0,0254
BNKT20-1B-1Nb	6	1795	0,0588

4.2.2.2 BNKT20 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları

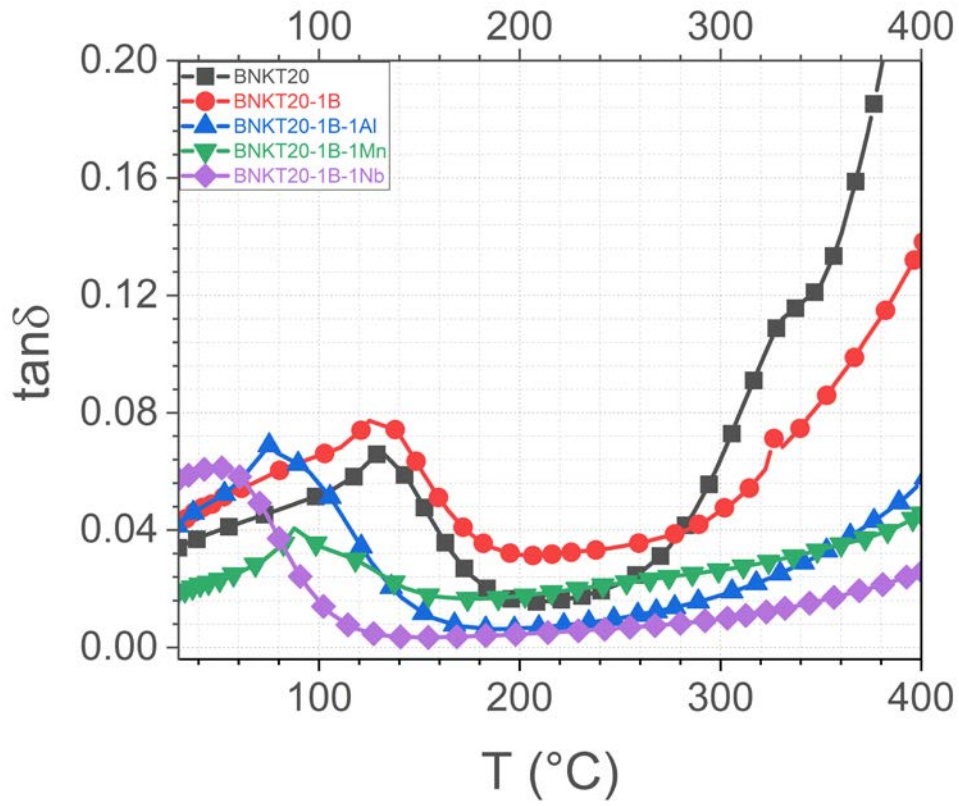
Şekil 4.15’te, kutuplanmış BNKT20 seramiklerin 1 kHz frekansta ölçülen sıcaklığa bağlı dielektrik spektrumları verilmiştir. Curie sıcaklığı (T_C) dielektrik geçirgenlik (ϵ) değerindeki ikinci pik; T_d ise dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerindeki ilk pikin sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Anton vd. 2011). Buradan yola çıkılarak grafikler incelendiğinde, en yüksek T_C ve en düşük T_d değeri sırasıyla 300°C ve 48°C olarak BNKT20-1B-1Nb seramiklerde ölçülmüştür. Katkısız BNKT20 seramiklerin en yüksek ϵ_m sonucunu verdiği görülürken, katkılı bileşimlerde ise BNKT20-1B seramikler öne çıkmaktadır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d) ve Curie sıcaklığı (T_C) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.

Kompozisyon	T_d (°C)	T_C (°C)	ϵ_m
BNKT20	129	298	7670
BNKT20-1B	130	252	5969
BNKT20-1B-1Al	75	289	5905
BNKT20-1B-1Mn	88	295	5876
BNKT20-1B-1Nb	48	300	5026



(a)



(b)

Şekil 4.15 Kutuplanmış BNKT20 seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağlı dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).

4.3 BNKBT12 Seramiklere Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında üretilen ikili $0,854(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,12(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,026\text{BaTiO}_3$ (BNKBT12) seramiklere, B^{+3} ile birlikte, donör ve/veya akseptör davranışlarıyla bilinen Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} iyonları Hume-Rothery katı çözelti oluşturma kuralları ışığında seçilerek katkılama yapılmıştır.

4.3.1 BNKBT12 Seramiklere Ait Yapısal Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde farklı katkısız ve katkılar içeren BNKBT12 seramiklerden alınan yoğunluk ölçümü, XRD ile faz analizleri ve SEM ile mikroyapı incelemelerine ilişkin bulgulara sırasıyla yer verilmiştir.

4.3.1.1 BNKBT12 Seramiklerin Yoğunluk Ölçümü Bulguları

BNKBT12 seramiklerin Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülen bulk yoğunluk (ρ_b), su emme oranı ve teorik yoğunluk (ρ_{th}) kullanılarak hesaplanan bağıl yoğunluk (ρ_r) değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

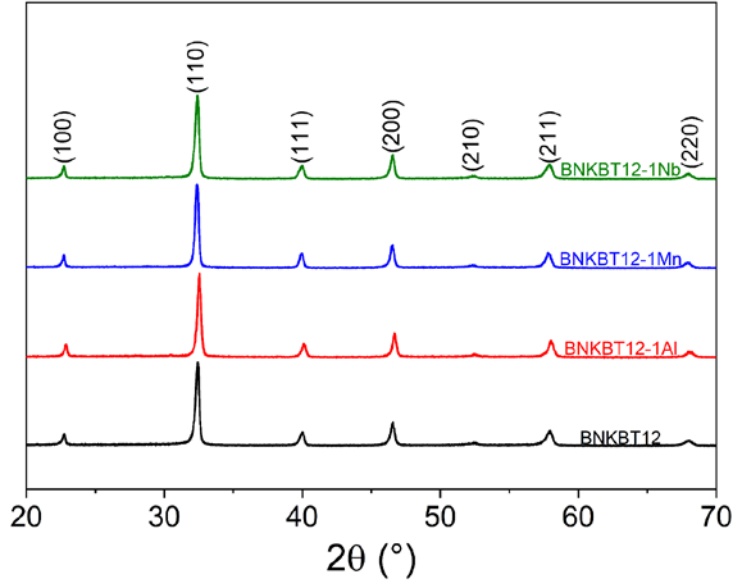
Elde edilen sonuçlara göre; yapılan katkılarla bulk yoğunluk değerinde düşüş görülürken, katkılı bileşimler arasında en yüksek yoğunluk BNKBT12-1B-1Nb seramiklerde elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 BNKBT12 seramiklerin yoğunluk ve su emme değerleri.

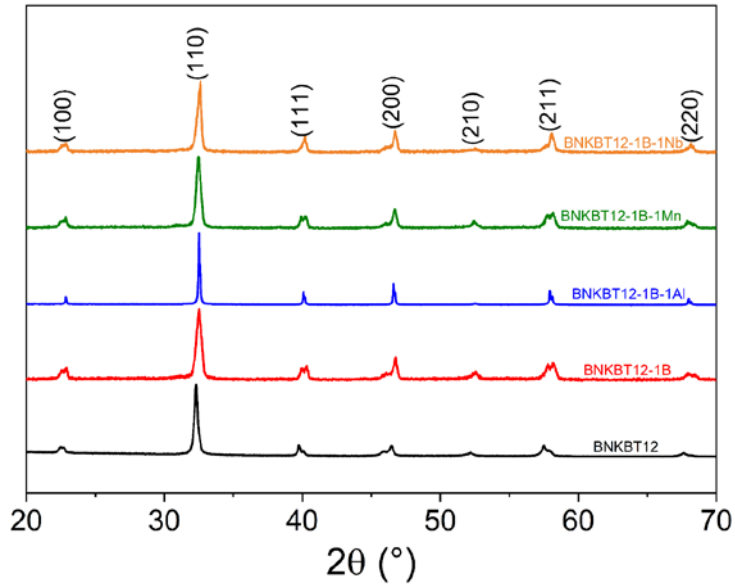
Kompozisyon	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_b (g/cm ³)	ρ_r (%)	Su Emme (%)
BNKBT12	5,98	5,78	97	0,07
BNKBT12-1B	5,97	5,52	93	0,02
BNKBT12-1B-1Al	5,96	5,49	92	0,45
BNKBT12-1B-1Mn	5,96	5,48	92	0,11
BNKBT12-1B-1Nb	5,95	5,59	94	0,01

4.3.1.2 BNKBT12 Seramiklerin XRD ile Faz Analizi Bulguları

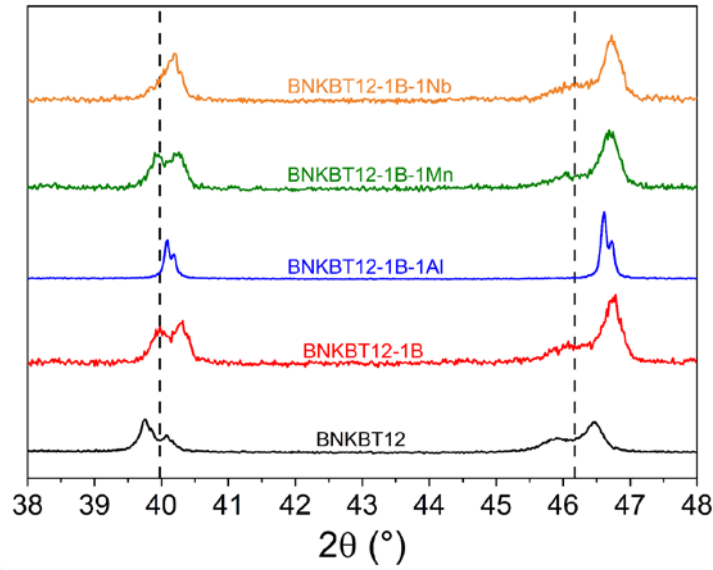
Şekil 4.16’da verilen BNKBT12 bileşimine sahip kalsine tozlardan alınmış XRD analizi sonuçlarına göre; tüm kompozisyonların perovskit kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla birlikte tozlardan numune şekillendirme işlemine geçilerek çalışmaya devam edilmiştir.



Şekil 4.16 Kalsinasyon sonrası BNKBT12 seramiklerin XRD grafikleri.



Şekil 4.17 Sinterleme sonrası BNKBT12 seramiklerin XRD grafikleri.



Şekil 4.18 Sinterlenmiş BNKBT12 seramiklerin 38-48° aralığındaki XRD paternleri.

Önce tek eksenli, ardından soğuk izostatik pres (CIP) uygulanarak şekillendirilen numuneler, bağlayıcı giderme ve sinterleme ısıl işlemlerine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası faz yapısının incelenmesi amacıyla yeniden XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.17’de sonuçlar sunulmuştur.

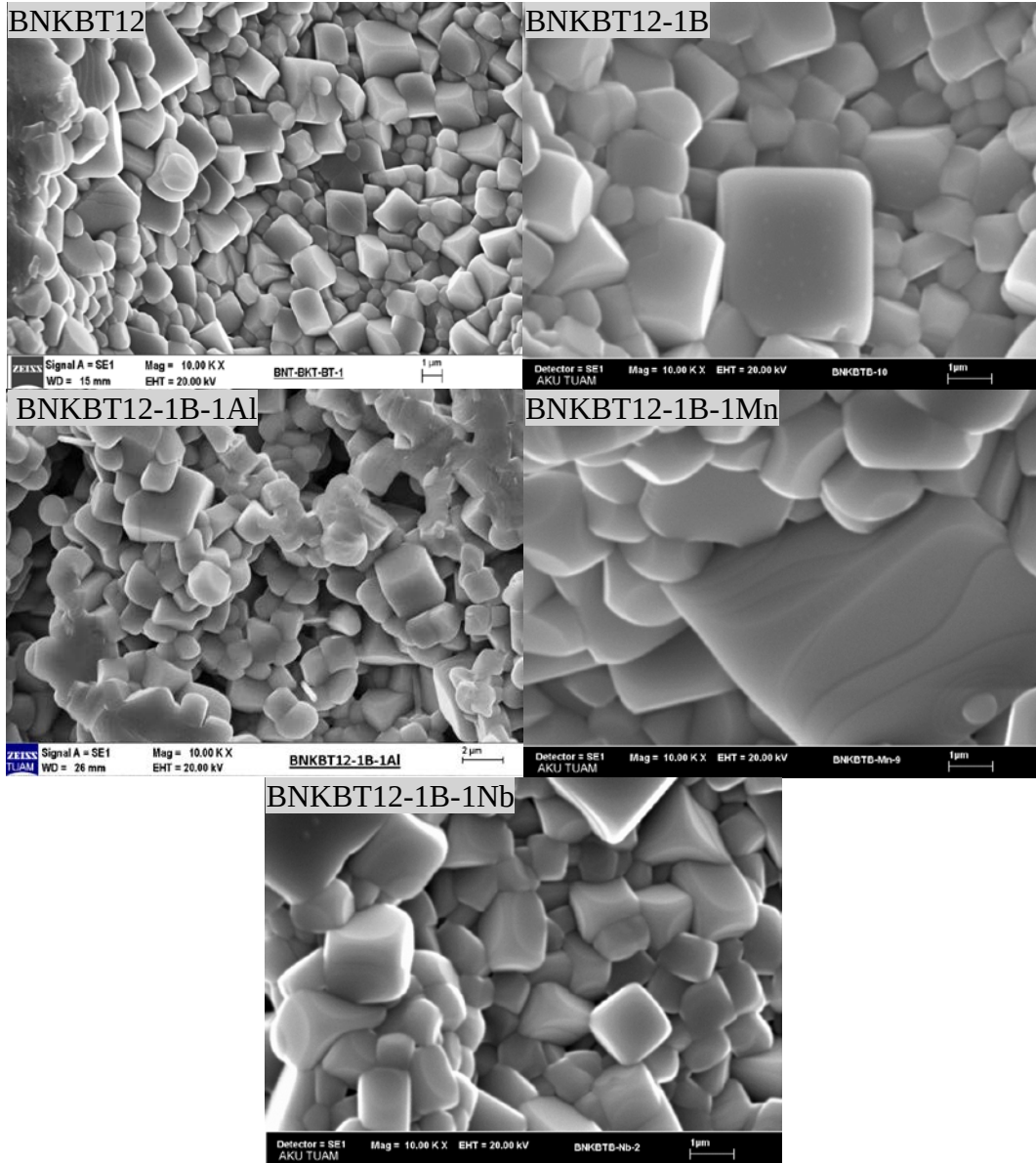
Sinterleme sonrası faz analizinde tüm seramiklerin perovskit yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, bazı 2θ açılarındaki piklerde ayrışmalar görülmektedir. Şekil 4.18’de, 38-48° arasındaki sinterleme sonrası XRD paternleri verilmiştir.

Şekil 4.18’de verilen dar tarama aralığındaki XRD sonuçlarında görüldüğü üzere; tüm kompozisyonların 39-42° ve 45-47° 2θ açılarındaki piklerinde ayrışma bulunmaktadır. Bu durum, üretilen seramiklerin morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip olduğuna ve rombohedral ile tetragonal simetrisinin bir arada bulunduğuna işaret etmektedir (Xu vd. 2016).

4.3.1.3 BNKBT12 Seramiklerin SEM ile Mikroyapı İnceleme Bulguları

Şekil 4.19’da, BNKBT12 seramiklere ait kırık yüzeyden alınan 10000x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Katkılandırmaya bağlı olarak mikroyapının önemli şekilde değiştiği görülmektedir. Elde edilen bulgulara göre;

- BNKBT12-1B seramiklerde, katkısız bileşime göre daha iri taneler olduğu görülmektedir.
- BNKBT12-1B-1Al seramiklerde daha ince ve homojen taneli bir mikroyapı mevcutken, daha fazla boşluk görülmektedir. Bu da yoğunluk testi sonuçları ile uyumaktadır.
- BNKBT12-1B-1Mn kompozisyonunda, akseptör davranışın bir sonucu olarak aşırı büyümüş taneler bulunmaktadır (Dai vd. 2016, Gul vd. 2020).
- Nb ilavesi ile daha ince ve homojen boyutlu tanelere sahip bir mikroyapı elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.19 BNKBT12 seramiklerin 10.000x büyütmede alınan mikroyapı görüntüleri.

4.3.2 BNKBT12 Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Bulguları

Bu bölümde, BNKBT12 seramiklere ait kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik, piezoelektrik, oda sıcaklığı ve 100°C’de zamana bağlı yaşlanma ve FE ölçümler, sıcaklığa bağlı dielektrik spektrometre ölçümleri ile depolarizasyon ve Curie sıcaklıkları (T_d ve T_C) verilmiştir.

4.3.2.1 BNKBT12 Seramiklerin Kutuplama Öncesi ve Sonrası Elektriksel Ölçümleri

Çalışmada üretilen BNKBT12 seramiklerden elektriksel ölçümler için elektrotlandıktan sonra, kutuplama işlemi öncesi LCR-metre ile 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülmüştür. Elde değerler çizelge 4.12’de verilmiştir. Sonuçlara göre; en yüksek ϵ_r (1783) değeri BNKBT12-1B-1Nb seramiklerde elde edilirken, en düşük $\tan\delta$ (0,0214) ise BNKBT12-1B-1Mn kompozisyonunda görülmektedir.

Çizelge 4.13’te 4,5 kV/mm elektrik alanı, oda sıcaklığı, 5 dakika süre şartlarında uygulanan kutuplama işlemi sonrası BNKBT12 seramiklerden alınan FE ve dielektrik ölçüm sonuçları yer almaktadır. Elde edilen sonuçlarda; BNKBT12-1B-1Nb seramiklerin 183 pC/N ile en yüksek d_{33} değerine sahip olduğu, BNKBT12-1B-1Mn seramiklerde $\tan\delta$ değerinin (0,0172) önemli derecede düştüğü, en düşük d_{33} değerini ise 1B katkılı bileşimin gösterdiği ancak katkısız göre ϵ_r ’de artış sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.12 BNKBT12 seramiklerin kutuplama öncesi elektriksel ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	C (pF)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKBT12	676	718	0.0352
BNKBT12-1B	669	779	0.0418
BNKBT12-1B-1Al	893	1293	0.0445
BNKBT12-1B-1Mn	950	899	0.0253
BNKBT12-1B-1Nb	1734	1639	0.0572

Çizelge 4.13 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin kutuplama işlemi sonrası alınan d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ ölçüm sonuçları.

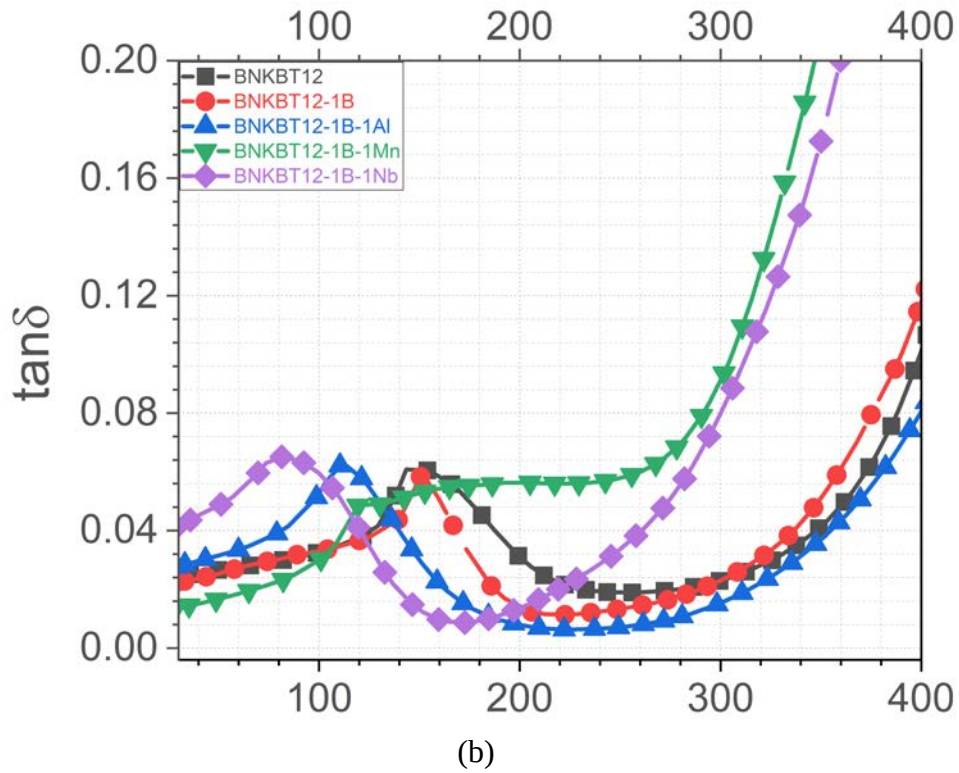
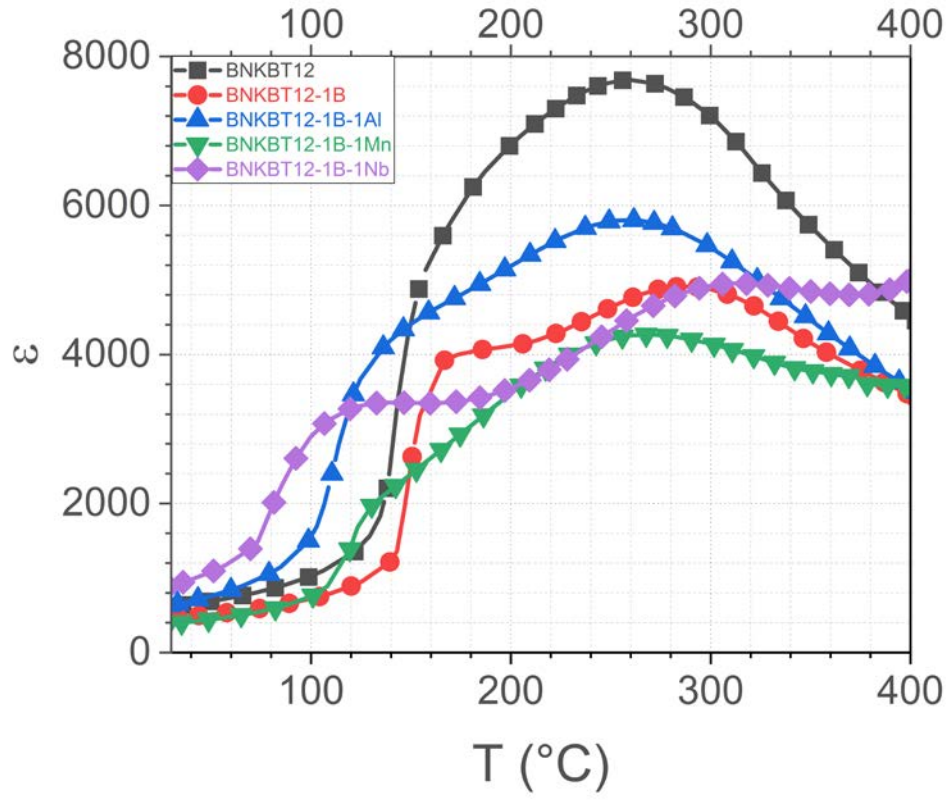
Kompozisyon	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKBT12	133	600	0,0252
BNKBT12-1B	119	645	0,0336
BNKBT12-1B-1Al	147	690	0,0287
BNKBT12-1B-1Mn	121	517	0,0172
BNKBT12-1B-1Nb	183	1090	0,0544

4.3.2.2 BNKBT12 Seramiklerin Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçüm Bulguları

Şekil 4.20’de, kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin 1 kHz frekansta ölçülen sıcaklığa bağlı dielektrik spektrumları verilmiştir. Curie sıcaklığı (T_C) dielektrik geçirgenlik (ϵ) değerindeki ikinci pik; T_d ise dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerindeki ilk pikin sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Anton vd. 2011). Buradan yola çıkılarak grafikler incelendiğinde, en yüksek T_C ve en düşük T_d değeri sırasıyla 310°C ve 78°C olarak BNKBT12-1B-1Nb seramiklerde ölçülmüştür. Katkısız kompozisyonla kıyaslandığında 1B-1Al katkılı seramikler dışında T_C değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Katkısız BNKNT12 seramiklerin en yüksek ϵ_m sonucunu verdiği görülürken, katkılı bileşimlerde ise BNKBT12-1B-1Al seramikler öne çıkmaktadır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin kompozisyona bağlı depolarizasyon (T_d), Curie sıcaklığı (T_C) ve maksimum dielektrik geçirgenlik (ϵ_m) değerleri.

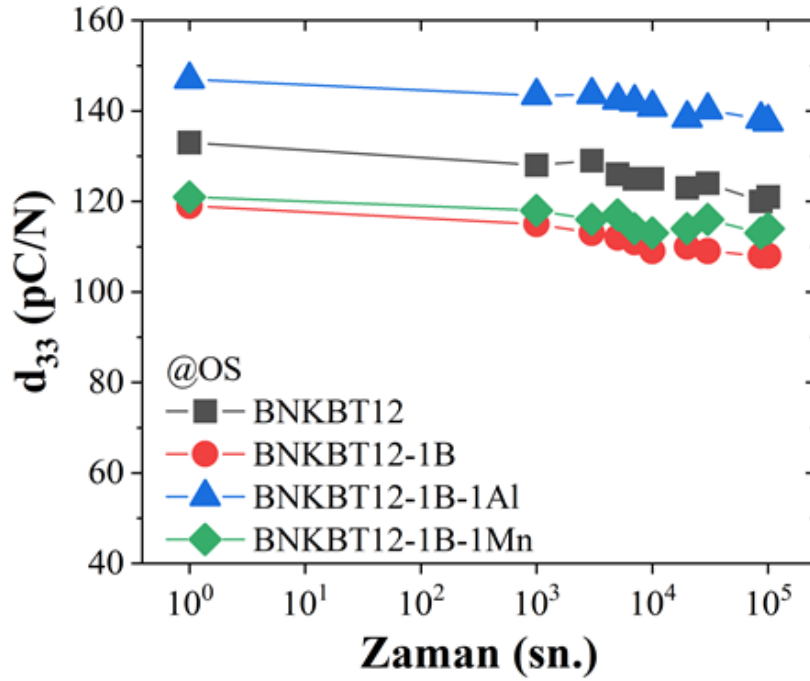
Kompozisyon	T_d (°C)	T_C (°C)	ϵ_m
BNKBT12	149	260	7683
BNKBT12-1B	151	289	4913
BNKBT12-1B-1Al	111	257	5804
BNKBT12-1B-1Mn	123	268	4267
BNKBT12-1B-1Nb	78	310	4955



Şekil 4.20 Kutuplanmış BNKBT12 seramiklerin 1 kHz frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik spektrum ölçümleri: a) Bağıl dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve b) dielektrik kayıp ($\tan\delta$).

4.3.2.3 BNKBT12 Seramiklerin Zamana Bağlı Depolarizasyon Bulguları

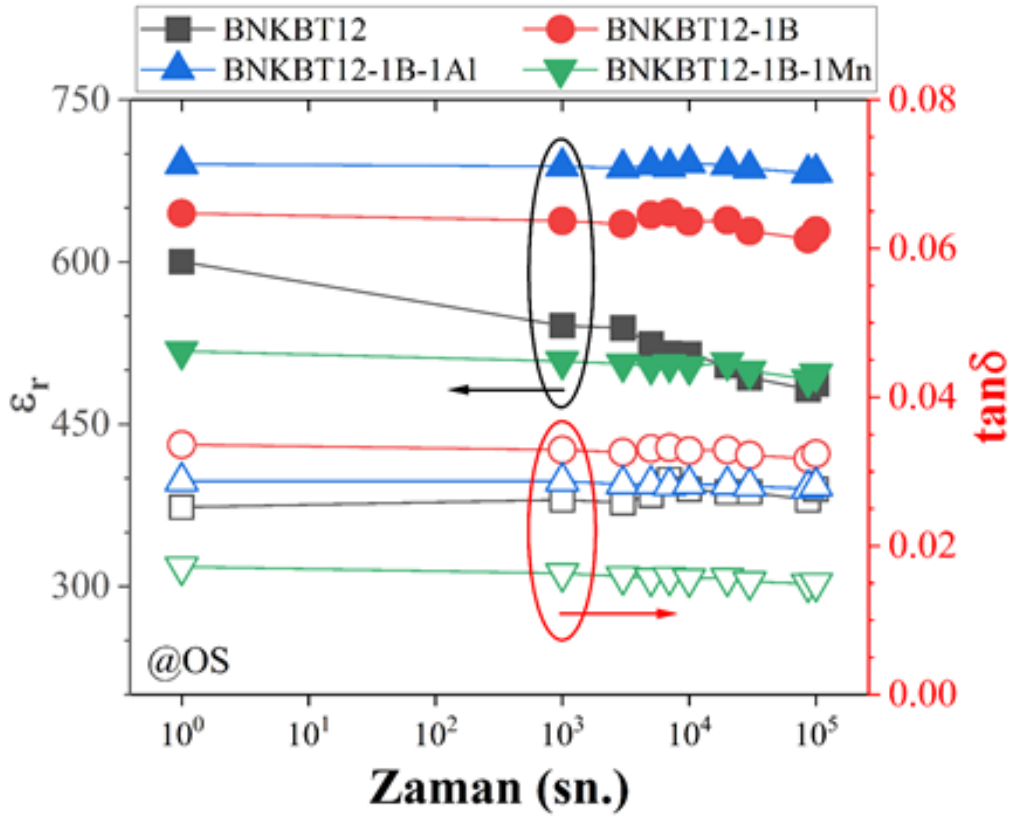
Şekil 4.21-4.24'te BNKBT12 seramiklerin kutuplama sonrası sırasıyla oda sıcaklığı ve 100°C'de zamana bağlı (10^5 sn. sonuna kadar) değişen d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri verilmiştir. Oda sıcaklığı sonuçları incelendiğinde, FE sabitinin tüm kompozisyonlar için benzer bir davranış gösterdiği, ancak dielektrik sabitinin katkısız BNKBT kompozisyonunda daha düşük değerlere indiği görülmektedir. Bunun yanı sıra hem başlangıçta hem de 10^5 saniye sonunda en yüksek d_{33} ve ϵ_r değerleri BNKBT-1B-1Al kompozisyonunda görülmüştür. Çizelge 4.15'te, alınan oda sıcaklığında 10^5 saniye sonunda alınan değerlerin değişimleri verilmiştir.



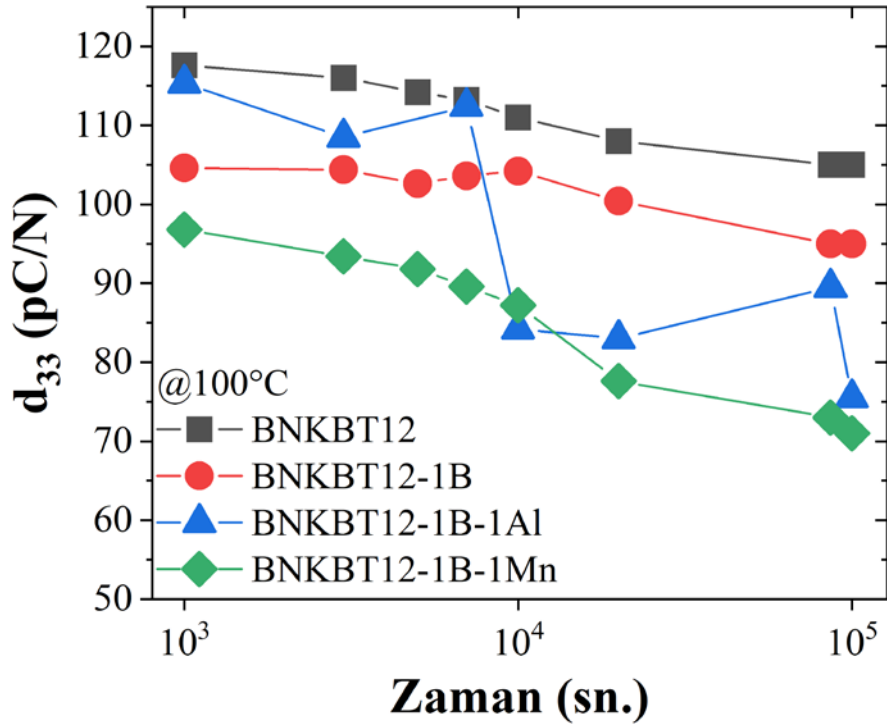
Şekil 4.21 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında zamana bağlı d_{33} değerlerindeki değişimi.

Çizelge 4.15 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında alınan 10^5 saniye sonundaki d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki yüzde (%) değişimleri.

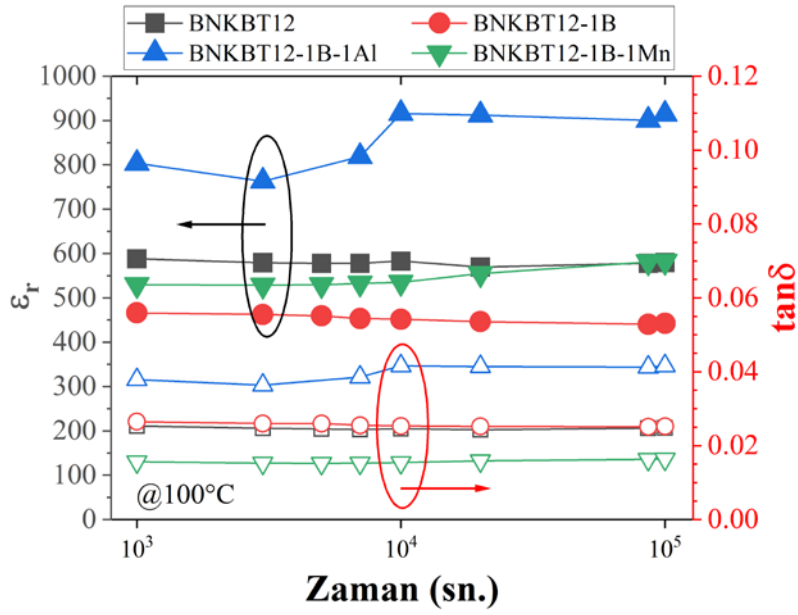
Bileşim	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKBT12	-9,0	-18,8	9,5
BNKBT12-1B	-9,2	-2,5	-3,6
BNKBT12-1B-1Al	-6,4	-1,1	-2,3
BNKBT12-1B-1Mn	-5,8	-4,0	-12,8



Şekil 4.22 BNKBT12 seramiklerin oda sıcaklığında zamana bağlı ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki değişimi.



Şekil 4.23 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10^5 saniye sonuna kadar alınan d_{33} değerleri.



Şekil 4.24 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10⁵ saniye sonuna kadar alınan ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri.

Çizelge 4.16 BNKBT12 seramiklerin 100°C sıcaklıkta 10⁵ saniye sonundaki d_{33} , ϵ_r ve $\tan\delta$ yüzde (%) değişimleri.

Bileşim	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$
BNKBT12	-10,7	-1,4	-2,1
BNKBT12-1B	-9,2	-5,1	-4,9
BNKBT12-1B-1Al	-34,5	13,7	9,8
BNKBT12-1B-1Mn	-26,7	9,9	5,1

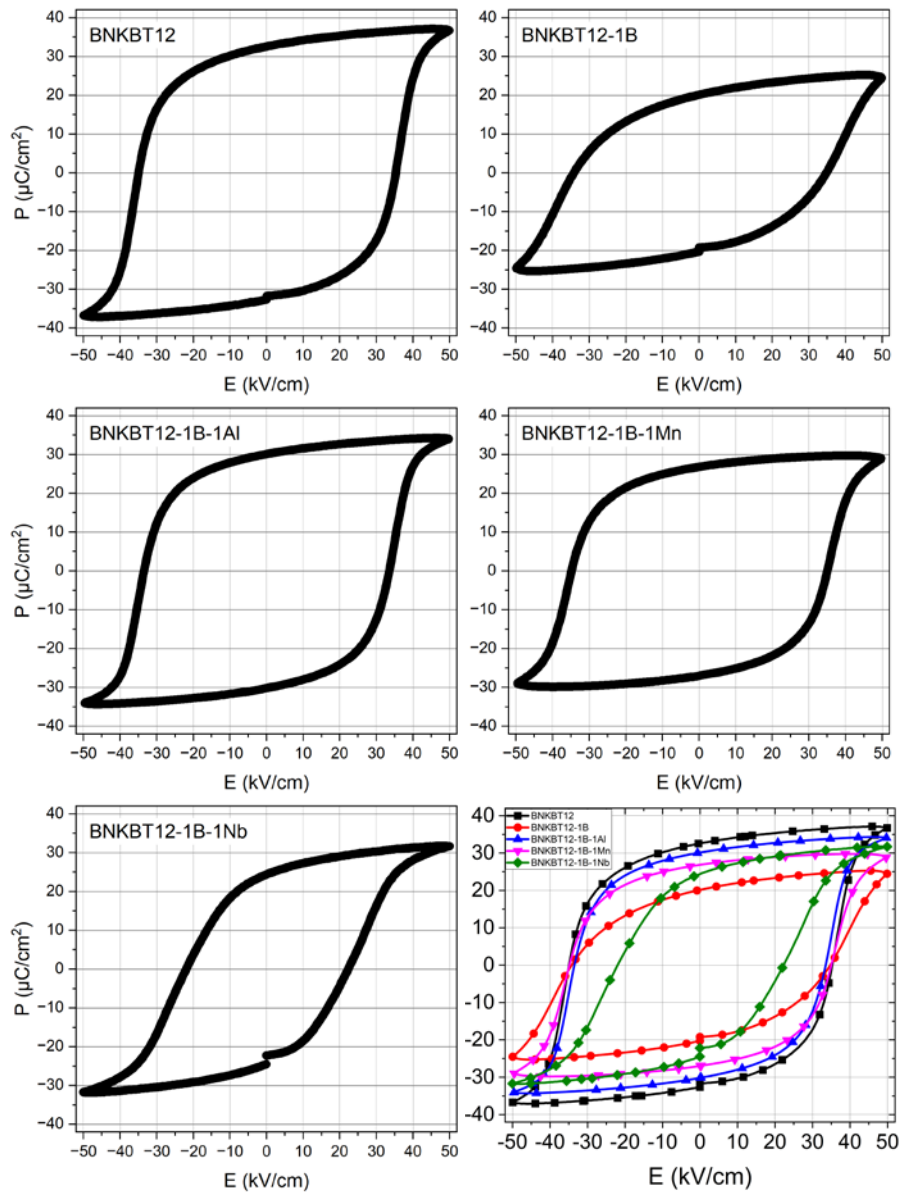
Öte yandan, 100°C sıcaklıkta alınan ölçümlere göre; BNKBT12-1B seramiklerin 10⁵ saniye sonuna kadarki d_{33} değerlerinin daha kararlı davrandığı görülmektedir. Dielektrik ölçüm sonuçlarında ise Al ve Mn katkılarına sahip bileşimlerde ϵ_r değerleri zamanla bir miktar artış göstermiştir (Çizelge 4.16).

4.3.2.4 BNKBT12 Seramiklerin Ferroelektrik Ölçüm Bulguları

Çizelge 4.17 ve şekil 4.25'te, BNKBT12 seramiklere ait oda sıcaklığında, 1 Hz frekansta ve 50 kV/cm elektrik alanı altında alınan ferroelektrik histeresiz (P-E) döngüleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, en yüksek kalıntı polarizasyon (P_r) ve doyum (P_s) polarizasyonu değerleri katkısız BNKBT12 seramiklerde alınmıştır. Diğer kompozisyonlarda polarizasyon değerleri düşerken, koersif elektrik alan (E_c) değerinin özellikle BNKBT12-1B-1Nb kompozisyonunda ciddi şekilde azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.17 BNKBT12 seramiklerin histeresiz ölçümlerinden elde edilen doyum ve kalıntı polarizasyon (P_s ve P_r) ile E_c değerleri.

Bileşim	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BNKBT12	36,7	36,2	35,1
BNKBT12-1B	24,7	20,1	34,7
BNKBT12-1B-1Al	34,0	30,1	33,6
BNKBT12-1B-1Mn	29,0	26,9	35,2
BNKBT12-1B-1Nb	31,7	24,4	22,4



Şekil 4.25 BNKBT12 seramiklerin ferroelektrik histeresiz döngüleri.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) esaslı ikili (BNT-BT, BNT-BKT) ve üçlü (BNT-BKT-BT) katı çözeltiler üretilerek farklı katkı elementlerinin piezoelektrik (d_{33}), dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$, T_d ve T_C) ve ferroelektrik (E_c , P_s ve P_r) özelliklerinin yanında kristal yapı ve mikroyapı üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmaya boyunca üretilen $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,06(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6), $0,80(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,20(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ (BNKT20) ve $0,854(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,12(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)-0,026(\text{BaTiO}_3)$ (BNKBT12) seramiklere donör ve akseptör davranışlar gösteren Al^{+3} , La^{+3} , Mn^{+3} ve Nb^{+5} ilaveleri B^{+3} ile birlikte yapılmıştır. Üretilen farklı kompozisyonlara sahip numunelerin kutuplama optimizasyonu, sıcaklığa ve frekansa bağlı dielektrik spektrum, zamana ve sıcaklığa bağlı depolarizasyon ve ferroelektrik histeresiz (P-E) ölçümleri alınmıştır. Çizelge 5.1-5.3'te, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, literatürden bazı veriler ile bir arada sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

BNBT6 seramiklerde;

- o Üretilen tüm seramikler %80 ve üzeri bağıl yoğunluğa sahip olup yapılan katkı atomuna bağlı olarak %96'ya ulaşıldığı görülmüştür.
- o Tüm kompozisyonların (111) ve (200) piklerinde ayrışma gösterdiği, yani hedeflenen MFS bileşimine sahip olduğu XRD analizi sonuçları ile ortaya konulmuştur.
- o Mn^{+3} ilavesinin aşırı tane büyümesine yol açtığı görülürken, B^{+3} ilavesinin daha ince ve homojen taneli bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir.
- o B^{+3} katkısının ara yere yerleşerek donör işlevi gösterdiği, kutuplanmayı ve elektriksel özellikleri önemli derecede iyileştirdiği; Al-Nb katkılarıyla birlikte ise en yüksek d_{33} değerine (201 pC/N) ulaşıldığı görülmüştür.
- o Mn^{+3} ilavesinin, akseptör işlevinden kaynaklı olarak kutuplanma için daha yüksek elektrik alan (3,5 kV/mm) ve sıcaklığı (60°C) gerektirdiği tespit edilmiştir.
- o En yüksek T_C , BNBT6-1B-1La-1Nb seramiklerde (325°C) ölçülmüştür. Yine aynı kompozisyonda T_d değerinin oda sıcaklığının altında kaldığı anlaşılmaktadır. Katkısız kompozisyonla kıyaslandığında BNBT6-1B-1Al seramikler dışında T_C değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1 BNBT6 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.

Katkı ve Oranı (%mol)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$	T_C (°C)	T_d (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Kaynak
Katkısız	125	625	0,0130	-	-	-	-	-	(Takenaka vd. 1991)
Katkısız	145	756	0,0216	277	209	31,8	28,2	26,5	Bu çalışma
1B	173	946	0,0326	277	95	34,3	30,4	26,5	Bu çalışma
0,1 Al	205	-	0,0563	294	87	36,58	32,64	30,59	(Jaita vd. 2020)
1B-1Al	158	971	0,0411	261	117	28,7	24,2	23,6	Bu çalışma
0,1Mn*	132	~600	~0,0150	-	-	-	-	-	(Fan vd. 2007)
1B-1Mn	150	579	0,0170	285	111	27,7	26,1	22,7	Bu çalışma
1Nb	118	1614	0,0460	-	-	-	-	-	(Li vd. 2004)
1B-1Nb	42	1505	0,0606	279	79	21,2	9,7	10,5	Bu çalışma
1La	125	1576	0,0560	-	-	-	-	-	(Li vd. 2004)
1B-1La	21	1073	0,0606	287	121	23,7	5,4	7,6	Bu çalışma
0,5Al-0,5Nb	-	-	-	-	-	~35	~27	~35	(Ullah vd. 2020)
1B-1Al-1Nb	201	984	0,0487	278	130	23,1	16,1	10,8	Bu çalışma
1La-1Nb	135	1664	0,0440	-	-	-	-	-	(Li vd. 2004)
1B-1La-1Nb	0	1601	0,0304	325	-	14,6	0,3	0,0	Bu çalışma

*Ağırlıkça yüzde (%).

BNKT20 seramiklerde;

- o Üretilen tüm seramikler %80 ve üzeri bağıl yoğunluğa sahip olup yapılan katkı atomuna bağlı olarak %97'ye ulaşıldığı görülmüştür.
- o Tüm kompozisyonların (111) ve (200) piklerinde ayrışma gösterdiği, yani hedeflenen MFS bileşimine sahip olduğu XRD analizi sonuçları ile ortaya konulmuştur.
- o BNKT20 ve BNKT20-1B seramiklerde, ince ve homojen tanelere sahip bir mikroyapı görülürken, BNKT20-1B-1Nb seramiklerde görece iri taneler bulunmaktadır. Al^{+3} ve Mn^{+3} katkılarının akseptör işlevlerinden kaynaklı oluşturdukları oksijen boşlukları sebebiyle aşırı büyümüş tanelere yol açtığı görülmüştür.
- o Kutuplama öncesi ve sonrasında en yüksek ϵ_r (1783 ve 1795) değeri Nb^{+5} katkılı kompozisyonda görülürken, en düşük $\tan\delta$ (0,0214 ve 0,0254) ise Mn^{+3} katkısıyla

elde edilmiştir. Bu sonuçlar, yapılan katkıların sırasıyla donör ve akseptör davranışlarıyla uyumluluk göstermektedir.

- o Kutuplama sonrası en yüksek d_{33} değeri 173 pC/N olarak BNKT20-1B-1Al seramiklerde elde edilirken, 167 pC/N'lık d_{33} ile birlikte düşük $\tan\delta$ gösteren 1B-1Mn katkılı kompozisyon öne çıkmaktadır. BNKT20-1B-1Nb seramiklerin ise 6 pC/N gibi oldukça düşük bir sonuç vermesi dikkat çekmektedir.
- o Dielektrik spektrometre ölçümlerinde birbirine yakın T_C değerleri görülürken, BNKT20-1B bileşiminin yaklaşık 45°C kadar daha düşük sonuç alınmıştır. Buna karşın, katkısız ve 1B katkılı kompozisyon dışında T_d 'nin 100°C altında kaldığı görülmektedir. BNKT20-1B-1Nb seramiklerin düşük d_{33} ve düşük T_d değerlerine sahip olmasının antiferroelektrik özellikten kaynaklandığı düşünülebilir. Histeresiz ölçüm sonuçları ile gelecek çalışmalarda bu durum daha net ortaya konulabilir.

Çizelge 5.2 BNKT20 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.

Katkı ve Oranı (%mol)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$	T_C (°C)	T_d (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Kaynak
Katkısız	190	945	0,0186	-	-	-	-	-	(Zhang vd. 2008)
2 Sn	-	1235	0,0480	262	-	-	18,4	18,6	(Truong-Tho ve Vuong 2020)
2 Nb	625*	~1250	~0,050	~325	-	-	4,6	60	(Wang vd. 2017)
Katkısız	142	744	0,0340	298	129	-	-	-	Bu çalışma
1B	145	801	0,0416	252	130	-	-	-	Bu çalışma
1B-1Al	173	1000	0,0430	289	75	-	-	-	Bu çalışma
1B-1Mn	167	865	0,0254	295	88	-	-	-	Bu çalışma
1B-1Nb	6	1795	0,0588	300	48	-	-	-	Bu çalışma

* d_{33}^* (pm/V)

BNKBT12 seramiklerde;

- o Üretilen tüm seramikler %90 üzeri bağıl yoğunluğa sahip olup, katkısız bileşimde %97, yapılan katkı atomuna bağlı olarak %94'e ulaşıldığı görülmüştür.
- o Tüm kompozisyonların (111) ve (200) piklerinde ayrışma gösterdiği, yani hedeflenen MFS bileşimine sahip olduğu XRD analizi sonuçları ile ortaya konulmuştur.
- o BNKBT12-1B seramiklerde, katkısız bileşime göre daha iri taneler olduğu görülmektedir. BNKBT12-1B-1Mn kompozisyonunda, akseptör davranışın bir sonucu olarak aşırı büyümüş taneler bulunmaktadır.
- o Elektriksel ölçümler kapsamında alınan d_{33} ve ϵ_r ölçümlerinde en yüksek değerlerin (183 pC/N ve 1090) BNKBT12-1B-1Nb seramiklerde; $\tan\delta$ değerinin ise Mn ilavesiyle 0,02'nin altına (0,0172) indiği görülmektedir.
- o Dielektrik spektrometre analizlerinde; en düşük T_d ile en yüksek T_c değerleri 78 ve 310°C olarak BNKBT12-1B-1Nb kompozisyonunda elde edilirken, B ilavesi ile T_d 'nin yükseldiği, yine bu kompozisyonda ϵ , Mn katkılı kompozisyonda ise $\tan\delta$ değerinin yüksek sıcaklıklarda nispeten yatay bir seyir gösterdiği tespit edilmiştir. Oda sıcaklığından 100°C'ye kadar olan aralıkta en yüksek ϵ değerleri BNKBT12-1B-1Nb seramiklerde elde edilip, aynı sıcaklık aralığında en düşük $\tan\delta$ değerleri ise BNKBT12-1B-1Mn bileşiminde görülmüştür.
- o Oda sıcaklığında alınan zamana bağlı depolarizasyon ölçümlerinde, ölçümlerin takip edildiği 10^5 saniye sonunda BNKBT12-1B-1Al seramiklerin daha yüksek d_{33} ve ϵ_r değerlerine sahip olduğu görülürken, en düşük $\tan\delta$ ise Mn katkılı bileşimde elde edilmiştir. BNKBT12 katkısız bileşimin ϵ_r değerlerinde zamanla daha fazla düşüş görülmüştür.
- o 100°C sıcaklıkta alınan zamana bağlı ölçümlerde d_{33} değeri en kararlı kompozisyon BNKBT12-1B olurken, Al ve Mn katkılarına sahip bileşimlerde ϵ_r ve $\tan\delta$ değerleri zamanla bir miktar artış göstermiştir.
- o P-E ölçümleri sonuçlarına göre; en yüksek P_s (36,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve P_r (36,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) katkısız BNKBT12 seramiklerde, en düşük E_c ise 1B-1Nb katkılı bileşimde elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 BNKBT12 seramiklerin elektriksel karakterizasyon sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.

Katkı ve Oranı (%mol)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$	T_C (°C)	T_d (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Kaynak
Katkısız	295*	-	-	-	-	-	22,5	25	(Shieh vd. 2007)
1 Nd	586*	~800	~0,040	340	-	35	6,7	8,9	(Gozuacik vd. 2021)
2 Nb	573*	~1750	~0,05	~300	~60	~40	~9	10	(Obilor vd. 2018)
Katkısız	133	600	0,0252	260	149	36,7	36,2	35,1	Bu çalışma
1B	119	645	0,0336	289	151	24,7	20,1	34,7	Bu çalışma
1B-1Al	147	690	0,0287	257	111	34,0	30,1	33,6	Bu çalışma
1B-1Mn	121	517	0,0172	268	123	29,0	26,9	35,2	Bu çalışma
1B-1Nb	183	1090	0,0544	310	78	31,7	24,4	22,4	Bu çalışma

* d_{33}^* (pm/V)

Çizelge 5.4'te, çalışma boyunca üretilen tüm kompozisyonlara ait tolerans faktörü (t) ve T_C değerleri sunulmuştur. Hesaplama için kullanılan denklemde ara yer atomu olmadığından bor (B) atomunun etkisi ihmal edilmiştir. Genellikle daha küçük t'ye sahip malzemelerin daha yüksek T_C 'ye sahip olduğu görülmektedir.

Gelecek çalışma önerileri olarak;

- La ve Nb katkılı seramiklerde AFE özelliklerin ayrıntılı incelemesi.
- BNBT6-1B-1Al-1Nb seramiklerde elde edilen yüksek d_{33} sabitine (201 pC/N) karşın düşük kalan (%82'lik) yoğunluğun iyileştirilmeye çalışılması.
- Katkıların kristal yapı üzerine etkilerinin ayrıntılı inceleneceği Rietveld analizleri içeren bir çalışma sunulabilir.

Çizelge 5.4 Çalışma boyunca üretilen kompozisyonların t ve T_C değerleri.

Bileşim	t	T _C (°C)
BNBT6	0.9702	277
BNBT6-1B	0.9626	277
BNBT6-1B-1Al	0.9558	261
BNBT6-1B-1La	0.9506	287
BNBT6-1B-1Mn	0.9552	285
BNBT6-1B-1Nb	0.9504	279
BNBT6-1B-1Al-1Nb	0.9556	278
BNBT6-1B-1La-1Nb	0.9456	325
BNKT20	0.9734	298
BNKT20-1B	0.9587	252
BNKT20-1B-1Al	0.9590	289
BNKT20-1B-1Mn	0.9585	295
BNKT20-1B-1Nb	0.9585	300
BNKBT12	0.9723	260
BNKBT12-1B	0.9576	289
BNKBT12-1B-1Al	0.9579	257
BNKBT12-1B-1Mn	0.9574	268
BNKBT12-1B-1Nb	0.9574	310

6. KAYNAKLAR

- Abbak S, 2017, Bor Katkılı Kurşunsuz Piezoelektriklerde Akseptör İlavesinin Depolarizasyona Etkileri, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s, Afyonkarahisar.
- Aksel E, Jones J L, 2010, Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators, *Sensors*, 10, 1935-1954.
- Anton E M, Jo W, Damjanovic D, Rdel J, 2011, Determination of depolarization temperature of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based lead-free piezoceramics, *Journal of Applied Physics*, 110, 094108.
- Bharadwaj S R, Varma S, Wani B N, 2012, In *Functional Materials*, Banerjee S, Tyagi A K (Ed.), 16 - Electroceramics for Fuel Cells, Batteries and Sensors. (639-674), Elsevier, London.
- Callister W, Rethwisch D G, 2018, *Materials Science and Engineering An Introduction*, Wiley, 980p, Hoboken, NJ.
- Cao J, Wang Y, Li Z, 2017, Effect of La doping on the electrical behaviors of BNT-BT based ceramics, *Ferroelectrics*, 520, 224-230.
- Chauhan A, Patel S, Vaish R, Bowen C R, 2015, Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors, *Materials*, 8, 8009-8031.
- Chung D D L, Xi X, 2023, A review of cement-based materials as electroceramics, *Ceramics International*, 49, 24621-24642.
- Coondoo I, Panwar N, Kholkin A, 2013, Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives, *Journal of Advanced Dielectrics*, 03, 1330002.
- Dai Y J, Zhao Y J, Zhao Z, Zhao Z H, Zhou Q W, Zhang X W, 2016, High electrostrictive strain induced by defect dipoles in acceptor-doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 275303.
- Dani S S, Tripathy A, Alluri N R, Balasubramaniam S, Ramadoss A, 2022, A critical review: the impact of electrical poling on the longitudinal piezoelectric strain coefficient, *Materials Advances*, 3, 8886-8921.

- Dittmer R, 2013, Lead-Free Piezoceramics – Ergodic and Nonergodic Relaxor Ferroelectrics Based on Bismuth Sodium Titanate, Technische Universitat Darmstadt, PhD. Thesis, 225p, Darmstadt.
- Eitel R E, 2003, Novel Piezoelectric Ceramics: Development of High Temperature, High Performance Piezoelectrics on The Basis of Structure, The Pennsylvania State University, PhD. Thesis, 174p, Pennsylvania.
- Fan G F, Lu W Z, Wang X H, Liang F, 2007, Effects of manganese additive on piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Journal of Materials Science*, 42, 472-476.
- Fu P, Xu Z, Chu R, Li W, Zang G, Hao J, 2010, Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of La_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Materials and Design*, 31, 796-801.
- Genenko Y A, Glaum J, Hoffmann M J, Albe K, 2015, Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 192, 52-82.
- Gotmare S W, Leontsev S O, Eitel R E, 2010, Thermal degradation and aging of high-temperature piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 1965-1969.
- Gozuacik N K, Bayir M C, Mensur-Alkoy E, Alkoy S, 2021, Origin of the Large Field-Induced Strain and Enhanced Energy Storage Response of Rare-Earth-Doped Lead-Free $0.854\text{BNT-}0.12\text{BKT-}0.026\text{BT}$ Ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68, 2576-2584.
- Gul M, Gurbuz M, Gokceyrek A B, Toktaş A, Kavas T, Dogan A, 2020, Effect of Manganese Addition on $94\text{NBT-}6\text{BT}$ Lead Free Multilayer Ceramics, *Universal Journal of Materials Science*, 8, 1-10.
- Gül M, 2019, Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramiklerin Tasarımı, Üretimi ve Elektriksel Yorulma Davranışlarının Karakterizasyonu, Doktora Tezi, 202s, Afyonkarahisar.
- Han W H, Koh J H, 2018, Shrinkage mechanism and enhanced piezoelectric properties of Ta doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ lead free ceramics, *Ceramics International*, 44, 5352-5358.

- Hasaneen M F, Mahmoud A E, Alrowaili Z A, Ezzeldien M, 2022, High electric field-induced relaxor to ferroelectric phase transition in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.2})\text{TiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--}(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ Pb-free piezoelectric ceramic, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 128, 325.
- Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T, 2008, Phase diagrams and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solutions, *Journal of Applied Physics*, 104, 124106.
- Jaffe B, Cook W R, Jaffe H, 1971, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 317p, New York.
- Jaiban P, Theethuan T, Khumtrong S, Lokakaew S, Watcharapasorn A, 2022, The effects of donor (Nb^{5+}) and acceptor (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) doping at B-site on crystal structure, microstructure, and electrical properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 162909.
- Jaitha P, Manotham S, Rujijanagul G, 2020, Influence of Al_2O_3 nanoparticle doping on depolarization temperature, and electrical and energy harvesting properties of lead-free $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics, *RSC Advances*, 10, 32078-32087.
- Jin J, Wu F, Wang J, Zhang C, Lin W, Liu D, Yang B, 2020, Influence of MoO_3 on electrical properties and thermal depolarization of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ lead-free piezoceramics, *Journal of Applied Physics*, 127, 234102.
- Kamal A A, Morshidy H Y, Salem A, Mahmoud A E, 2022, The effect of domain switching on the lattice symmetry and dielectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.2})\text{TiO}_3\text{--}0.2\text{SrTiO}_3\text{--}(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ piezo-ceramic by poling field, *Materials Chemistry and Physics*, 288, 126420.
- Karakaya M, Erdem E, Akdogan Y, Adem U, 2023, Effects of different precursors on the aging and electrocaloric properties of Mn-doped $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 1871.
- Kittel C, 1951, Theory of Antiferroelectric Crystals, *Physical Review*, 82, 729-732.

- Kong Y, Zhao H, Li L, Long Y, Hao J, 2020, Effects of oxide additives on the electrical properties of sodium bismuth titanate-based lead-free ceramics, *Materials Research Bulletin*, 122, 110699.
- Kuang H, Liang T, He X, Wu S, Oleg V, Pang D, 2023, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of rare earth Sm-doped 0.94 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06 BaTiO₃ lead-free ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170913.
- Li H D, Feng C De, Yao W L, 2004, Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ morphotropic-phase-boundary composition, *Materials Letters*, 58, 1194-1198.
- Liu W, Ma X, Ren S, Lei X, Liu L, 2020, Tunable phase transition in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ by B-site cations, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126, 269.
- Liu X, 2015, Design and development of high-performance lead-free piezoelectric ceramics, Iowa State University, Ph. D., 151p, Ames, Iowa.
- Liu Y, Shen B, Fan J, Qi X, Sun E, Zhang R, 2023, Dynamic hysteresis relation for guiding poling condition of high-performance KNN-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 43, 4044-4050.
- López-Juárez R, González F, Villafuerte-Castrejón M E, 2011, In *Ferroelectrics - Material Aspects, Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure*. (305-330), InTech, Rijeka, Croatia.
- Makiuchi Y, Aoyagi R, Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T, 2005, (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ - BaTiO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 4350-4353.
- Meng T, Li Q, Zhou C, Li W, Cheng S, Yuan C, Xu J, Rao G, 2022, Enhanced field-induced-strain by maximizing reversible domain switching contribution via eliminating negative strain in (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-based ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 6802-6815.
- Moulson A J, Herbert J M, 2003, *Electroceramics: Materials Properties and Applications*, Wiley, New York.

- Moure C, Peña O, 2015, Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Progress in Solid State Chemistry*, 43, 123-148.
- Nguyen T N, Thong H C, Zhu Z X, Nie J K, Liu Y X, Xu Z, Soon P S, Gong W, Wang K, 2021, Hardening effect in lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Materials Research*, 36, 996-1014.
- Obilor U, Pascual-gonzalez C, Murakami S, Reaney I M, Feteira A, 2018, Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics, *Materials Research Bulletin*, 97, 385-392.
- Ozgul M, 1998, *Electrochemical Phenomena in Piezoelectric Ceramics Leading to Polarization Fatigue*, The Pennsylvania State University, The Graduate School, Master, 132p, Pennsylvania.
- Ozgul M, 2003, *Polarization Switching and Fatigue Anisotropy in Relaxor-Lead Titanate Ferroelectric Single Crystals*, The Pennsylvania State University, PhD. Thesis, 218p, Pennsylvania.
- Ozgul M, Kucuk A, 2016, B2O3 doping in 0.94(Bi0.5Na0.5)TiO3-0.06BaTiO3 lead-free piezoelectric ceramics, *Ceramics International*, 42, 19119-19123.
- Prewitt A D, 2012, *Effects of the Poling Process on Dielectric, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Lead Zirconate Titanate*, University of Florida, Ph.D. Thesis, 159p, Gainesville, Florida.
- Prewitt A D, Jones J L, 2011, Effects of the poling process on piezoelectric properties in lead zirconate titanate ceramics, *Ferroelectrics*, 419, 39-45.
- Priya S, Song H C, Zhou Y, Varghese R, Chopra A, Kim S G, Kanno I, Wu L, Ha D S, Ryu J, vd., 2019, *A Review on Piezoelectric Energy Harvesting: Materials, Methods, and Circuits*, *Energy Harvesting and Systems*, 4, 3-39.
- Qaisar S A, 2013, *Fatigue and High Temperature Behaviour of the La-doped Bismuth-Ferrite Lead-Titanate System*, University of Leeds, PhD Thesis, 175p, Leeds.
- Quinteros C P, Antoja-Lleonart J, Noheda B, 2021, Plausible physical mechanisms for unusual volatile/non-volatile resistive switching in hfo2-based stacks, *Condensed Matter*, 6, 1-14.

- Rahaman M M, 2016, Ferroelectric phase transition and dynamical behavior of PNRs of potassium tantalate niobate crystals : broadband inelastic light scattering study, University of Tsukuba, Ph.D. Thesis, 85p, Tsukuba.
- Randall C A, Fan Z, Reaney I, Chen L Q, Trolier-McKinstry S, 2021, Antiferroelectrics: History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 104, 3775-3810.
- Reichmann K, Feteira A, Li M, 2015, Bismuth Sodium Titanate based materials for piezoelectric actuators, *Materials*, 8, 8467-8495.
- Sapper E, Dittmer R, Damjanovic D, Erdem E, Keeble D J, Jo W, Granzow T, Rödel J, 2014, Aging in the relaxor and ferroelectric state of Fe-doped $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics, *Journal of Applied Physics*, 116, 104102.
- Shannon R D, 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767.
- Sharma S, Kumar R, Talha M, Vaish R, 2021, Design of spatially varying electrical poling for enhanced piezoelectricity in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$, *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 17, 99-118.
- Shieh J, Lin Y C, Chen C S, 2010, Influence of phase composition on electrostrains of doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics, *Smart Materials and Structures*, 19, 094007.
- Shieh J, Wu K C, Chen C S, 2007, Switching characteristics of MPB compositions of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics, *Acta Materialia*, 55, 3081-3087.
- Shkuratov S I, Lynch C S, 2022, A review of ferroelectric materials for high power devices, *Journal of Materiomics*, 8, 739-752.
- Shrout T R, Zhang S J, 2007, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *Journal of Electroceramics*, 19, 113-126.

- Smolenski G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, Krainik N N, 1961, New Ferroelectrics of Complex Composition IV, Sov Phys Solid State, 2651-2654.
- Soo Sung Y, Ho Kim M, 2010, In Ferroelectrics, Condo I (Ed.), Effects of B-site Donor and Acceptor Doping in Pb-free (Bi 0.5 Na 0.5)TiO 3 Ceramics. (218-230), InTech, Rijeka, Croatia.
- Sowmya N S, Varade P, Venkataramani N, Kulkarni A R, 2020, Lead-free Na0.4K0.1Bi0.5TiO3 ceramic: Poling effect and enhancement in electromechanical and piezoelectric voltage coefficient, Journal of the European Ceramic Society, 40, 5384-5391.
- Steinhausen R, Pientschke C, Kuvatov A Z, Langhammer H T, Beige H, Movchikova A A, Malyshkina O V., 2008, Modelling and characterization of piezoelectric and polarization gradients, Journal of Electroceramics, 20, 47-52.
- Takenaka T, Maruyama K, Sakata K, 1991, (Bi1/2Na1/2){TiO}3-{BaTiO}3System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, 30, 2236-2239.
- Tan X, Ma C, Frederick J, Beckman S, Webber K G, 2011, The antiferroelectric ↔ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 94, 4091-4107.
- Tetik H Ş, 2021, Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Özelliklerinin Mikroyapı Tasarımı ile Geliştirilmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 168s, Eskişehir.
- Trelcat J F, Courtois C, Rguiti M, Leriche A, Duvigneaud P H, Segato T, 2012, Morphotropic phase boundary in the BNT-BT-BKT system, Ceramics International, 38, 2823-2827.
- Truong-Tho N, Vuong L D, 2020, Sintering behavior and enhanced energy storage performance of SnO 2-modified Bi 0.5 (Na 0.8 K 0.2) 0.5 TiO 3 lead-free ceramics, Journal of Electroceramics, 45, 47-55.
- Uchino K, 2010a, Advanced Piezoelectric Materials, Woodhead Publishing Limited, 694p, Cambridge, UK.

- Uchino K, 2010b, *Ferroelectric Devices*, CRC Press, 367p, Boca Raton, FL.
- Ullah M, Ullah A, Khan H U, Ahmad I, Kim I W, 2020, Dielectric, Ferroelectric and Strain Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics, *Journal of the Korean Physical Society*, 76, 145-149.
- Wang C, Xia T, Lou X, Tian S, 2017, Giant strain response in 2 mol% Nb-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Materials Science*, 52, 11337-11345.
- Waser R, Böttger U, Tiedke S, 2005, *Polar oxides : properties, characterization, and imaging*, Wiley-VCH, 387p, Weinheim.
- Xie K, Peng Q, Li Y, Tan C, 2023, Poling lead zirconate titanate ceramics with the assistance of stress, *Ceramics International*, 49, 13339-13346.
- Xu Y, Liu X, Wang G, Liu X, Feng Y, 2016, Antiferroelectricity in tantalum doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Ceramics International*, 42, 4313-4322.
- Yalçın M C, 2017, BiNaTiO_3 ve KNaNbO_3 Tabanlı Piezoelektrik Seramiklerde Katkılandırmayla Değişen Sinterleme Koşullarının Optimizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 101s, Afyonkarahisar.
- Yan B, Fan H, Wang C, Zhang M, Yadav A K, Zheng X, Wang H, Du Z, 2020, Giant electro-strain and enhanced energy storage performance of $(\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ co-doped $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 lead-free ceramics, *Ceramics International*, 46, 281-288.
- Yeniyl E, 2018, Güneş Kollektörlerinin Ultrasonik Dikiş Kaynağı ile Birleştirilmesinde İşlem Parametrelerinin Bağlantı Kalitesine Etkileri, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Mersin.
- Zhang S, Xia R, Shrout T R, 2007, Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceramics*, 19, 251-257.

Zhang Y R, Li J F, Zhang B P, 2008, Enhancing electrical properties in NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics by optimizing sintering temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 2716-2719.

Zhu M, Liu L, Hou Y, Wang H, Yan H, 2007, Microstructure and electrical properties of MnO-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 120-124.



Özgöl M, Abbak S, 2017, Mn⁺³ ve Nb⁺⁵ Katkılı BNT-BT Kurşunsuz FE Malzemelerde Bor İlavesinin Elektriksel Özelliklere Etkileri, Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, 17, 710-716.

Diğer konular

