



**CeO₂ VE B₂O₃ KATKILI BNT-BT KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye AKSOY

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CeO₂ VE B₂O₃ KATKILI BNT-BT KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sümeyye AKSOY

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CeO₂ VE B₂O₃ KATKILI BNT-BT KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sümeyye AKSOY

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL

1950'lerde keşfedilen Kurşun Zirkonat-Kurşun Titanat, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ya da kısaltmasıyla PZT günümüze kadar en yaygın kullanım alanı bulan piezoelektrik seramik malzeme olmuştur. Ancak çevresel kaygıların artışı ve insan sağlığı üzerindeki bilinçlenme ile çeşitli ülkelerde PZT gibi kurşun içeren malzemelerin kullanımıyla ilgili yeni sınırlamalar ve düzenlemeler getirilmeye başlanmıştır. Kurşun, çevre ve sağlık problemlerine yol açan zehirli (toksik) bir elementtir. Bu yüzden PZT'nin üstün özelliklerini gösterebilen, doğa dostu, kurşun içermeyen yeni piezoelektrik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Bu çalışmada yüksek saflıktaki oksit tozlardan farklı mol oranlarında Ce^{+3}/Ce^{+4} ve/veya B^{+3} katkılı $(Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06})TiO_3$ (BNT-6BT) perovskit yapılı kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin katı hal yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. B^{+3} kationlarının çok küçük iyonik yarıçapları ile BNT-6BT perovskit kristal yapısında ara yer pozisyonuna yerleşeceği ve donör davranışı göstererek yumuşak (soft) piezoelektrik etkiye yol açacağı ve böylece kutuplanma (poling) davranışını kolaylaştırıcı rol oynayacağı ön görülmüştür. Ayrıca donör işlevi görmesi beklenen bor (B^{+3}) ile birlikte iki farklı değerliğe sahip olabilen seryum (Ce^{+3} veya Ce^{+4}) katkısı yapılarak görece daha düşük voltajda kutuplanabilirlik sağlanması amaçlanmıştır. Farklı valans durumlarına bağlı olarak donör ya da izovalent katkı olarak da işlev gösteren Ce katkısından beklenen etkilerden bir diğeri de dielektrik sabit (ϵ_r) artışıdır. Tez çalışması kapsamında B^{+3} ve Ce^{+3}/Ce^{+4} iyonlarının ayrı ayrı ve birlikte ($B^{+3} - Ce^{+3}/Ce^{+4}$) dopant olarak molce %0-1,5 arasında

değişen oranlarda kullanılmalarının kurşunsuz piezoelektrik BNT-6BT elektronik seramiklerin yapı ve özellikleri üzerine etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

Katı hal yöntemiyle üretilen Ce ve/veya B katkılı BNT-6BT tozları kalsinasyon işleminin ardından X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenerek perovskit faz oluşumu teyit edilmiştir. Tek eksenli preste ön şekillendirmenin ardından soğuk izostatik preste (CIP) 150 MPa basınç altında nihai şekillendirme ile tek fazlı tozlardan disk şeklinde numuneler elde edilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Mikroyapısal ve elektriksel karakterizasyonlar için paralel yüzeyleri zımparalama ve parlatma işleminden geçen disk şeklindeki numuneler altın (Au) ile kaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kırık yüzeyden mikroyapısal özellikler incelenmiştir. Elektriksel ölçümler kapsamında öncelikle oda sıcaklığında kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri 1 kHz frekansta LCR-metre ile ölçülmüştür. Ferroelektrik özellik ölçümleri (polarizasyon-elektrik alan P-E histeresiz döngüleri) numunelere artan bipolar elektrik alan ve değişen frekanslar uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Doyum ve kalıcı polarizasyon değerleri (P_{max} , P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerleri P-E grafiklerinden elde edilmiştir. Piezoelektrik özelliklerin belirlenmesi için tüm numuneler silikon yağ banyosu içerisinde oda sıcaklığında 5 dakika süresince 3-5 kV/mm aralığında DC elektrik alan altında kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden sonra numunelerde piezo test cihazı ile piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları hem B hem de Ce katkısının ayrı ayrı ve birlikte gerçekleştirildiği BNT-6BT kurşunsuz piezoelektrik seramiklerde farklı dielektrik, piezoelektrik ve/veya ferroelektrik özelliklerde olumlu etkilerinin olduğunu göstermektedir. Farklı özellikler için elde edilen olumlu sonuçların hedeflenen uygulamalara bağlı olarak dikkate alınması durumunda önemli katkılar sunma potansiyeli bulunmaktadır.

2021, xi + 47 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz Piezoelektrik, Dielektrik, Piezoelektrik, Ferroelektrik, Bor katkılama, Seryum katkılama.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CeO₂ AND B₂O₃ DOPED LEAD-FREE BNT-6BT PIEZOELECTRIC MATERIALS

Sümeyye AKSOY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Metin ÖZGÜL

Since its discovery in 1950s, Lead Zirconate-Lead Titanate, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ or PZT has been the most commonly used piezoelectric ceramic material in various applications. However with increasing environmental concerns and consciousness on human health new limitations and regulations on the use of lead containing materials such as PZT were started to be introduced in many countries. Lead is a toxic element causing many environmental and health problems. For this reason new "eco-friendly" lead-free piezoelectric systems possessing compatible properties to PZT needed to be developed.

In this research, perovskite type lead-free piezoelectric (Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06})TiO₃ (BNT-6BT) ceramics doped with Ce³⁺/Ce⁴⁺ and/or B³⁺ in different mole ratios were synthesized by solid- state method using high purity oxide powders. It was assumed that B³⁺ cations would occupy interstitial positions in BNT-6BT perovskite crystal lattice due to its small ionic radius causing soft piezoelectric effect and easing poling behavior with its role as donor. Another dopant added to the materials in this research coupled with boron (B³⁺) donor cation was cerium (Ce³⁺/Ce⁴⁺) possessing different valences to further improve low voltage poling behavior. Another expected effect from Ce addition which may have a function as donor or isovalent dopant depending on valence was to improve dielectric constant (ϵ_r). In the extent of the thesis study, a systematic investigation of the use of B³⁺ and Ce³⁺/Ce⁴⁺ ions as single dopant or together as co-dopant (B³⁺ - Ce⁴⁺) with the amounts of varying between 0-1.5 mole % in terms of their influences on structure and electrical properties of lead-free piezoelectric BNT-6BT electronic ceramics.

Ce and/or B doped BNT-6BT powders synthesized by solid state method were checked by X-ray diffraction (XRD) after the calcination process and perovskite phase formation was verified. After a pre-forming by using a uniaxial press, disc shaped ceramic samples were produced from single-phase powders with the final shaping via a cold isostatic press (CIP) under 150 MPa pressure. Density measurements were performed on sintered samples by Archimedes' method. Following a polishing step, the parallel surfaces of the disc shaped samples were coated with gold (Au) for microstructural and electrical characterizations. Fractured surfaces of the samples were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) for microstructural characterization. Within the scope of the electrical measurements, firstly, room temperature capacitance (C) and dielectric loss ($\tan \delta$) values were measured by an LCR-meter at 1 kHz frequency. Ferroelectric property measurements (polarization-electric field P-E hysteresis loops) were carried out by applying increasing bipolar electric field up to 60 kV/cm to the samples. Saturation and permanent polarization and coercive electric field (P_{\max} , P_r and E_c respectively) values were obtained from P-E plots. In order to determine the piezoelectric properties, all samples were poled by applying a DC electric field in the range of 3-5 kV/mm for 5 minutes at room temperature in a silicone oil bath. After the poling process, the piezoelectric charge coefficients (d_{33}) of the samples were measured with a piezo tester. The measurement results in this thesis study show that either as single or co-dopant both B and Ce has an improving effect on certain dielectric, piezoelectric, and/or ferroelectric properties in lead-free BNT-6BT piezoelectric ceramics. The obtained results for different properties have a potential of important contributions depending on the aimed applications.

2021, xi + 47 pages

Keywords: Lead-free Piezoelectric, Dielectric, Piezoelectric, Ferroelectric, Boron doping, Cerium doping.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli vakitlerini ayırarak eleştiri ve önerileriyle tezime katkıda bulunan, tez savunmamda bulunan jüri üyesi hocalarıma da yine teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi her türlü desteklerini esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan beni bugünlere getiren değerli aileme teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen ve manevi olarak da yanımda olan değerli arkadaşlarım Elif KOSDAK ve Merve OK'a teşekkür ederim.

Sümeyye AKSOY
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Tarihçe	3
2.1 Dielektrik Özellik	4
2.1.1 Kapasitans	4
2.1.2 Dielektrik Sabit	4
2.1.3 Dielektrik Kayıp.....	5
2.1.4 Curie Sıcaklığı.....	5
2.2 Piezoelektrik Malzemeler	5
2.2.1 Perovskit Yapılı Piezoelektrik Seramikler	6
2.3 Polarizasyon (Kutuplaşma).....	8
2.4 Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler.....	10
2.4.1 BiNaTiO ₃ -BaTiO ₃ (BNT-BT) Kurşunsuz Piezoseramik Malzemeler	10
3. MATERYAL ve METOT	15
3.1 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar.....	15
3.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	15
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar	15
3.2 Numune Hazırlama	17
3.2.1 Reçeteye Uygun Toz Hazırlama	17
3.2.2 Tozların Şekillendirilmesi.....	21
3.2.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma	23
3.2.4 Sinterleme	23
3.3 Yapısal ve Fiziksel Karakterizasyon Süreçleri	24

3.3.1 Mineralojik (Faz) Analizi.....	24
3.3.2 Mikroyapı Analizi	24
3.3.3 Su Emme Testi (Arşimet).....	24
3.4 Elektriksel Karakterizasyon Süreçleri	25
3.4.1 Dielektrik Özellik Ölçümleri.....	26
3.4.2 Ferroelektrik Ölçümler.....	26
3.4.3 Kutuplama İşlemi ve Piezoelektrik Özellik Ölçümü	27
4. BULGULAR	28
4.1 Minerolojik (Faz) Analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları	28
4.2 Mikroyapı Bulguları	30
4.3 Su Emme (Arşimet) Deneyi Sonuçları	33
4.4 Elektriksel Ölçümler	33
4.4.1 Kutuplama Öncesi Elektriksel Ölçümler	33
4.4.2 Kutuplama Sonrası Elektriksel Ölçümler.....	38
4.4.3 Polarizasyon Ölçümleri.....	34
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	42
6. KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
K, ϵ_r	Bağıl dielektrik katsayısı
V	Birim hücrenin hacmi (m^3)
ϵ_0	Boşluğun dielektrik geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
T_C	Curie sıcaklığı ($^{\circ}C$)
ϵ	Dielektrik Geçirgenlik (Permitivite)
$\tan\delta$	Dielektrik kayıp
E	Elektrik alanı (V/m)
Q	Elektriksel yük [Coloumb (C)]
Hz	Hertz (frekans birimi)
a ve c	Kafes parametresi
C	Kapasitans [C/V veya farad (F)]
E_c	Koersif elektrik alanı (V/m)
σ	Mekanik gerilme (N/m^2)
S, x	Mekanik gerinim (boyutsuz)
d_{ij}	Piezoelektrik sabiti (C/N)
P	Polarizasyon-kutuplaşma (C/m^2)
T	Sıcaklık ($^{\circ}C$)
A	Yüzey alanı (m^2)

Kısaltmalar

0,5Ce	BNT-6BT + %0,5 mol Ce
0,5Ce-B	BNT-6BT + %0,5 mol Ce + %0,5 mol B
1,5Ce	BNT-6BT + %1,5 mol Ce
1,5Ce-B	BNT-6BT + %1,5 mol Ce + %1,5 mol B
1Ce	BNT-6BT + %1 mol Ce
1Ce-B	BNT-6BT + %1 mol Ce + %1 mol B
AC	Alternatif Akım
BNT	Bizmut sodyum titanat ($BiNaTiO_3$)
BNT-6BT	$0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ veya $(Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.056})TiO_3$
BNT-BT	$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3- BaTiO_3$
BT	Baryum Titanat ($BaTiO_3$)
DC	Doğru Akım
KNN	Potasyum Sodyum Niyobat ($KNaNbO_3$)
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
PZT	Kurşun Zirkonat – Kurşun Titanat ($PbZrTiO_3$)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 PbZrO ₃ -PbTiO ₃ sisteminin faz diyagramı ve MFS kompozisyonu	7
Şekil 2.2 ABO ₃ genel formülüne sahip perovskit kristal yapının gösterimi	7
Şekil 2.3 Polarizasyon prosesinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.4 Ferroelektrik bir malzemeden elde edilen P-E histeresiz döngüsünün şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.5 Akseptör ve donör katkılı PZT seramiklerin histeresiz eğrileri	10
Şekil 2.6 BNT perovskit kristal yapısı	11
Şekil 2.7 BNT-BT katı çözeltilisine ait faz diyagramı	12
Şekil 3.1 Çalışma boyunca izlenen piezoelektrik malzeme üretim akış şeması.	16
Şekil 3.2 Üretilen malzemelerin karakterizasyon akış şeması.	17
Şekil 4.1 BNT-6BT tozlarının kalsinasyon sonrası XRD sonuçları.....	28
Şekil 4.2 Sinterleme sonrası katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin XRD analizi sonuçları: a) 2θ=20-70° ve b) 2θ=39-48°	29
Şekil 4.3 1150 °C’de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce ve (d) 1,5Ce katkılı BNT-6BT seramiklerin 10K büyütmedeki mikroyapı görüntüleri	30
Şekil 4.4 1150 °C’de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız (b) 0,5Ce-B (c) 1Ce-B ve (d) 1,5Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerin 10K büyütmedeki mikroyapı görüntüleri	31
Şekil 4.5 1150°’de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce, (d) 1,5Ce, (e) 0,5Ce-B (f) 1Ce-B ve (g) 1,5Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerin 10.000X büyütmedeki mikroyapı görüntüleri.....	32
Şekil 4.6 (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce ve (d) 1,5Ce kompozisyonlarının elektrik alan şiddetine bağlı histeresiz döngüleri	35
Şekil 4.7 (a) Katkısız, (b) 0,5Ce-B, (c) 1Ce-B ve (d) 1,5Ce-B kompozisyonlarının elektrik alan şiddetine bağlı histeresiz döngüleri	36
Şekil 4.8 (a) Katkısız ve Ce katkılı, (b) Katkısız ve Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerinin 60 kV/cm elektrik alan altındaki histeresiz eğrileri	37
Şekil 4.9 Uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olarak elde edilen piezoelektrik ölçüm sonuçları	40
Şekil 4.10 Uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olarak elde edilen a) dielektrik sabiti b) dielektrik kayıp değerleri	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller	3
Çizelge 2.2 BNT esaslı çeşitli kurşunsuz seramiklerin elektriksel ve piezoelektrik özellikleri.....	12
Çizelge 2.3 BNT-6BT kompozisyonuna ait literatürde yer alan bazı çalışmalardan sonuçlar.....	14
Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	15
Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal madde ve sıvıların özellikleri.....	15
Çizelge 3.3 Kullanılan hammaddelerin ateş zayıatları.....	18
Çizelge 3.4 Çalışma boyunca üretilen kompozisyonlar	18
Çizelge 3.5 Katkısız BNT-6BT seramiğinin reçetesi.....	19
Çizelge 3.6 Katkısız BNT-6BT-0,5Ce katkılı seramiğinin reçetesi.....	19
Çizelge 3.7 Katkısız BNT-6BT-1Ce seramiğinin reçetesi.....	19
Çizelge 3.8 Katkısız BNT-6BT-1,5Ce seramiğinin reçetesi.....	19
Çizelge 3.9 Katkısız BNT-6BT-0,5Ce-B seramiğinin reçetesi.....	20
Çizelge 3.10 Katkısız BNT-6BT-1Ce-B seramiğinin reçetesi.....	20
Çizelge 3.11 Katkısız BNT-6BT-1,5Ce-B seramiğinin reçetesi.....	20
Çizelge 4.1 Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme deneyi sonuçları.....	33
Çizelge 4.2 Kutuplama öncesi dielektrik özellikler.....	34
Çizelge 4.3 Katkısız ve katkılı BNT-6BT kompozisyonlarının ferroelektrik histeresiz döngülerinden elde edilen P_{maks} , P_r ve E_C değerleri.....	39
Çizelge 4.4 3 kV/mm elektrik alan etkisinde kutuplama sonrası dielektrik ve piezoelektrik ölçüm sonuçları.....	40

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen.	21
Resim 3.2 Yüksek sıcaklık ısı işlemleri için kullanılan Protherm-PLF 130/12 markalı fırın.	22
Resim 3.3 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.....	23
Resim 3.4 a) Sinterleme işlemi yapılacak platin altlıklı seramik kroze b)1150°C de 12 saat sinterlenmiş numuneler.	24
Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı.	26
Resim 3.6 Kutuplama işleminde kullanılan Trek Model 610E kutuplama cihazı ve yağ banyosu.....	27



1. GİRİŞ

Malzeme teknolojisi, insan uygarlığının evrimi üzerinde o kadar kritik bir etkiye sahiptir ki, tarihçiler farklı zaman dönemlerini baskın olan malzemelerle (örneğin; Taş Devir, Bronz Çağı ve Demir Çağı) tanımlamışlardır. Günümüzün modern ve karmaşık ihtiyaçlarını karşılamak üzere geleneksel malzemelere göre üstün özelliklere sahip metaller, ileri seramikler, plastikler, kompozitler ve hatta akıllı malzemeler gibi mühendislik malzemeleri tasarlanmıştır ve kullanılmaktadır (Callister ve Rethwisch 2010). Uygun şekilde tasarlanırsa, mevcut birçok mühendislik malzemesi sensör ve aktüatör (eyleyici) malzemesi olarak kullanılabilir. Bunlara örnek olarak; piezoelektrik seramikler ve polimerler, şekil hafızalı alaşımlar, optik fiberler ve iletken polimerler vb. sayılabilir (Gandhi ve Thompson 1992).

1950'lerde PZT ve BaTiO₃ seramiklerin keşfi ile büyük bir gelişme kaydedilmiştir ve bu malzeme ailesinin gösterdiği çok yüksek dielektrik ve piezoelektrik özelliklerden birçok uygulamada faydalanılmaktadır. Piezoelektrik malzemeler; tıpta, havacılıkta, askeri alanda vb. yaygın kullanılan yüksek teknolojiye sahip büyük önem taşıyan işlevsel malzemelerdir. Yüksek piezoelektrik özelliklerinden dolayı sensör ve aktüatör cihazları, çok katmanlı kapasitörler, hidrof fonlar ve ayrıca mikroelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar, malzeme bilimi ve mühendisliği alanında kalıcı bir yere sahip olan PZT, en çok kullanılan ve en yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerden biridir. Ancak, PZT bileşiminde bulunan kurşun oksidin toksikliği düşünüldüğünde, biyoyumlu ve çevre dostu piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesine olan ilgi artmaktadır. Kurşun bazlı olmayan malzemelerdeki düşük yoğunluğa bağlı olarak beklenen düşük akustik empedansın su altı ve tıbbi görüntüleme için dönüştürücülerde bir avantaj olacağı düşünülmektedir. Kurşun bazlı bileşimlere alternatif aramak için bir başka itici güç, yüksek sıcaklıklarda çalışmak için piezoelektrik malzemelere duyulan ihtiyaçtır. Bazı malzeme sınıfları, özel uygulamalar için PZT'ye potansiyel alternatifler olarak yeniden değerlendirilmektedir (Panda ve Sahoo 2015).

Literatürde yer alan çalışmalarda, B⁺³ ilavesinin Ba(Zr_{0,07}Ti_{0,93})O₃ (BZT), (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ (KNN) ve 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ - 6BaTiO₃ (BNT-6BT) gibi farklı

kompozisyonlara sahip piezoelektrik seramiklerde hem sinterlemeye yardımcı hem de donör davranış göstererek özellikleri geliştirdiği görülmüştür (Jarupoom vd. 2010, Bharathi ve Varma 2014, Ozgul ve Kucuk 2016). Katkılandırma amaçlı kullanılan bir başka bileşen olan, hem donör hem de izovalent davranış gösterebilen CeO₂ ilavesiyle ise koersif elektrik alan (E_C) ve $\tan\delta$ değerlerinin düştüğü, böylece kutuplamanın kolaylaştığı görülmüştür (Liao vd. 2006, Shi ve Yang 2009).

Bu çalışmada, hem E_C değerini düşürerek kutuplanmayı kolaylaştırmak ve $\tan\delta$ 'yı minimize ederek dielektrik özellikleri iyileştirmek hem de piezoelektrik özellikleri geliştirmek amacıyla BNT-6BT seramiklere B⁺³ ile birlikte CeO₂ katkısı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek piezoelektrik, dielektrik ve ferroelektrik özelliklerin yanında mikroyapı, kristal yapı ve yoğunluğa etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe

Aslında insan, piezoelektrik malzemeler ile asırlardır temas halindedir. İlk insanın bir çeşit kuvars olan çakmaktaşını kullanarak ateş üretmek için mekanik bir darbe uyguladığı iyi bilinmektedir. Aslında çakmaktaşı, Taş Devri'nde alet ve silah yapımında yararlı olan kesme malzemesi olarak iyi özelliklerinden dolayı ana malzemeydi. Malzemenin "daha hafif" olma özelliği, üretim aletlerinin süreçleri sırasında tam olarak tesadüfi bir keşifti (Carazo 2000).

Piezoelektrik (basınç elektriği) üzerine ilk ciddi deneysel çalışma, Pierre ve Jacques Curie tarafından 1880'de gerçekleştirilmiştir. Bu etkinin gösterimi ilk olarak kuvars gibi tek kristallerde keşfedilmiştir. Yaptıkları deneyler, mekanik gerilime maruz kalan özel olarak hazırlanmış kristaller (turmalin, kuvars, topaz, şeker kamışı ve Rochelle tuzu) üzerinde görünen yüzey yüklerinin ölçümünden oluşmaktaydı. Bununla birlikte, Curie kardeşler, "düz (direkt) piezoelektrik etki" (uygulanan gerilimden gelen elektrik) sergileyen kristallerin aynı zamanda "ters piezoelektrik etki" (uygulanan elektrik alanına tepki olarak gerinim) sergileyeceğini tahmin etmemişti. Bu özellik, 1881'de Lippmann tarafından matematiksel olarak temel termodinamik ilkelerden çıkarılmıştır. Curie kardeşler, deneysel olarak ters etkinin varlığını hemen doğrulamış ve piezoelektrik kristalde elektro-elasto-mekanik deformasyonun tam tersine çevrilebilirliğinin nicel kanıtlarını elde etmeye devam etmiştir (Jaffe vd. 1971, Qin 2013). Çizelge 2.1'de, geçmişte keşfedilen bazı önemli piezoelektrik malzemeler verilmiştir.

Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller (Ozgul 2003).

Adı ve Kimyasal Formülü	T _c (°C)	P _s (μC/cm ²)	Yıl
Rochelle Tuzu, NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	23	0,25	1921
Baryum Titanat, BaTiO ₃	120	26	1945
Kurşun Titanat, PbTiO ₃	490	>50	1950
Potasyum Niyobat, KNbO ₃	415	30	1951
Kurşun Zirkonat Titanat, Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	~350	>40	1952

2.1 Dielektrik Özellik

Dielektrik malzeme; elektriği iletmeyen (metal dışı) ve kendiliğinden dipol içeren ya da uygulanan bir elektrik alan sayesinde dipol içeriği kazanan malzemelere denir. Aynı zamanda dielektrik malzemeler yüksek bir dielektrik sabitine ve geçirgenliğe sahiptir. Dielektrik geçirgenlik, bir malzemenin kendisine uygulanan elektriksel alan (Voltaj/Kalınlık) ile polarize olması davranışıdır. Dielektrik sabiti yüksek olan malzemeler güçlü bir polarize olma yeteneğine sahiptir. Elektrik akımına karşı direnç yüksekse, dielektrik sabiti de yüksektir (Callister ve Rethwisch 2010).

Elektriksel alan etkisinde elektriksel yüklü elektronlar, iyonlar ve kutuplu moleküller sürekli olarak yön değiştirir, dolayısı ile yük merkezleri kayar, bunun sonucu elektriksel kutuplaşma olur. Oluşan elektriksel kutuplar malzeme yüzeyinde yük birikimine yol açar. Dielektrik seramik malzemelerin temel uygulama alanları, elektronik devrede bulunan kapasitif elemanlar ve elektriksel yalıtkanlardır. Bu uygulamalar için en önemli özellikler; dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve dielektrik dayanımıdır (Callister ve Rethwisch 2010).

2.1.1 Kapasitans

Paralel konumlandırılmış iki iletken plakaya voltaj uygulandığında plakalar +Q, -Q yükleriyle yüklendiğinde plakalar arası bir elektrik alan oluşur ve plakalar üzerindeki oluşan yük voltaj kaldırıldığında dahi kalıcı şekilde yük depolama kabiliyeti olarak denklem 2.1'deki gibi ifade edilir. Bu özelliği nedeniyle kapasitörlerde kendine uygulama alanı bulmuştur (Callister ve Rethwisch 2010).

2.1.2 Dielektrik Sabit

Dielektrik sabiti bir malzemenin elektrik yükünü depolama yeteneğinin ölçüsüdür ve ϵ_r ile gösterilmektedir. ϵ , malzemenin dielektrik geçirgenliğini ifade ederken, bir malzemenin kapasitansı denklem 2.2'deki gibi gösterilir.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (2.2)$$

Dielektrik malzemenin geçirgenliğinin vakumun geçirgenliğine (ϵ_0) oranı dielektrik sabitini verir (Callister ve Rethwisch 2010).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.3)$$

2.1.3 Dielektrik Kayıp

Alternatif elektrik alan etkisinde bir dielektrik malzemenin absorbladığı elektrik enerjisine dielektrik kayıp denir. Pratik olarak dielektrik kayıp ($\tan\delta$) yüksek ise net bir iletim söz konusudur ve malzemeden akım geçiyor demektir. Bu durum malzemenin verimliliğini sınırlarken, kutuplanmayı zorlaştırdığından ve yüksek güç uygulamalarında aşırı ısınmaya neden olduğundan genellikle yüksek $\tan\delta$ değeri istenmez (Jaffe vd. 1971).

2.1.4 Curie Sıcaklığı

Tüm ferroelektrik malzemelerin Curie noktası (T_C) adı verilen bir geçiş sıcaklığı vardır. Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kristaller ferroelektrik özellikler gösterirken Curie sıcaklığının üzerinde ise göstermezler. Curie noktasından sıcaklığın azalmasıyla ferroelektrik olmayan (paraelektrik) fazdan ferroelektrik faza geçiş olur (Zorlu 2012).

2.2 Piezoelektrik Malzemeler

Kutuplaşma özelliği olan (polar) bir kristale mekanik bir kuvvet uygulandığında yüzeylerinde yük birikir ve iki uç arasında bir gerilim farkı doğar. Yüzeyler bir iletkenle birleştirildiğinde akım geçişi olur. Böylece mekanik enerji, elektriksel büyüklüğe (akıma) dönüşür. Buna düz veya direk piezoelektrik etki denir. Diğer yandan aynı kristalin iki ucu arasına bir elektriksel gerilim (voltaj) uygulanırsa eksi yükler artı elektroda (anot), artı yükler eksi elektroda doğru gider. Eksi ve artı yüklerin merkezleri arasında mesafe artar ve kristalin boyu uzar. Elektrik alanın yönü değişirse aynı işaretli yükler birbirini iter ve

kristalin boyu kısalır. Buna tersinir piezoelektrik etki denir. Polarizasyon (P), mekanik gerilme (σ), gerinim (S) ve piezoelektrik sabiti (d) arasındaki ilişkiyi gösteren düz ve ters piezoelektrik etki sırasıyla denklem 2.4 ve 2.5'teki gibi ifade edilir (Jaffe vd. 1971).

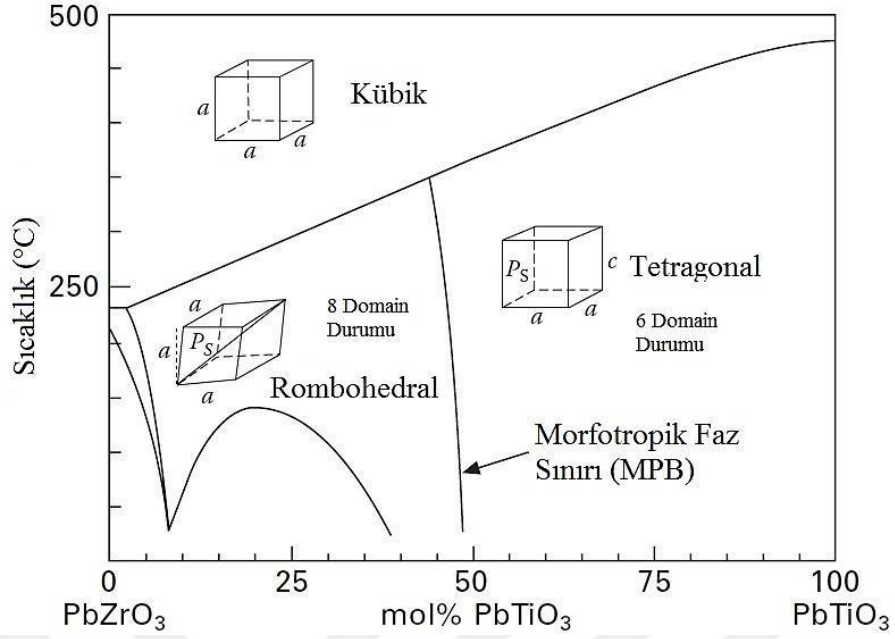
$$P = d\sigma \quad (2.4)$$

$$S = dE \quad (2.5)$$

2.2.1 Perovskit Yapılı Piezoelektrik Seramikler

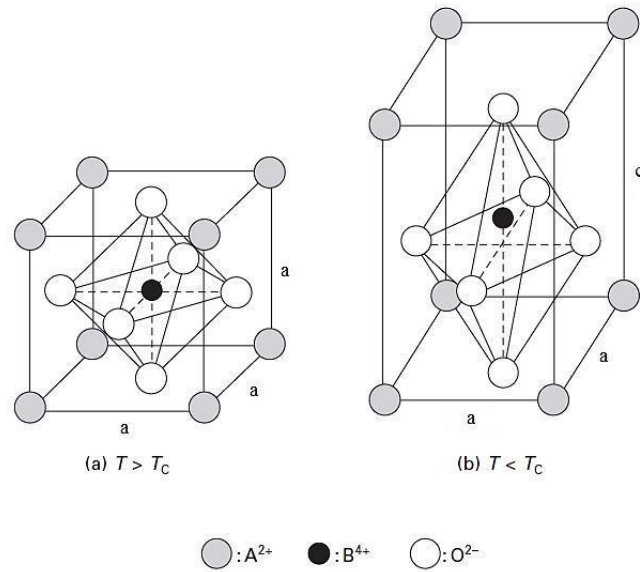
Yıllar boyunca birçok piezoelektrik seramikler incelenmiştir. Piyasadaki pratik malzemelerin çoğu hala $PbZrO_3$ ve $PbTiO_3$ bileşenlerinin bir katı çözeltisi olan $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) esaslıdır. PZT katı çözeltiler, ilk olarak 1952'de Japon araştırmacılar Gen Shirane ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve faz diyagramı 1953'te Etsuro Sawaguchi tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca üstün piezoelektrik özelliklere sahip PZT'ler 1950'lerde Jaffe ve arkadaşları tarafından keşfedilmiş ve günümüzde bu malzemeler birçok araştırma ekibi tarafından elektronik endüstrisinde önemli bir elektronik malzeme olarak büyük ilgi görmüştür (Jaffe vd. 1954, Panda ve Sahoo 2015).

Rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunduğu morfolotropik faz sınırı (MFS) üzerinde seçilen PZT bileşimlerinde daha üstün özellikler elde edildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra, yapılan katkıların türüne bağlı olarak malzemenin özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir ve PZT bileşikleri çeşitli uygulamalar için baskın piezoelektrik seramik haline gelmiştir. Akseptör katkılar, genellikle PZT'nin mekanik kalite faktörü Q_m özelliğini iyileştirirken, yüksek değerlikli elemanlar (donörler) genellikle piezoelektrik sabitini artırır. PZT ikili faz diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. (Jaffe vd. 1971).



Şekil 2.1 PbZrO_3 - PbTiO_3 sisteminin faz diyagramı ve MFS kompozisyonu (Yalçın 2017).

PZT, ABO_3 genel gösterimine sahip perovskit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve katılandırıma müsait olması nedeniyle özellikleri kolaylıkla geliştirilebilir. Şekil 2.2’de tipik bir PZT bileşiğinin de sahip olduğu ABO_3 kristal yapısının şematik gösterimi ve iyonların bu yapıya göre yerleşimi verilmiştir. Curie sıcaklığı üzerinde kübik simetri ve paraelektrik özellik sergilerken, bu sıcaklığın altında malzemenin kristal yapısı değişerek piezoelektrik özellik ortaya çıkar (Uchino 2010).

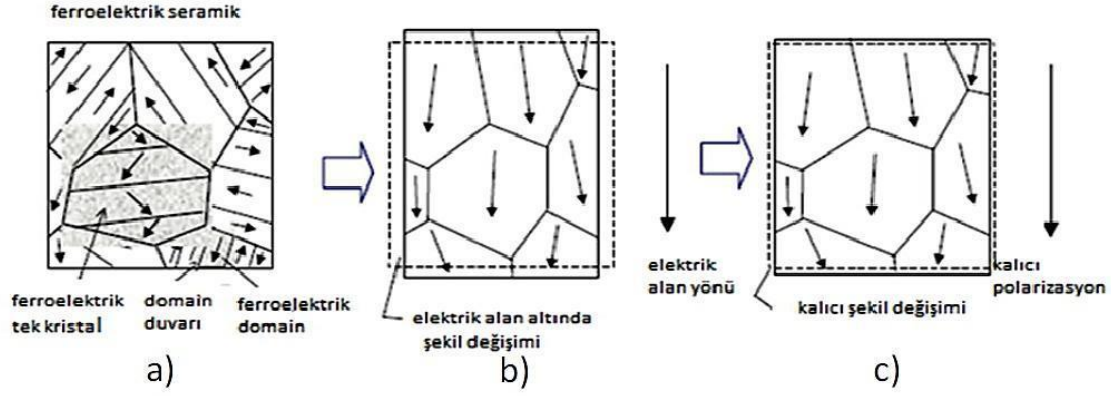


Şekil 2.2 ABO_3 genel formülüne sahip perovskit kristal yapının gösterimi (Uchino 2010).

A yerleşiminde bulunan Pb katyonu yerine K^+ , Na^+ , Rb^+ ; B yerleşiminde bulunan Ti-Zr katyonlarının yerine ise Fe^{+3} , Al^{+3} , Sc^{+3} , In^{+3} , Cr^{+3} , Co^{+3} , Ga^{+3} , Mg^{+2} gibi “akseptör” (alıcı) katkılar kullanılarak elde edilen sistemler “sert PZT” olarak adlandırılırken, yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonu, yüksek mekanik kalite faktörü (Q_m), yüksek zorlayıcı alan, düşük dielektrik sabiti, düşük dielektrik kayıp, düşük domain duvar hareketliliği, düşük piezoelektrik sabitleri ile öne çıkmaktadır. “Yumuşak PZT” kompozisyonlarında ise Pb yerine La^{+3} , Bi^{+3} , Nd^{+3} , Sb^{+3} ; Ti-Zr yerine Nb^{+5} , Ta^{+5} , Sb^{+5} ve W^{+6} gibi “donör” (verici) katkılar kullanılır ve bunlar; malzemeye düşük oksijen boşluğu konsantrasyonu, düşük mekanik kalite faktörü, düşük zorlayıcı alan, kolay kutuplanma, yüksek dielektrik sabiti, yüksek dielektrik kayıp, yüksek domain duvar hareketliliği, anormal düşük yaşlanma etkileri, yüksek piezoelektrik sabitleri gibi özellikler kazandırılırlar. Ayrıca, Pb ile yer değiştiren Sr^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} ; Ti-Zr ile yer değiştiren Sn^{+4} gibi “izovalent” (eş değerlikli) katkılar Tc’yi düşürerek dielektrik sabitini yükseltir ve dielektrik kayıpları azaltırlar (Tressler vd. 1998).

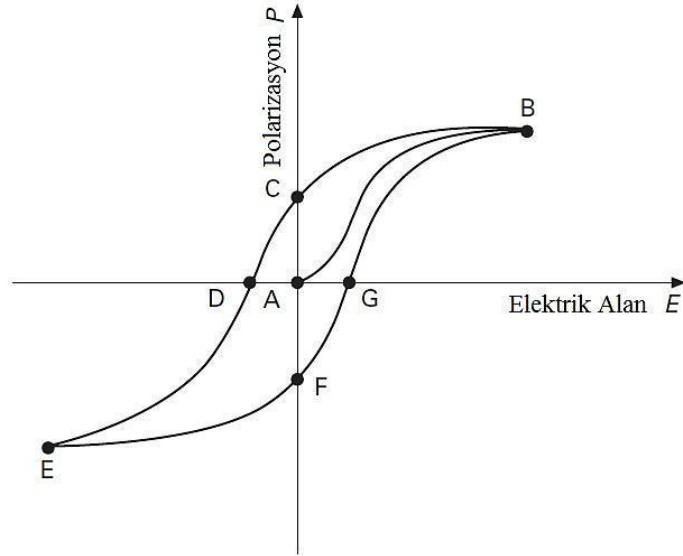
2.3 Polarizasyon (Kutuplaşma)

Bir malzemenin piezoelektrik özelliklerini etkinleştirmek için bir “kutuplama” (poling) işlemi gereklidir. Şekil 2.3’te kutuplama işleminin aşamaları gösterilmiştir. Başlangıçta, malzeme içeriğindeki iyon çiftlerinden oluşan “dipoller” rastgele yönlendirilmiş durumdadır (Şekil 2.3a). Aynı doğrultuda yönlendirilmiş dipollerin bulunduğu bölgelere “domain”, domainler arasındaki sınırlara ise “domain duvarı” adı verilir. Kutuplama işlemi sırasında piezoelektrik malzemeye, kompozisyonuna bağlı olarak değişebilen bir sıcaklıkta şiddetli bir elektrik alan (>2000 V/mm) uygulanır ve dipoller bu elektrik alan yönünde hizalanmaya zorlanır (Şekil 2.3b). Elektrik alan etkisiyle dipollerin yönlendirilmesine “polarizasyon” (kutuplaşma) adı verilir. Polarizasyon (P), malzemenin birim yüzey alanında tuttuğu elektriksel yük miktarını ifade eder ve birimi $\mu C/cm^2$ ’dir. Elektrik alan etkisi kaldırıldığında, dipoller yönlendirilmesinin bir kısmını korumaya devam eder (Şekil 2.3c) ve bu yönlendirme “kalıntı (remanent) polarizasyon” olarak adlandırılırken, P_r ile gösterilir (Ozgul 2003, Qin 2013).



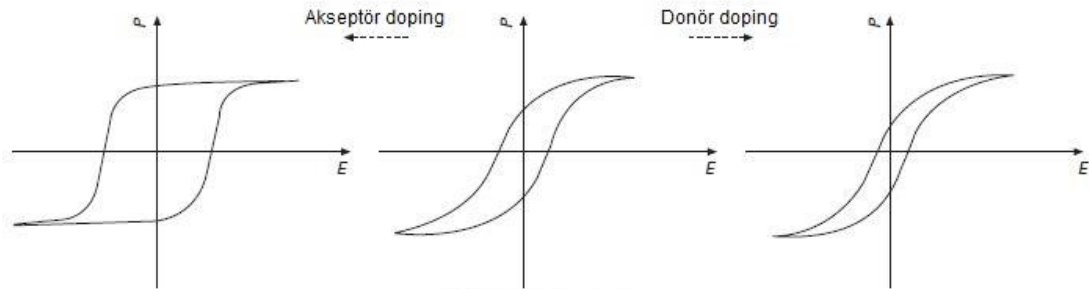
Şekil 2.3 Polarizasyon prosesinin şematik gösterimi: a) Kutuplama işlemi öncesi rastgele yönlendirilmiş dipollerden oluşan domain yapısı, b) Elektrik alan uygulanırken oluşan polarizasyon ve şekil değişimi ve c) Elektrik alanın kaldırıldıktan sonra görülen kalıntı polarizasyon (Carazo 2000).

Şekil 2.4'te, alternatif akım (AC) uygulanarak elde edilen tipik bir ferroelektrik polarizasyon-elektrik alan (P-E) histeresiz döngüsü çizimi verilmiştir. Histeresiz döngüsünde, "A" noktası dipollerin rastgele yönlendiği E ve P değerlerinin 0 (sıfır) olduğu durumu temsil eder. Uygulanan E ile artış gösteren P değeri, "B" noktasında maksimuma ($P_{maks.}$) ulaşır. "C" noktası ($E=0$) P_r değerini gösterirken, "D" noktasına karşılık gelen, polarizasyonun sıfırlanması için uygulanması gereken E değerine "koersif (zorlayıcı) elektrik alan" (E_c) denir. Bu durum bir döngü halinde pozitif ve negatif bölgelerde tekrarlanır (Tıkız 2010).



Şekil 2.4 Ferroelektrik bir malzemeden elde edilen P-E histeresiz döngüsünün şematik gösterimi (Yalçın 2017).

Histeresiz döngülerinde elde edilen P_{maks} , P_r ve E_C değerleri çeşitli katkıları ve bu katkıların işlevine göre değişebilmektedir (Şekil 2.5). Akseptör katkı yapılması durumunda P_{maks} düşerken, P_r ve E_C artmaktadır. E_C 'nin artması kutuplamayı zorlaştırırken, elektrik alan etkisi kaldırıldığında polarizasyonda meydana gelen gevşemeyi azaltmaktadır. Donör katkılandırma ile P_{maks} artmakta, E_C ve P_r azalmaktadır. Böylece daha düşük elektrik alan uygulanarak bir kutuplama mümkün olmaktadır (Uchino 2010).



Şekil 2.5 Akseptör ve donör katkılı PZT seramiklerin histeresiz eğrileri (Uchino 2010).

2.4 Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler

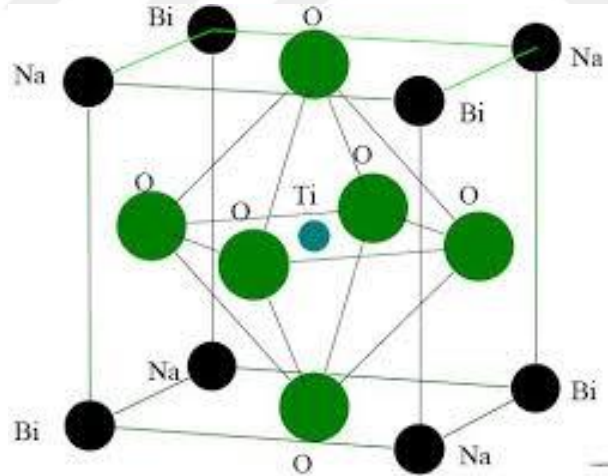
Günümüze kadar PZT seramikler, üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan piezoelektrik seramikler olmuştur. Ancak, yüksek oranda içerdiği PbO bileşeninin özellikle kalsinasyon ve sinterleme gibi yüksek sıcaklık ısıl işlemlerinde buharlaşarak yol açtığı çevre kirliliği ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle getirilen yasal kısıtlamalarla Pb içermeyen piezoelektrik malzemelerin üretimi ve PZT alternatifleri bulma çabaları arttırılmaktadır. Bu çalışmalar arasında $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ (BCZT) ve $(Bi,Na)TiO_3$ (BNT) esaslı bileşimler öne çıkmaktadır (Panda ve Sahoo 2015).

2.4.1 $BiNaTiO_3$ - $BaTiO_3$ (BNT-BT) Kurşunsuz Piezoseramik Malzemeler

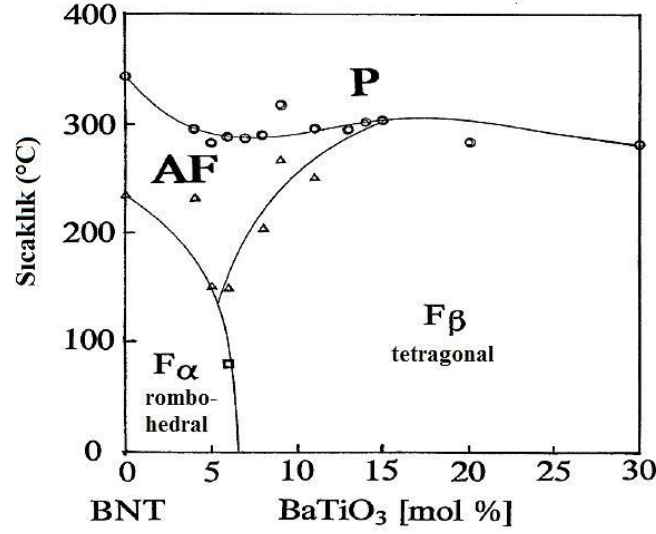
Smolenskii vd. tarafından 1960 yılında rapor edilen BNT, $38 \mu C/cm^2$ 'lik kalıntı polarizasyonu ve $320^\circ C$ 'lik T_C ile güçlü ferroelektrik özellikler sergiler. Buna rağmen sahip olduğu yüksek koersif (zorlayıcı) elektrik alan ($E_C = 73 kV/cm$) ve nispeten yüksek iletkenlik malzemenin kutuplanmasını zorlaştırır, bu nedenle pratik uygulaması sınırlıdır.

Mevcut endüstrilerde en çok kullanılan $BaTiO_3$ ve PZT'nin yerini alabilecek bir malzeme üretmek için BNT üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Akseptör, donör ve/veya izovalent katkılarla dielektrik sabiti (K veya ϵ_r), T_C , kutuplama voltajı, polarizasyon kabiliyeti gibi özellikler değiştirilebilir. Şekil 2.3'te BNT kristal yapısı yer almaktadır.

BNT sisteminde yaşanan problemler yüksek koersif alan, kutuplama güclüğü, düşük piezoelektrik özellikler, yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) gibi başlıca sorunlardır. Hem kurşun esaslı hem de kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmaların önemli bir kısmı MFS'nin keşfi, çeşitli katkıların etkisi üzerine olmuştur. Dielektrik malzemeler içerisinde geniş bir yelpazeye sahip olan BNT seramikler ailesinde en çok çalışılan bileşimlerden birisi BNT-BT katı çözeltilisidir çünkü tıpkı PZT'de olduğu gibi MFS kompozisyonunda rombohedral ve tetragonal fazlar bir arada bulunmaktadır. MFS yakınındaki BNT-6BT kompozisyonunun nispeten yüksek piezoelektrik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Şekil 2.4'te BNT-BT sistemine ait faz diyagramı; Çizelge 2.2'de ise BNT esaslı farklı kompozisyonlara ait bazı özellikler verilmiştir.



Şekil 2.6 BNT perovskit kristal yapısı (Moharana 2012).



Şekil 2.7 BNT-BT katı çözeltilisine ait faz diyagramı (Reichmann vd. 2015).

Kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmaların önemli kısmı donör ve akseptör katkıların etkisi üzerine olmuştur. BNT yapısına B^{+3} elementi ilave edildiğinde B^{+3} elementi küçük iyonik yarıçapa sahip olması nedeniyle araya girerek yapıda kafes hacmini genişletir, donör davranış gösterir ve denklem 2.6'da gösterildiği gibi Na^{+1} boşluğu ile yük dengesi sağlanır (Ozgul ve Kucuk 2016).

Çizelge 2.2 BNT esaslı çeşitli kurşunsuz seramiklerin elektriksel ve piezoelektrik özellikleri (Uchino 2010).

Kompozisyonlar	k_{33}	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	T_c (°C)
BNT-6BT	0.55	125	580	125
BNBT-5.5 (TGG*)	-	520**	-	-
BNTBT-5.5 (Tek kristal)	-	650**	-	-
BNBT-15-0.1 % $(Bi_{1/2}Na_{1/2})(Mn_{1/3}Nb_{1/2})O_3$	0.41	-	511	-
$0.8(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-0.2(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ (BNKT-20)	0.535	157	884	174
BNKT-30+ ağı. %0,2 La_2O_3	0.496	155	884	174
BNKT4:1(0,895)	0.560	191	1141	110
BNKT2:1(0,78)	0.452	126	883	206
0.97BNT-0.03NaNbO ₃ (BNTN-3)	0.49	71	-	-
$(Bi_{0.51}Na_{0.49})(Sc_{0.02}Ti_{0.98})O_3$ (BNST-2)	0.42	75	431	145

* Templated Grain Growth (Şablonlu Tane Büyümesi)

** Gerinim değerinden

Literatürde B₂O₃ ilavesinin hem sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı (densifikasyon) geliştirdiği hem de arayer pozisyonuna yerleşerek donör etkisi sayesinde dielektrik ve piezoelektrik özellikleri arttırdığı da rapor edilmiştir (Jarupoom vd. 2010, Bharathi ve Varma 2014, Ozgul ve Kucuk 2016).

$$\text{Donör: } B_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Na}' = \text{Nötr} \quad (2.6)$$

CeO₂'nin PZT seramiklerinde yaygın olarak kullanılan bir katkı maddesi olduğu iyi bilinmektedir. Literatürde PZT seramiklerinde CeO₂, sırasıyla Ce⁺³ ve Ce⁺⁴ şeklinde iki değerlik derecesine sahip olduğu için piezoelektrik özelliklerini arttırmada etkili bir katkı maddesidir. CeO₂ katkısı hem donör hem de izovalent bir işlev gösterdiğinden dolayı BNT seramiklere katıldığında donör etkisi gösterdiği zaman yumuşak (soft) bir karakter kazandırıp kafes içindeki atomların hareketlerini kolaylaştırdıklarından kutuplama sırasında az bir elektrik alanla domain hareketi sağlamaktadır. Aynı zamanda izovalent katkı olarak da işlev gösteren CeO₂'nin etkilerinden bir diğeri de T_C'yi düşürerek ε_r artışının sağlanmasıdır (Liao vd. 2006, Shi ve Yang 2009).

Piezoelektrik malzemeler de CeO₂'nin etki mekanizması çok karmaşıktır; denklem 2.7 ve 2.8'de gösterilmiştir. Ce iyonları BNT-6BT yapısına iki değerlik ile girebilir. 0.92 Å yarıçapında Ce⁺⁴, 1.03 Å yarıçapında Ce⁺³ (C.N. = 6) ve 1.34 Å (C.N. = 12) yarıçapa göre, Ce⁺³'ün BNT-6BT yapısının B bölgesine giremediği açıktır. Çünkü Ti⁺⁴ yarıçapı 0.68 Å'dır, ancak A bölgesini işgal edebilir. Aslında burada iki seçenek vardır. Ce⁺³ iyonu BNT-6BT sisteminde A sitesindeki Bi⁺³, Na⁺¹ ve Ba⁺² iyonları ile yer değiştirebilir. BNT-6BT sisteminde Bi⁺³, Na⁺¹ ve Ba⁺² iyonları yapıdan ayrılabilir ve sinterleme işlemi sırasında kafeste katyon boşlukları oluşturabilir. Ce⁺³ iyonunun bu boşlukları doldurması mümkündür. Bununla birlikte Bi⁺³ 0,96Å, Na⁺¹ 0,97 Å ve Ba⁺² 1,35 Å yarıçapına sahiptir ve bu değerler 1,03 Å (Ce⁺³) ve 0,92 Å (Ce⁺⁴) değerlerine çok yakındır. İkinci durumda, Ce⁺⁴ iyonu B sitesine de yerleşir ve bu durumda, Ti⁺⁴ iyonu ile yer değiştirerek izovalent katkı işlevi görür (Shi ve Yang 2009).

$$\text{Donör: } Ce_{Bi}^x + Ce_{Na}^{\bullet\bullet} + Ce_{Ba}^{\bullet} + Ce_{Bi}^{\bullet} + Ce_{Na}^{\bullet\bullet\bullet} + Ce_{Ba}^{\bullet\bullet} + 9V_{Na}' = \text{Nötr} \quad (2.7)$$

$$\text{İzovalent: } Ce_{Ti}^x = \text{Nötr} \quad (2.8)$$

BNT-6BT sistemine CeO₂ ilavesi ile d_{33} ve ϵ_r değerinde bir artışıla birlikte düşük $\tan\delta$ değerleri elde edildiği görülmektedir (Wang vd. 2005, Panda 2009, Shi ve Yang 2009). Çizelge 2.3'te katkısız, B katkılı ve Ce katkılı bazı BNT-6BT kompozisyonlarına ait literatür sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 2.3 BNT-6BT kompozisyonuna ait literatürde yer alan bazı çalışmalardan sonuçlar.

Kompozisyon	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$	Kaynak
BNT-6BT	125	625	0,013	(Panda 2009)
BNT-6BT + %1 mol B	173	946	0,032	(Ozgul ve Kucuk 2016)
BNT-6BT + aę. %0,4 CeO ₂	128	891	0,029	(Shi ve Yang 2009)
BNT-6BT + %0,5 mol La-Ce	162	831	0,020	(Wang vd. 2005)

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, piezoelektrik malzemelerde olumlu etkilerde buldukları bilinen CeO_2 ve B_2O_3 katkılarının farklı oranlarda ilave edildiği $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ (BNT-6BT) seramikler üretilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir. Çalışma boyunca uygulanan üretim ve karakterizasyon basamakları sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. Bu akış şemalarına ait basamaklar alt başlıklarla açıklanmıştır.

3.1 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

3.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.

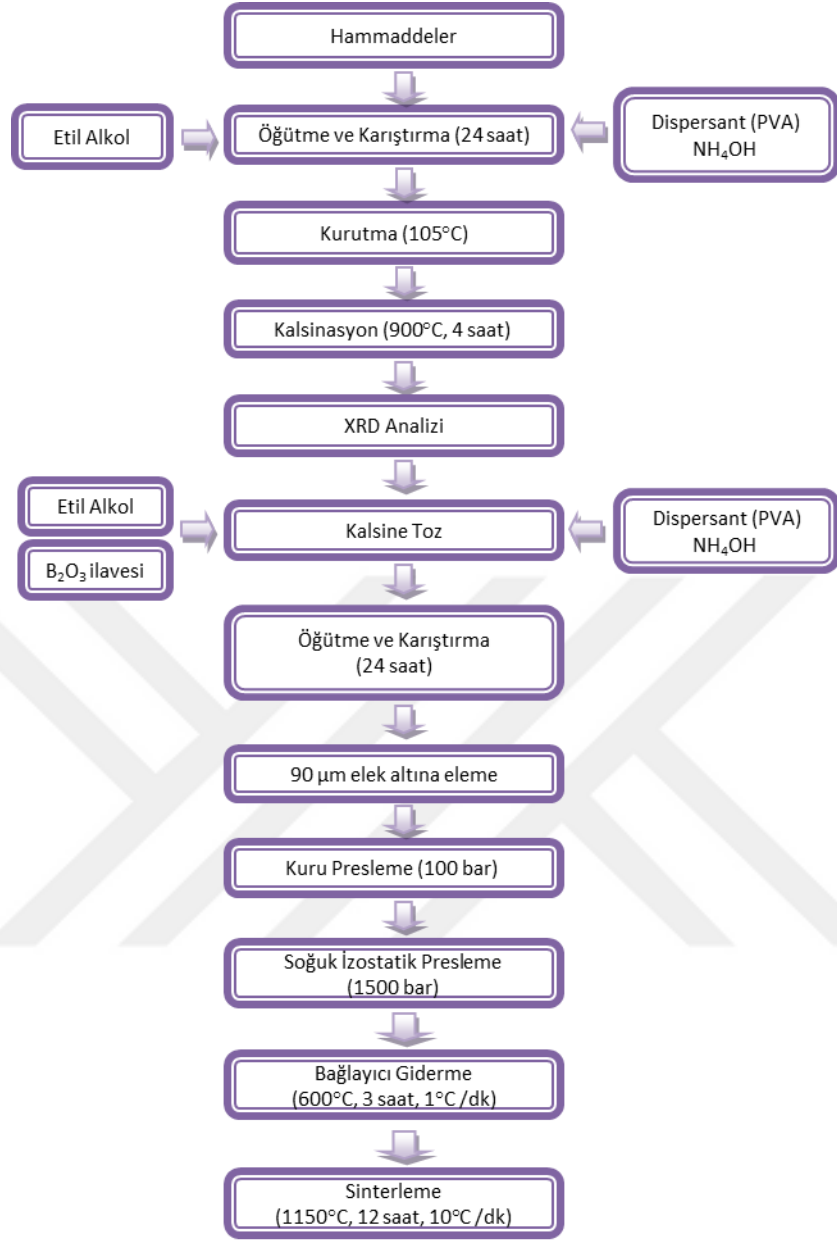
Hammaddeler	Ticari Referanslar	Safılık (%)
Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	Merck	99,9
Baryum Karbonat (Ba_2CO_3)	Sigma-Aldrich	99,9
Titanyum Dioksit (TiO_2)	Sigma-Aldrich	99,8
Bizmut Oksit (Bi_2O_3)	Sigma-Aldrich	99,9
Seryum Oksit (CeO_2)	-	99+
Bor Oksit (B_2O_3)	Alfa-Aesar	99,5

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

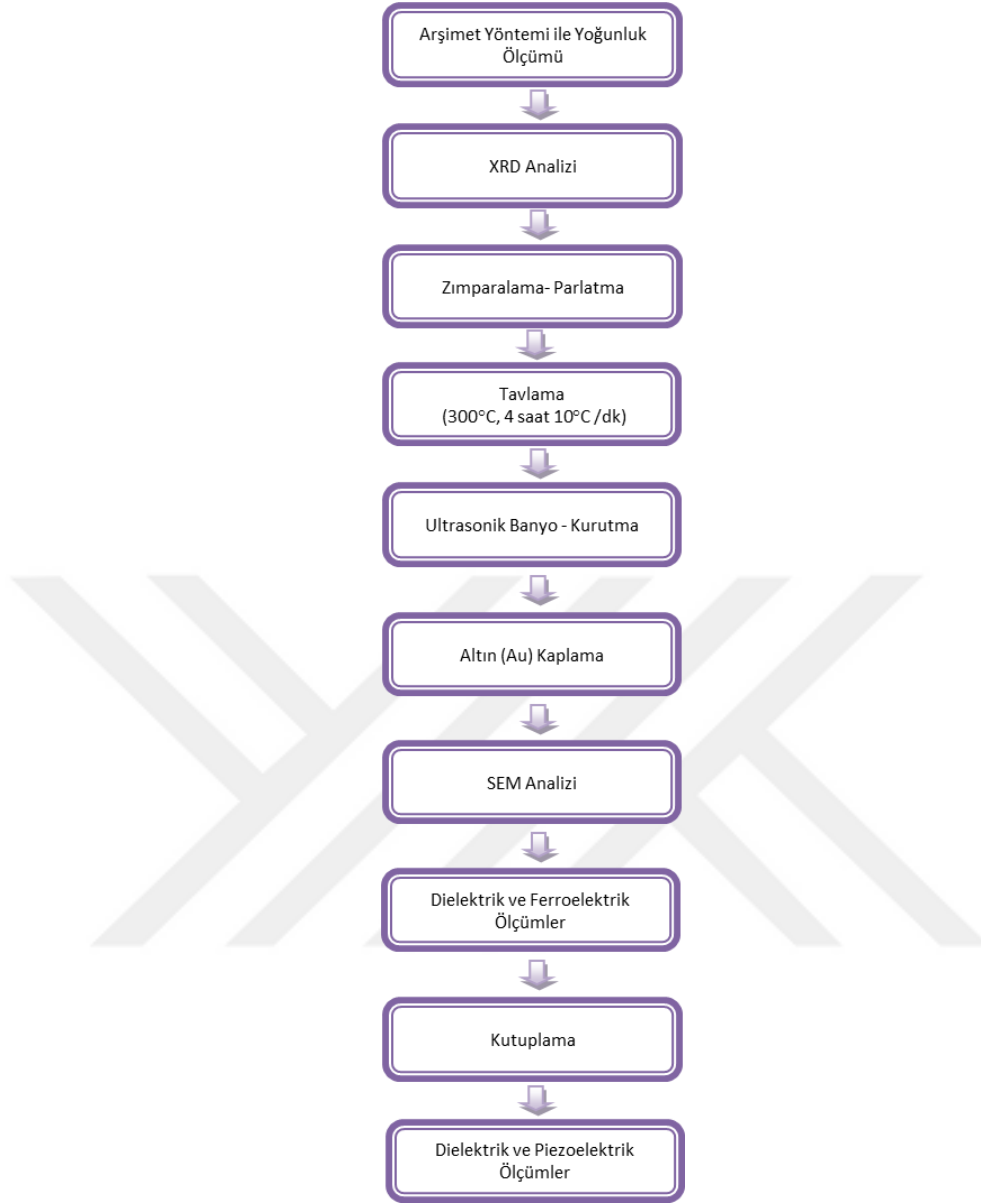
Toz ve numune hazırlama aşamalarında Çizelge 3.2’de yer alan kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal madde ve sıvıların özellikleri.

Kimyasal Adı ve Formülü	Ticari Referanslar	Safılık (%)	Yoğunluk (gr/cm^3)
Aseton (CH_3COCH_3)	Tekkim	99,5	0,787-0,791 (20°C)
Etanol (CH_3CH_2OH)	Tekkim	96	0,79 (20°C)
Amonyum Hidroksit (NH_3OH)	Sigma-Aldrich	26	0,892-0,910
Polivinil Alkol (PVA)	Sigma-Aldrich	99	-



Şekil 3.1 Çalışma boyunca izlenen piezoelektrik malzeme üretim akış şeması.



Şekil 3.2 Üretilen malzemelerin karakterizasyon akış şeması.

3.2 Numune Hazırlama

3.2.1 Reçeteye Uygun Toz Hazırlama

Üretiminde kullanılan hammaddelerin içerdiği organik, inorganik kirliliklerin ve karbonatlar gibi ısıl işlemler sırasında uçuculuk ve parçalanma reaksiyonlarına bağlı olarak yol açacağı kayıpları önlemek ve öngörerek doğru bir reçete hazırlamak için tozların ateş zayıyatı hesaplanmıştır. Kullanılan tozların ateş zayıyatını (%AZ) bulmak için her tozdan belli miktarda (1 gr) numune hassas terazide tartılarak alınıp 105°C de sabit

tartıma gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Kuru ağırlığı tartılan toz haldeki numuneler temiz bir alümina kroze içine konularak 1000°C’de pişirilmiştir. Fırında pişen ürünler oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve hassas terazide tekrar tartılmıştır. Sonuçlara göre tozların ateş zayıyatı değerleri denklem (3.1)’e göre hesaplanmıştır.

$$\%A.Z = \frac{\text{Kuru ağırlık} - \text{Pişme sonrası ağırlık}}{\text{Kuru ağırlık}} \times 100 \quad (3.1)$$

Çizelge 3.3 Kullanılan hammaddelerin ateş zayıyatları.

Hammadde	% AZ	1/(1-AZ)
Na ₂ CO ₃	3,0058	1,0310
BaCO ₃	9,7026	1,1075
Bi ₂ O ₃	0,0158	1,0002
TiO ₂	0,0902	1,0009
CeO ₂	0,0000	1,0000
B ₂ O ₃	0,0000	1,0000

Çalışma boyunca kullanılan numuneler katkı atomu ve miktarına göre farklı bileşimlere sahip olduğundan, her bir bileşim için reçeteler hesaplanmıştır. Çizelge 3.4’te üretilen bileşimler; Çizelge 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11’de bu bileşimlere ait reçeteler bulunmaktadır.

Çizelge 3.4 Çalışma boyunca üretilen kompozisyonlar

Kısaltma	Bileşim
BNT-6BT	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃
0,5Ce	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %0,5 mol Ce
1Ce	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %1 mol Ce
1,5Ce	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %1,5 mol Ce
0,5Ce-B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %0,5 mol Ce + %0,5 mol B ⁺³
1Ce-B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %1 mol Ce + %1 mol B ⁺³
1,5Ce-B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.06BaTiO ₃ + %1,5 mol Ce + %1,5 mol B ⁺³

Çizelge 3.5 Katkısız BNT-6BT seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4700	0,2350	465,9588	109,5003	48,4272	1,0002	48,4349
Na ₂ CO ₃	0,4700	0,2350	105,9883	24,9073	11,0154	1,0310	11,3567
TiO ₂	1,0000	1,0000	79,8655	79,8655	35,3210	1,0009	35,3529
BaCO ₃	0,0600	0,06	197,3366	11,8402	5,2364	1,1075	5,7991
Toplam				226,1133	100,0000		100,9436

Çizelge 3.6 Katkısız BNT-6BT-0,5Ce katkılı seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4692	0,2346	465,9588	109,3062	48,3699	1,0002	48,3776
Na ₂ CO ₃	0,4654	0,2327	105,9883	24,6644	10,9144	1,0310	11,2526
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,1652	1,0009	35,1969
BaCO ₃	0,0592	0,0592	197,3366	11,6823	5,1696	1,1075	5,7251
CeO ₂	0,0050	0,0050	172,1200	0,8606	0,3808	1,0000	0,3808
Toplam				225,9796	100,0000		100,9331

Çizelge 3.7 Katkısız BNT-6BT-1Ce seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4683	0,2342	465,9588	109,3062	48,2273	1,0002	48,2349
Na ₂ CO ₃	0,4608	0,2304	105,9883	24,6644	10,7942	1,0310	11,1288
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,1239	1,0009	35,1556
BaCO ₃	0,0584	0,0584	197,3366	11,5245	5,0938	1,1075	5,6411
CeO ₂	0,0100	0,0100	172,1200	1,7212	0,7608	1,0000	0,7608
Toplam				226,2453	100,0000		100,9212

Çizelge 3.8 Katkısız BNT-6BT-1,5Ce seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4675	0,2338	465,9588	108,9179	48,0892	1,0002	48,0968
Na ₂ CO ₃	0,4563	0,2281	105,9883	24,1786	10,6753	1,0310	11,0061
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,0858	1,0009	35,1174
BaCO ₃	0,0575	0,0575	197,3366	11,3469	5,0098	1,1075	5,5482
CeO ₂	0,0150	0,0150	172,1200	2,5818	1,1399	1,0000	1,1399
Toplam				226,4913	100,0000		100,9084

Çizelge 3.9 Katkısız BNT-6BT-0,5Ce-B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4692	0,2346	465,9588	109,3062	48,5032	1,0002	48,5108
Na ₂ CO ₃	0,4504	0,2252	105,9883	23,8694	10,5918	1,0310	10,9200
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,2621	1,0009	35,2939
BaCO ₃	0,0592	0,0592	197,3366	11,6823	5,1839	1,1075	5,7409
CeO ₂	0,0050	0,0050	172,1200	0,8606	0,3819	1,0000	0,3819
B ₂ O ₃	0,0050	0,0025	69,6216	0,1741	0,0772	1,0000	0,0772
Toplam				225,3588	100,0000		100,9247

Çizelge 3.10 Katkısız BNT-6BT-1Ce-B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4683	0,2342	465,9588	109,1120	48,4935	1,0002	48,5011
Na ₂ CO ₃	0,4308	0,2154	105,9883	22,8316	10,1472	1,0310	10,4617
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,3177	1,0009	35,3496
BaCO ₃	0,0584	0,0584	197,3366	11,5245	5,1219	1,1075	5,6723
CeO ₂	0,0100	0,0100	172,1200	1,7212	0,7650	1,0000	0,7650
B ₂ O ₃	0,0100	0,0050	69,6216	0,3481	0,1547	1,0000	0,1547
Toplam				225,3588	100,0000		100,9044

Çizelge 3.11 Katkısız BNT-6BT-1,5Ce-B seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Bileşim	Mol Sayısı	Mol Ağ. (g)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	1/(1-AZ*)	Nihai Ağ. (g)
Bi ₂ O ₃	0,4675	0,2338	465,9588	108,9179	48,3454	1,0002	48,3530
Na ₂ CO ₃	0,4113	0,2119	105,9883	22,4563	9,9677	1,0310	10,2766
TiO ₂	0,9950	0,9950	79,8655	79,4662	35,2727	1,0009	35,3045
BaCO ₃	0,0575	0,0575	197,3366	11,3469	5,0365	1,1075	5,5777
CeO ₂	0,0150	0,0150	172,1200	2,5818	1,1460	1,0000	1,1460
B ₂ O ₃	0,0150	0,0075	69,6216	0,5222	0,2318	1,0000	0,2318
Toplam				225,2911	100,0000		100,8896

Hesaplanan reçetelere uygun olarak tozların tartımı yapılmış ve değirmene konulan plastik kabın içerisine; etanol, dispersant olarak %0,75 polivinil alkol (PVA), asit baz dengesini sağlayabilmek için de 100 gr da 1 ml olacak şekilde amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edilmiştir. Hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için 5 mm ve 3 mm zirkon bilyeler yardımıyla 250 ml hacimli plastik kaptaki 24 saat süre ve 300 devir/dakika ile MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmende (Resim3.1) öğütülmüştür.

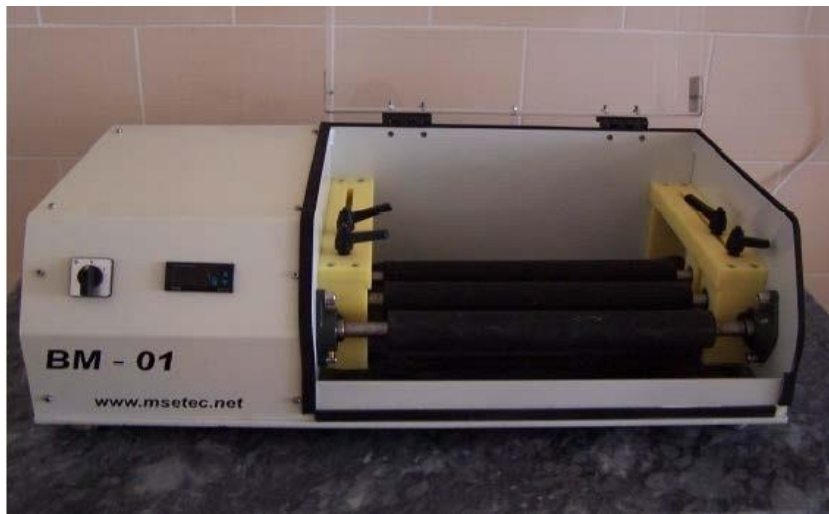
Öğütülen seramik tozlar cam bir tepsiye alınarak Elektromag M6040P markalı etüvde 105°C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.

Katkısız ve katkılı BNT-6BT reçetesine uygun tartılıp homojenize edilen toz karışımları kurutma işleminin ardından 10°C/dk ısıtma hızı ile 950°C sıcaklıkta 4 saat boyunca Protherm-PLF 130/12 markalı fırında (Resim 3.2) kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Kalsine edilen tozlar BRUKER-D8 ADVANCE markalı X-ışınları kırınımı (XRD) cihazında istenilen faz yapısına ulaşıp ulaşılmadığını görebilmek için faz analizi yapılmıştır. İstenilen faz yapısının elde edildiği görülen tozlara PVA, etanol ve NH₄OH ilave edilerek 24 saat süre ile bilyeli yatay değirmende tekrar öğütülmüştür. Öğütülen tozlar tekrar etüvde 105°C’de kurutulmuştur.

3.2.2 Tozların Şekillendirilmesi

Kurşunsuz sistemlerin en temel sorunlarından biri yüksek yoğunluk elde etmenin güç oluşu ve porozitenin tam olarak elimine edilmemesidir. Bu sorun da elektriksel özellikler bakımından olumsuz bir durum teşkil etmektedir (Panda 2009). Bu çalışmada yüksek ham yoğunluk elde etmek amacıyla şekillendirmede tek eksenli kuru preslemenin yanı sıra, soğuk izostatik presleme de uygulanmıştır.



Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen.



Resim 3.2 Yüksek sıcaklık ısıl işlemleri için kullanılan Protherm-PLF 130/12 markalı fırın.

Kalsine edilen ve ikinci kez değirmende öğütülüp kurutulmuş tozlara ağırlıkça %5 oranında polimerik esaslı bir bağlayıcı olan PVA katılarak havanda öğütme işlemi yapılmış ve ardından kurutulmuştur. Daha sonra tozlar 90 μm açıklığa sahip elekten geçirilerek şekillendirme için hazır hale getirilmiştir. Yaklaşık 1 g olarak tartımı alınan tozlar 12 mm çapa sahip silindir şeklindeki pimli çelik kalıp içine konularak tek eksenli presleme yöntemiyle hidrolik pres kullanılarak 100 MPa basınçta ön şekillendirme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra numuneler MSE-CIP-3000-WB marka cihaz (Resim 3.3) ile 150 MPa basınçta 60 sn. soğuk izostatik presleme (CIP) yapılarak ısıl işleme hazır hale getirilmiştir.



Resim 3.3 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.

3.2.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma

Hazırlanan numuneler bağlayıcının yapıdan uzaklaştırılması amacıyla 600°C sıcaklık ve 3 saat süre ile Protherm-PLF 130/12 markalı fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bağlayıcının bünyeden uzaklaşırken yapıda gözenek, çatlak oluşumu veya kırılmanın önüne geçebilmek için istenen sıcaklığa 1°C/dk hızla ile çıkılmıştır.

3.2.4 Sinterleme

Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi yapıldıktan sonra literatür araştırmaları (Ozgul ve Kucuk 2016, Yalçın 2017) göz önünde bulundurularak sinterleme işleminde uygulanacak ısıtma rejimi, sinterleme sıcaklığı ve süresi sırasıyla 10°C/dk ısıtma hızı, 1150°C ve 12 saat olarak belirlenmiştir. Disk şeklinde hazırlanan numuneler platin altlık kullanılarak seramik kroze içerisinde ve ağız kapalı bir şekilde Protherm-PLF 130/12 markalı fırında sinterlenmiştir.



Resim 3.4 a) Sinterleme işlemi yapılacak platin altlıklı seramik kroze b)1150°C de 12 saat sinterlenmiş numuneler.

3.3 Yapısal ve Fiziksel Karakterizasyon Süreçleri

3.3.1 Mineralojik (Faz) Analizi

Hazırlanan tozların kalsinasyon işleminden sonra elde edilen faz yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Analizler bakır (Cu-K α , $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) X-ışını tüpü ile 30 mA akım ve 40 kV voltaj koşullarında ve $2\theta=20-70^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Mikroyapı Analizi

Mikroyapı analizi için numunelerin iletken bir yapıya sahip olması gerektiğinden incelenecek numune yüzeyleri 100 mA akımda 40 sn. boyunca altın (Au) ile kaplanmıştır. LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numunelerin kırık yüzeylerinden farklı büyütme oranlarında görüntüler alınarak mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Su Emme Testi (Arşimet)

Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği (ASTM C373) ile ölçülmüştür. Bu işlem için numunelerin öncelikle hassas terazide kuru ağırlık (KA) tartımları yapılmış ve ardından numunelerin sahip oldukları açık gözeneklerin yoğunluk

ölçümünü etkilememesi için saf suda 5 saat kaynatılmıştır. Aynı su içerisinde 24 saat bekledikten sonra saf su içerisinde askıda ağırlık (AA) ve yaş ağırlık (YA) tartımları alınmıştır. Elde edilen veriler ile bulk yoğunluk (BY), görünür yoğunluk (GY), görünür porozite (%P) ve su emme (%SE) değerleri hesaplanmıştır. BY, GY, %P ve %SE hesaplamaları sırasıyla denklem 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmiştir.

$$BY = \frac{KA}{YA-AA} \quad (3.1)$$

$$GY = \frac{KA}{KA-AA} \quad (3.2)$$

$$\%P = \frac{YA-KA}{YA-AA} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%SE = \frac{YA-KA}{KA} \times 100 \quad (3.4)$$

3.4 Elektriksel Karakterizasyon Süreçleri

Örneklerin yüzeylerinin paralel ve pürüzsüz olması elektriksel ölçümler için zorunluluk olduğundan her iki yüzey önce 800 tane/cm² daha sonra 1000 tane/cm²'lik SiC zımpara kağıdı ile zımparalanmış ve parlatılmıştır. Yüzeyleri parlatılan numuneler, 350°C'de 4 saat boyunca uygulanan tavlama işleminin ardından ultrasonik temizleme cihazında aseton içerisinde 10 dakika temizlenmiş ve 105°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Daha sonra disk şeklindeki numunelerin parlatılan yüzeyleri Baltec Sputtering SCD/005 markalı cihazla püskürtme (sputtering) tekniği kullanılarak 100 mA akım değerinde 60 saniye süre ile altın (Au) ile kaplanmıştır. Elektriksel ölçümlerde, ortalama ~0,9 mm kalınlıkta numuneler kullanılmıştır.



Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı.

3.4.1 Dielektrik Özellik Ölçümleri

Tüm bileşimler için kutuplama işlemi öncesi ve sonrası oda sıcaklığında LCR metre (Instek LCR-816) cihazı yardımıyla 1 kHz frekansta kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler yardımıyla aşağıdaki formül kullanılarak numunelerin bağıl dielektrik sabiti (ϵ_r) hesaplanmıştır.

$$\epsilon_r = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'te t elektrotlar arası mesafeyi (m), A elektrotlanan yüzey alanını (m^2) ve ϵ_0 ise boşluğun dielektrik geçirgenliğini ifade etmektedir.

3.4.2 Ferroelektrik Ölçümler

Tüm bileşimler için polarizasyon ölçümleri Radiant Precision LC marka cihaz ile 60 kV/cm değerine kadar farklı şiddetlerde elektrik alanı, 1 Hz frekansta alternatif akım (AC) uygulanarak bipolar histeresiz döngüleri elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları ile maksimum polarizasyon (P_{maks}), kalıntı polarizasyon (P_r) ve koersif (zorlayıcı) elektrik alan (E_C) değerleri bulunarak katkıların ferroelektrik özellikler üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

3.4.3 Kutuplama İşlemi ve Piezoelektrik Özellik Ölçümü

Kutuplama işlemi piezoelektrik özelliklerin belirlenmesi için gereklidir ve tüm bileşimler silikon yağı banyosu içerisinde oda sıcaklığında 5 dakika süresince 3-5 kV/mm DC elektrik alan altında yüksek voltaj kaynağı amplifier/kontroller cihazı (TREK MODEL 610 E, LOCKPORT, NY) kullanılarak kutuplanmıştır.

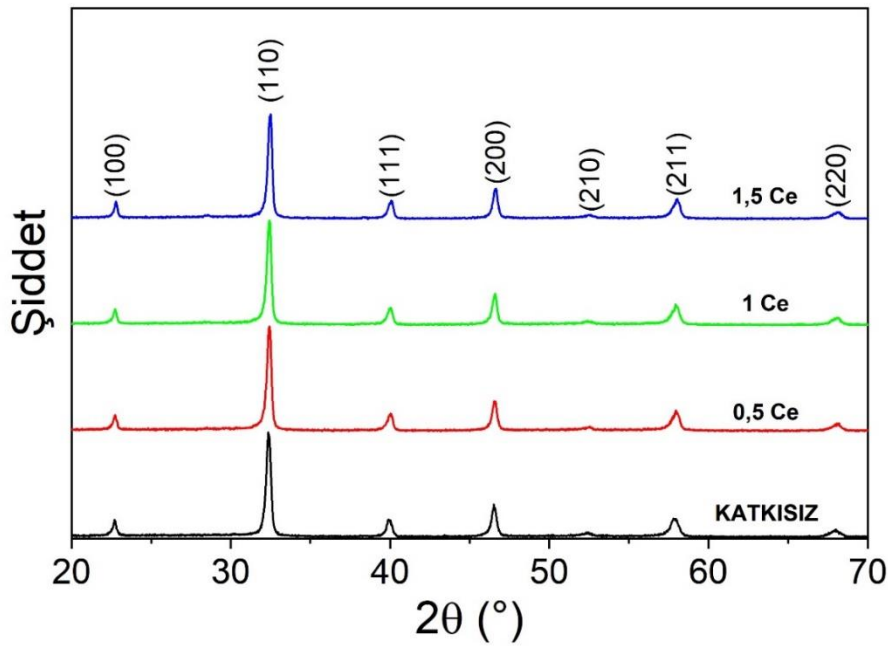


Resim 3.6 Kutuplama işleminde kullanılan Trek Model 610E kutuplama cihazı ve yağ banyosu.

4. BULGULAR

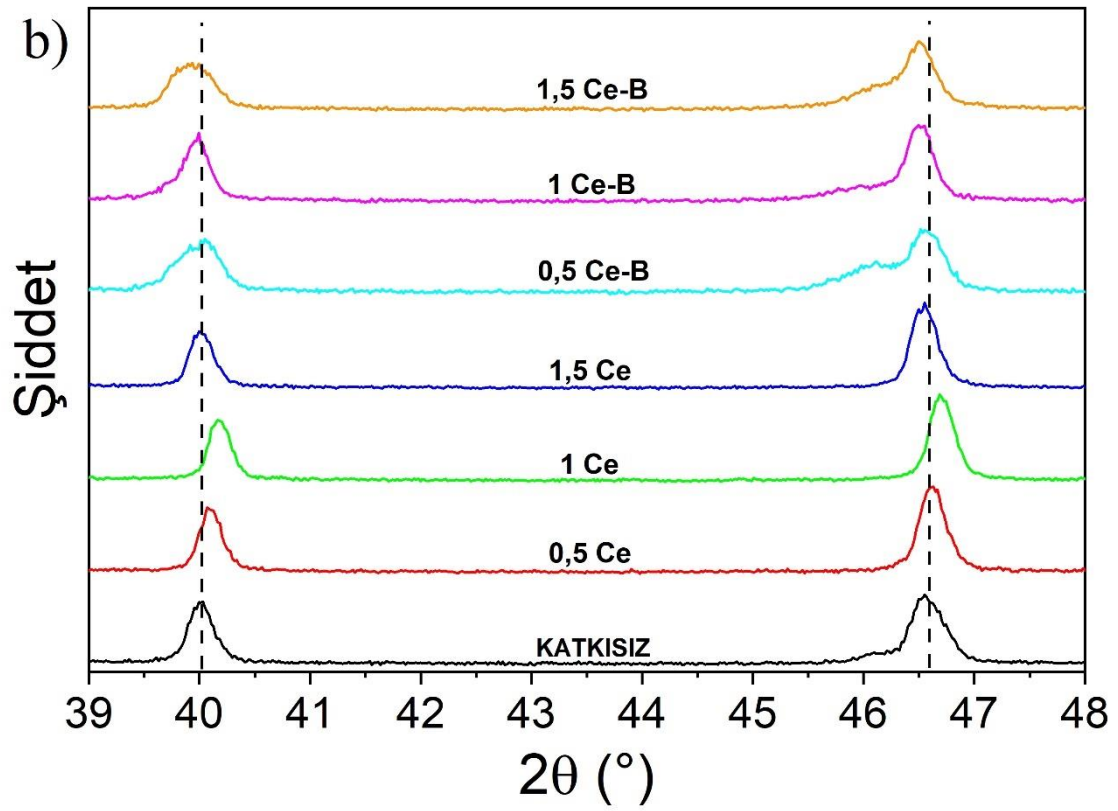
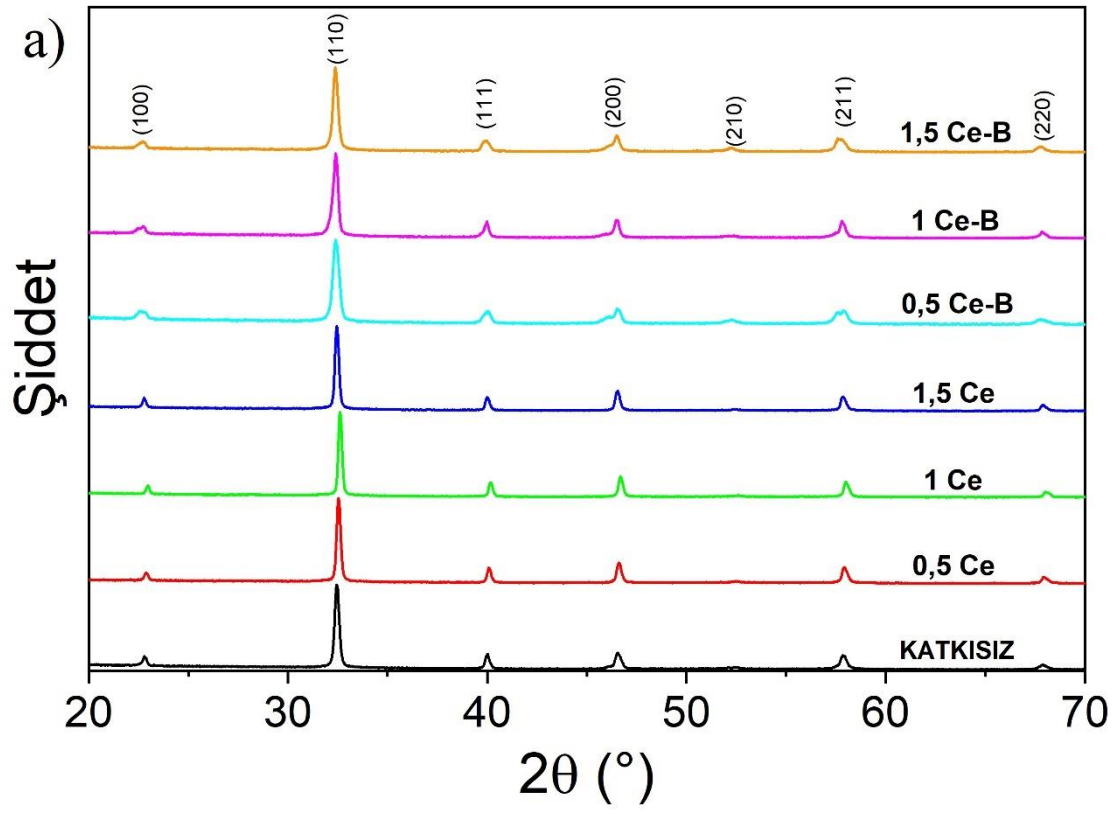
4.1 Minerolojik (Faz) Analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları

Şekil 4.1’de 950 °C’de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan katkısız ve farklı oranlarda Ce katkılı BNT-6BT tozlarının oda sıcaklığında ve $2\theta=20-70^\circ$ arasındaki XRD sonuçları verilmiştir. XRD paternlerinde incelenen fazlar perovskit yapı ile uyumlu (JCPDS# 36-0340) olup ekstra bir pik gözlemlenmemiştir (Nesterović vd. 2021).



Şekil 4.1 Katkısız ve Ce katkılı BNT-6BT tozlarının kalsinasyon sonrası XRD sonuçları.

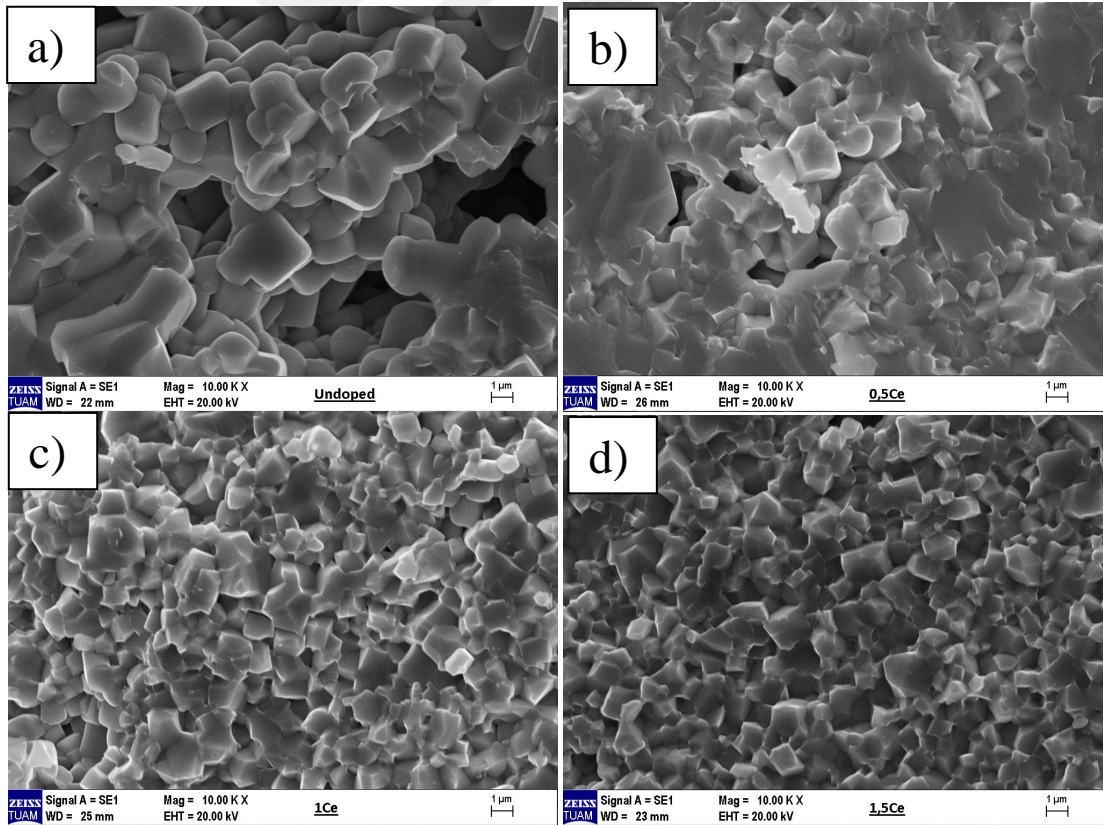
Şekil 4.2 (a) ve (b)’de sinterleme sonrası sırasıyla $2\theta=20-70^\circ$ ve $39-48^\circ$ aralığında elde edilen XRD sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, perovskit yapı dışında herhangi bir ikincil faz oluşumu gözlemlenmemiştir. Bunun yanı sıra, Şekil 4.2 (b)’ye göre farklı katkı oranlarında pik açılarındaki kaymalardan yola çıkılarak kristal kafeste bir miktar çarpılma (distorsiyon) gözlemlendiği söylenebilir (Shi ve Yang 2009). Bununla birlikte, literatürde rapor edildiği gibi $2\theta\sim 40^\circ$ ve $46,5^\circ$ açılarındaki piklerinde ayrışma (peak splitting) mevcuttur ve bu da üretilen seramiklerin rombohedral ve tetragonal kristal yapıları bir arada içerdiğini göstermektedir (Ozgul ve Kucuk 2016).



Şekil 4.2 Sinterleme sonrası katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin XRD analizi sonuçları: a) $2\theta=20-70^\circ$ ve b) $2\theta=39-48^\circ$.

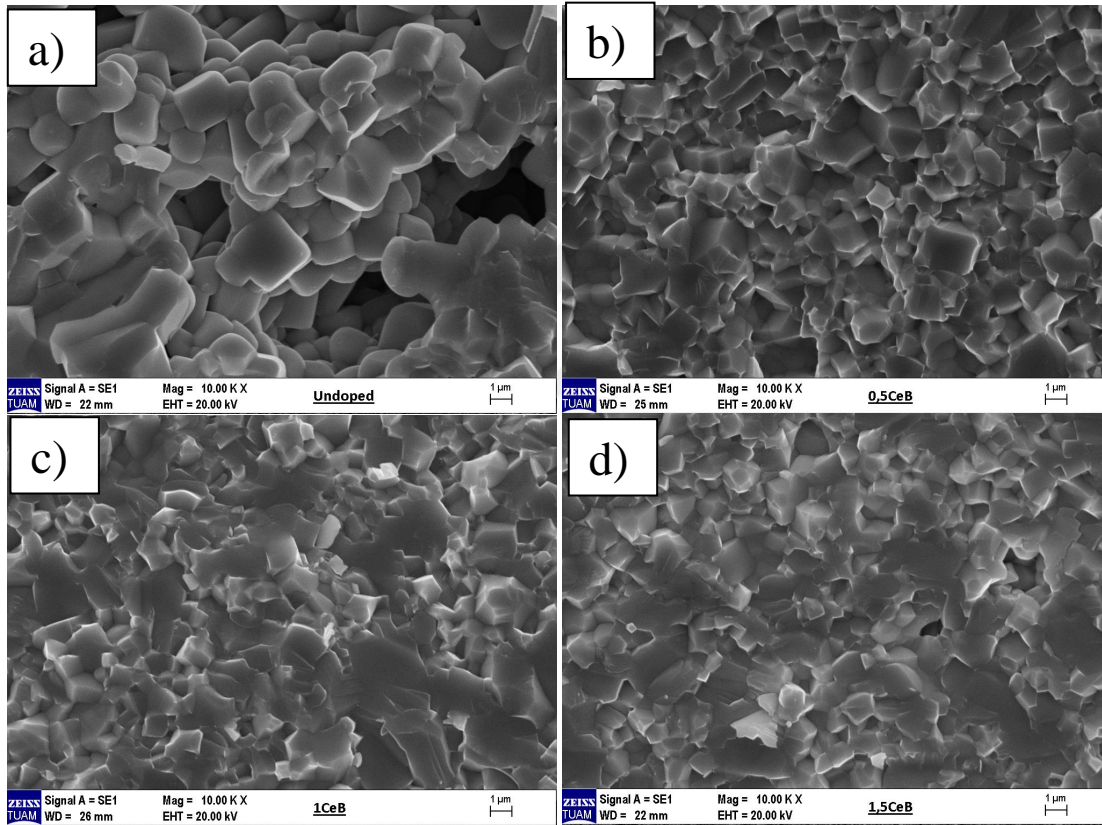
4.2 Mikroyapı Bulguları

Şekil 4.3'te katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerinin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile kırık yüzey incelemesi sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.3, 4.4, ve 4.5'te sunulmuştur. Öncelikli olarak katkısız BNT-6BT seramiklere ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde ortalama 2 μm boyutunda belirgin kristalin eş eksenli tanelerin olduğu Şekil 4.3 (a)'da görülmektedir. Mikroyapıda yer yer aşırı büyümüş tanelerin ve porozitenin varlığı da dikkat çekmektedir. Öte yandan Şekil 4.3 (a), (b), ve (c)'de verilen Ce katkılı seramiklere ait mikroyapı görüntüleri daha ince taneli ($\sim 1\mu\text{m}$), daha yoğun ve homojen yapıların oluştuğunu ortaya koymaktadır. Özellikle Şekil 4.3 (c) ve (d)'de verilen sırasıyla 1Ce ve 1,5Ce kompozisyonlarına sahip seramiklerde bu durum çok daha belirgindir.



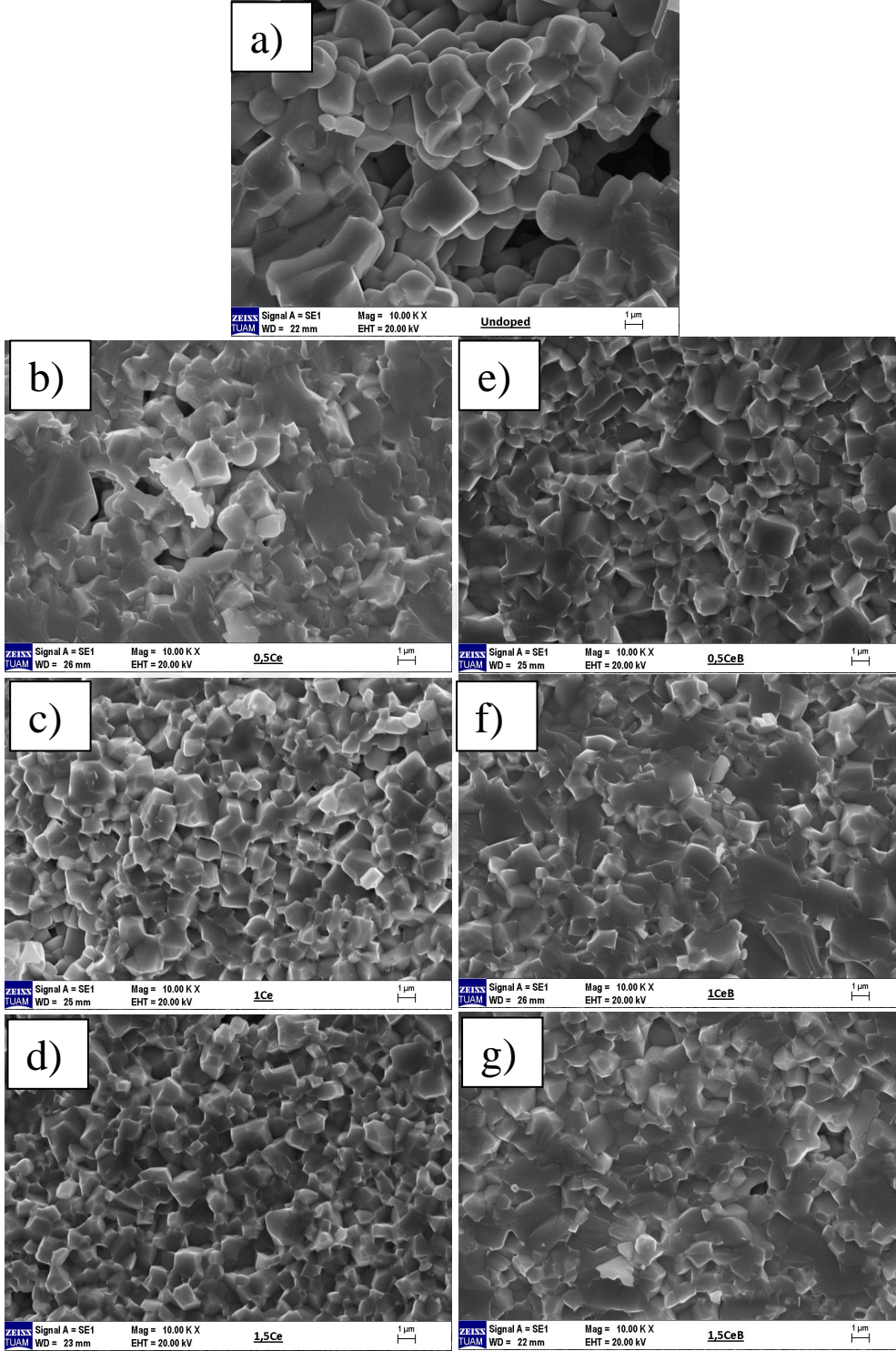
Şekil 4.3 1150 °C'de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce ve (d) 1,5Ce katkılı BNT-6BT seramiklerin 10K büyütmedeki mikroyapı görüntüleri (Ölçü çubuğu 1 μm).

Şekil 4.4'te de katkısız BNT-BT ile ikili katkılama olarak, 0,5, 1 ve 1,5Ce-B kompozisyonlarına sahip sinterlenmiş seramiklere ait SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3'te görülen Ce katkılı seramiklere benzer bir şekilde Ce-B bileşimli örneklerde de katkısız seramiklere kıyasla tane küçülmesi ve daha yoğun ve homojen mikroyapı oluşumu gözlemlenmiştir. Ce katkılı seramiklere benzer olarak tane küçülmesi gerçekleşmekle beraber, kristalin taneler arası sınırlar daha az belirgindir. Bu Ce ve B'un birlikte katılmasıyla yapıda kısmen camsı faz oluşumundan kaynaklanabilir. Literatürde bu çalışmada da B kaynağı olarak kullanılan B_2O_3 'ün düşük ergime sıcaklığı nedeniyle cam yapıcı özelliği rapor edilmiştir (Jarupoom vd. 2010).



Şekil 4.4 1150 °C'de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız (b) 0,5Ce-B (c) 1Ce-B ve (d) 1,5Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerin 10K büyütmedeki mikroyapı görüntüleri (Ölçü çubuğu 1µm).

Şekil 4.5'te katkısız, tekil Ce katkılı ve Ce + B katkılı seramiklere ait SEM incelemesi sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri birlikte verilmiştir. Elde edilen mikroyapı bulguları, BNT-esaslı ABO_3 perovskit kristal yapıda A-yerleşimine yerleşen Ce^{+3} ile çok küçük iyonik yarıçapı nedeniyle arayere yerleştiği literatürde rapor edilen B^{+3} 'ün



Şekil 4.5 1150°'de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce, (d) 1,5Ce, (e) 0,5Ce-B (f) 1Ce-B ve (g) 1,5Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerin 10.000X büyütmedeki mikroyapı görüntüleri (Ölçü çubuğu 1µm).

donör tipi katkı olma işleviyle uyumludur (Qi vd. 2004, Shi ve Yang 2009). Bu çalışmada olduğu gibi Shi ve Yang (2009) çalışmasında da Ce katkısının mikroyapıda kristalin tane sınırlarını daha belirgin hale getirdiği gözlemlenmiştir.

4.3 Su Emme (Arşimet) Deneyi Sonuçları

Çizelge 4.1’de Arşimet yöntemiyle gerçekleştirilen yoğunluk testi sonuçları verilmiştir. Tüm bileşimler arasında en yüksek bulk yoğunluk 0,5Ce kompozisyonunda elde edilirken en düşük bulk yoğunluk katkısız BNT-6BT bileşiminde elde edilmiştir. Görünür porozitenin artmasıyla su emme oranında da artış görülmüştür.

Elektriksel özellikleri etkileyen sebeplerden biri de gözenek miktarıdır. Gözeneğin fazla olması piezoseramik malzemenin iletkenliğini arttırdığından elektriksel özellikler düşer ve malzeme kutuplanma sırasında bazı problemlerle karşılaşabilir. Görünür porozitenin artmasıyla mikro yapıda yer yer porozite varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1 Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme deneyi sonuçları.

Kompozisyon	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Su Emme (%)	Görünür Porozite (%)
BNT-6BT	5,27	5,46	0,69	3,61
0,5Ce	5,73	5,79	0,17	0,97
1Ce	5,43	5,49	0,19	1,03
1,5Ce	5,56	5,63	0,22	1,22
0,5Ce-B	5,66	5,69	0,07	0,42
1Ce-B	5,48	5,51	0,09	0,49
1,5Ce-B	5,60	5,62	0,06	0,32

4.4 Elektriksel Ölçümler

4.4.1 Kutuplama Öncesi Elektriksel Ölçümler

Çizelge 4.2’de, oda sıcaklığında kutuplama öncesi oda sıcaklığı ve 1 kHz’de ölçülen dielektrik özellikler verilmiştir. 1Ce bileşiminde dielektrik kayıp değerinin %2’nin altına

düştüğü görülürken, 0,5Ce kompozisyonunda en yüksek ϵ_r değeri elde edilmiştir. Ce-B katkılı bileşimlerde ise donör etkisiyle 1Ce-B bileşiminde en yüksek ϵ_r elde edilirken, Ce katkılı bileşimlerle karşılaştırıldığında ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerinde genel olarak bir artış görülmüştür. Bu durumun B^{+3} iyonunun donör etki göstermesinden kaynaklandığı söylenebilir (Ozgul ve Kucuk 2016).

Çizelge 4.2 Kutuplama öncesi dielektrik özellikler.

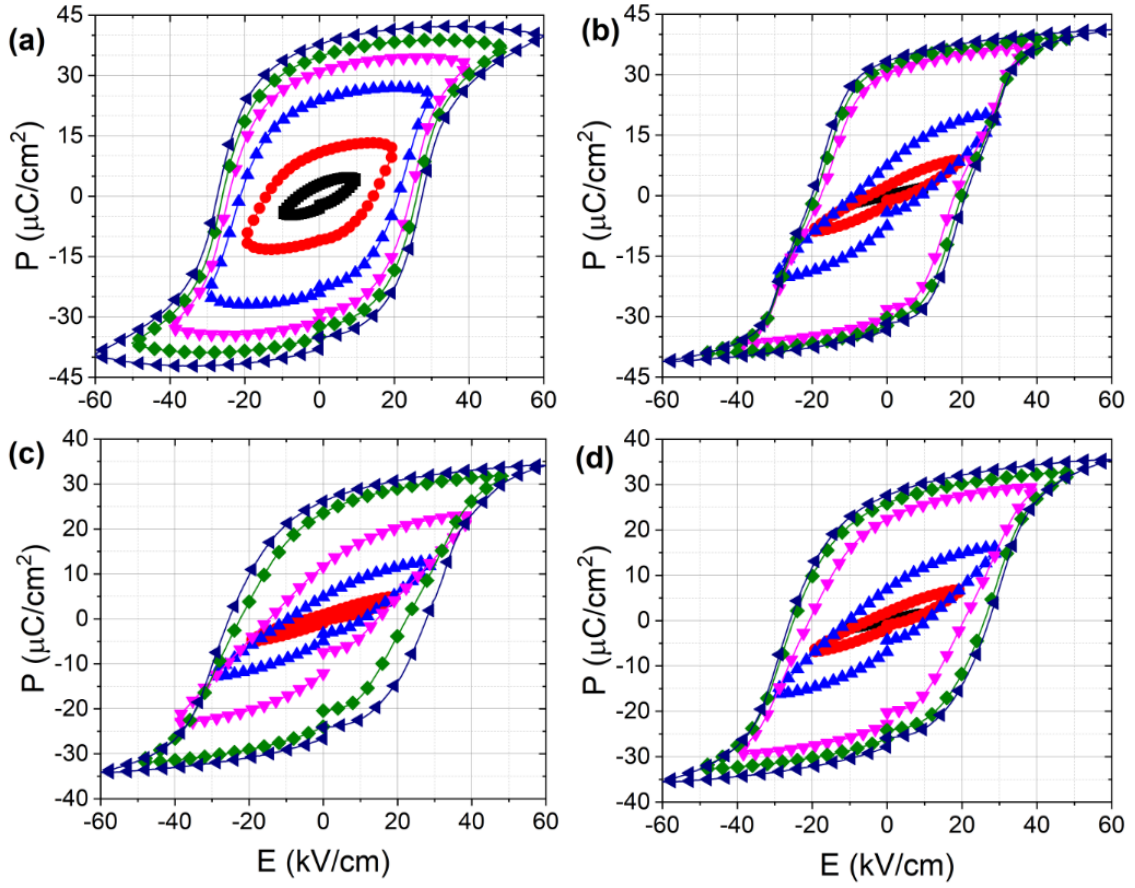
Bileşim	ϵ_r	$\tan\delta$
BNT-6BT	1150	0,0623
0,5Ce	1537	0,0247
1Ce	1101	0,0187
1,5Ce	1348	0,0221
0,5Ce-B	1425	0,0318
1Ce-B	1455	0,0259
1,5Ce-B	1351	0,0238

4.4.3 Polarizasyon Ölçümleri

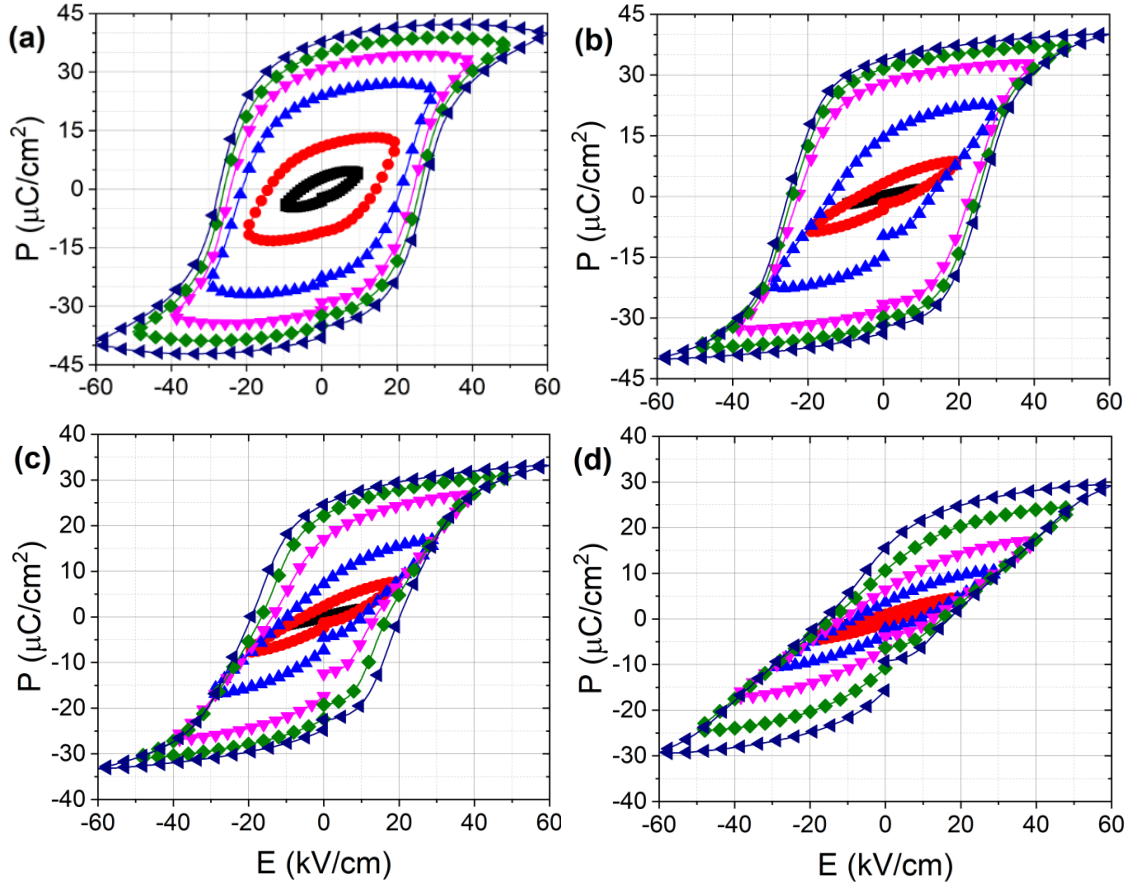
Şekil 4.6’da BNT-6BT seramiklerle sırasıyla $x=0,5$, 1 ve 1,5 mol Ce katkılı bileşimlere ait seramiklerin 10-60kV/cm arasında artan elektrik alan değerleriyle ölçülen P-E eğrilerinin histeresiz döngüleri verilmiştir.

Şekil 4.7’de BNT-6BT seramiklerle sırasıyla $x=0,5$, 1 ve 1,5 mol Ce-B katkılı bileşimlere ait seramiklerin 10-60kV arasında ölçülen P-E eğrilerinin histeresiz döngüleri verilmiştir.

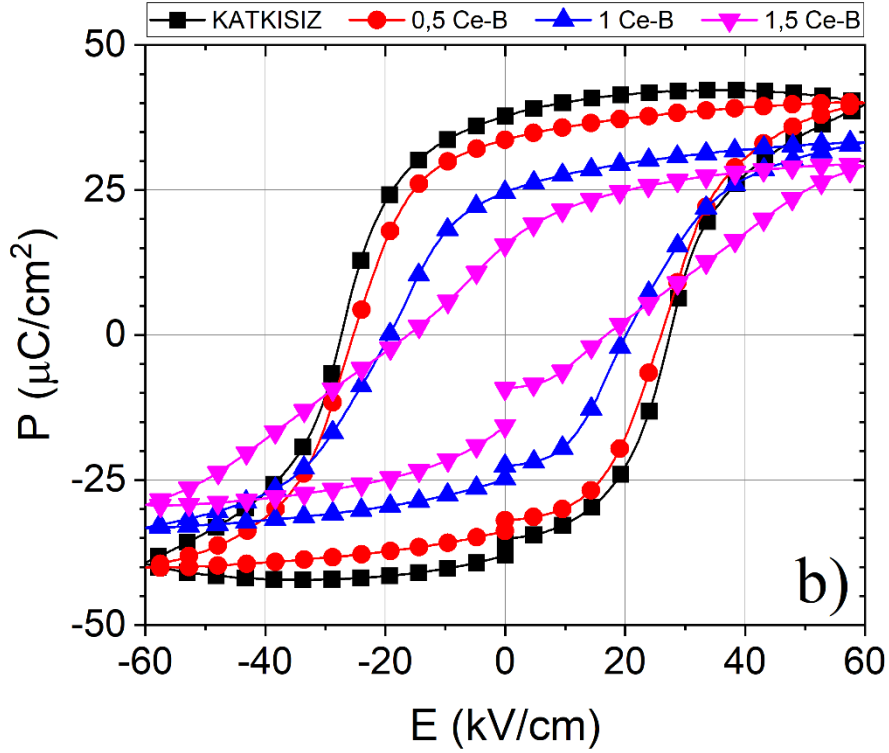
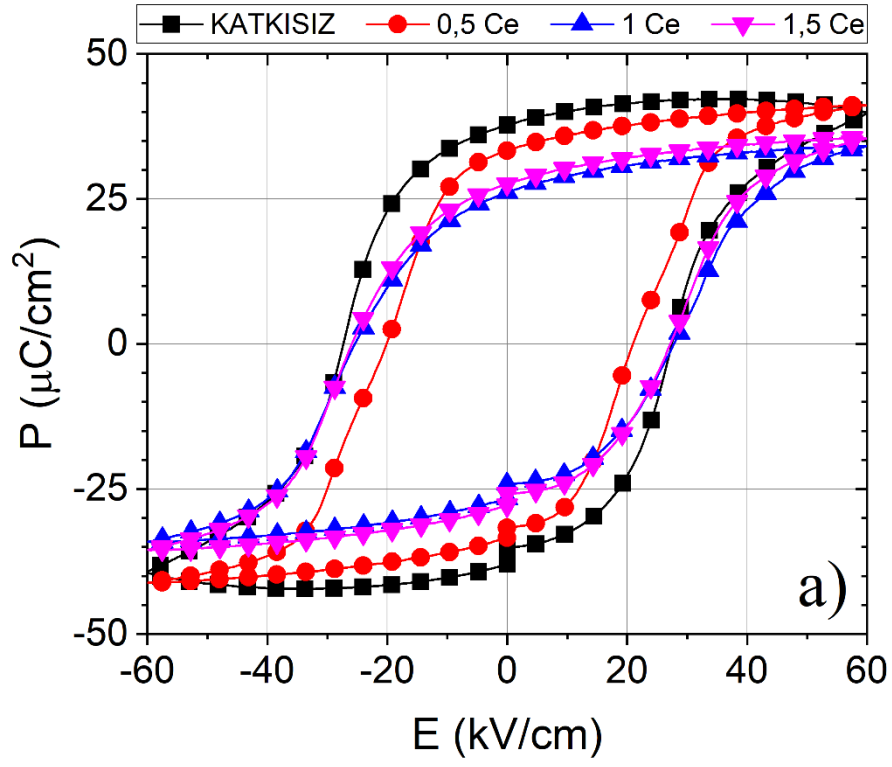
Düşük elektrik alan şiddetlerinde katkısız kompozisyonun polarizasyon değerleri daha yüksekken, elektrik alandaki artışla özellikle 0,5Ce ve 0,5Ce-B kompozisyonlarının katkısız bileşimde elde edilen değerlere yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.6 (a) Katkısız, (b) 0,5Ce, (c) 1Ce ve (d) 1,5Ce kompozisyonlarının elektrik alan şiddetine bağlı histeresiz döngüleri.



Şekil 4.7 (a) Katkısız, (b) 0,5Ce-B, (c) 1Ce-B ve (d) 1,5Ce-B kompozisyonlarının elektrik alan şiddetine bağlı histeresiz döngüleri.



Şekil 4.8 (a) Katkısız ve Ce katkılı, (b) Katkısız ve Ce-B katkılı BNT-6BT seramiklerinin 60 kV/cm elektrik alan altındaki histeresiz eğrileri.

Şekil 4.8 (a) ve (b)'de BNT-6BT seramiklerle sırasıyla Ce ve Ce-B katkılı bileşimlere ait P-E eğrilerinin karşılaştırması verilmiştir. Şekil 4.8 (a)'ya göre, 0,5Ce kompozisyonuna sahip seramiklerde, BNT-6BT kompozisyonu ile yakın polarizasyon değerlerinin yanında E_C değerinin ciddi şekilde azaldığı görülmektedir. Ce katkı oranındaki artışla E_C değerinin arttığı ancak BNT-6BT kompozisyonundan daha yüksek olmadığı görülmektedir. Şekil 4.8 (b)'de verilen grafiklerde ise Ce-B kompozisyonuna sahip seramiklerin Ce katkılıların tersine bir davranış sergileyerek katkı oranındaki artışla birlikte E_C değerinde düşüş olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3'te P-E eğrilerinden elde edilen sonuçların sayısal değerleri verilmiştir. 60kV/cm elektrik alan altında koersif alan değerinin 30 kV/cm değerinin altında olduğu görülmüştür. Bu değer seramiklerin yumuşak piezoelektrik özellik sergilediğinin ve daha kolay kutuplanabilir olduklarının bir işareti olabilir. Literatür sonuçlarına göre saf BNT seramiğinin kalıntı polarizasyon değeri $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, koersif alan değerinin ise 73 kV/cm olarak rapor edilmiştir (Smolenski vd. 1961).

Ölçüm sonuçlarında görüldüğü gibi $x=0,5-1$ mol Ce kompozisyonuna doğru kalıntı polarizasyonun azaldığı koersif alanın arttığı, $x=1,5$ mol kompozisyonunda ise kalıntı polarizasyonun arttığı zorlayıcı alanın azaldığı görülmüştür. Bu durum MPB kompozisyonunda farklı oranlarda tetragonal ve rombedral fazlar içeren bileşimlerin BNT ve BT miktarına bağlı olarak farklı domain davranışı sergilemesinden kaynaklanıyor olabilir. Ce-B ikili katkılama ile üretilen bileşimlere bakıldığında zaman $x=0,5-1,5$ mol Ce-B kompozisyonuna doğru P_r ve E_C parametrelerinin giderek azaldığı tespit edilmiştir.

4.4.2 Kutuplama Sonrası Elektriksel Ölçümler

Şekil 4.9'da, 3-5 kV/mm aralığında elektrik alan uygulanarak gerçekleştirilen kutuplama işlemi sonrası elde edilen elektriksel ölçüm sonuçlarına ait grafikler yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre; katkı oranı %0,5 mol olan kompozisyonlarda elektrik alan şiddetinin d_{33} değeri üzerinde kayda değer bir etkisi yokken, %1 ve %1,5

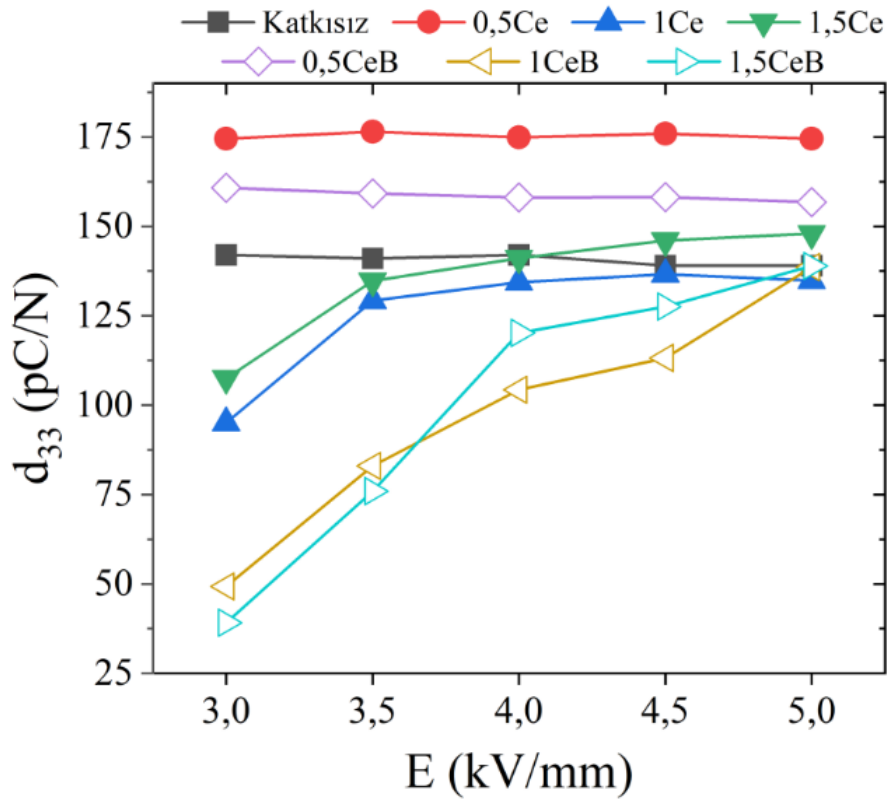
Çizelge 4.3 Katkısız ve katkılı BNT-6BT kompozisyonlarının ferroelektrik histeresiz döngülerinden elde edilen P_{maks} , P_r ve E_c değerleri.

Bileşim	P_{maks} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
BNT-6BT	42,0	37,7	27,4
0,5Ce	41,2	33,3	21,1
1Ce	34,1	26,1	27,8
1,5Ce	35,5	27,6	27,3
0,5Ce-B	40,1	33,7	25,9
1Ce-B	33,3	24,6	20,1
1,5Ce-B	29,2	15,5	16,7

oranında katkılı kompozisyonlarının kutuplanma davranışının elektrik alana önemli ölçüde bağlı olduğu görülmektedir.

Şekil 4.10 (a) ve (b)'de, ϵ_r değerlerinin kutuplama yapılan elektrik alan şiddetindeki artışla birlikte azaldığı ve $\tan\delta$ değerlerinin ise Ce-B kompozisyonlarında artış gösterdiği görülmektedir. $E=3$ kV/mm değeri için en düşük $\tan\delta$ değeri katkısız BNT-6BT bileşiminde elde edilirken artan elektrik alan şiddetiyle 1,5Ce kompozisyonunda %2'nin altına düştüğü görülmektedir.

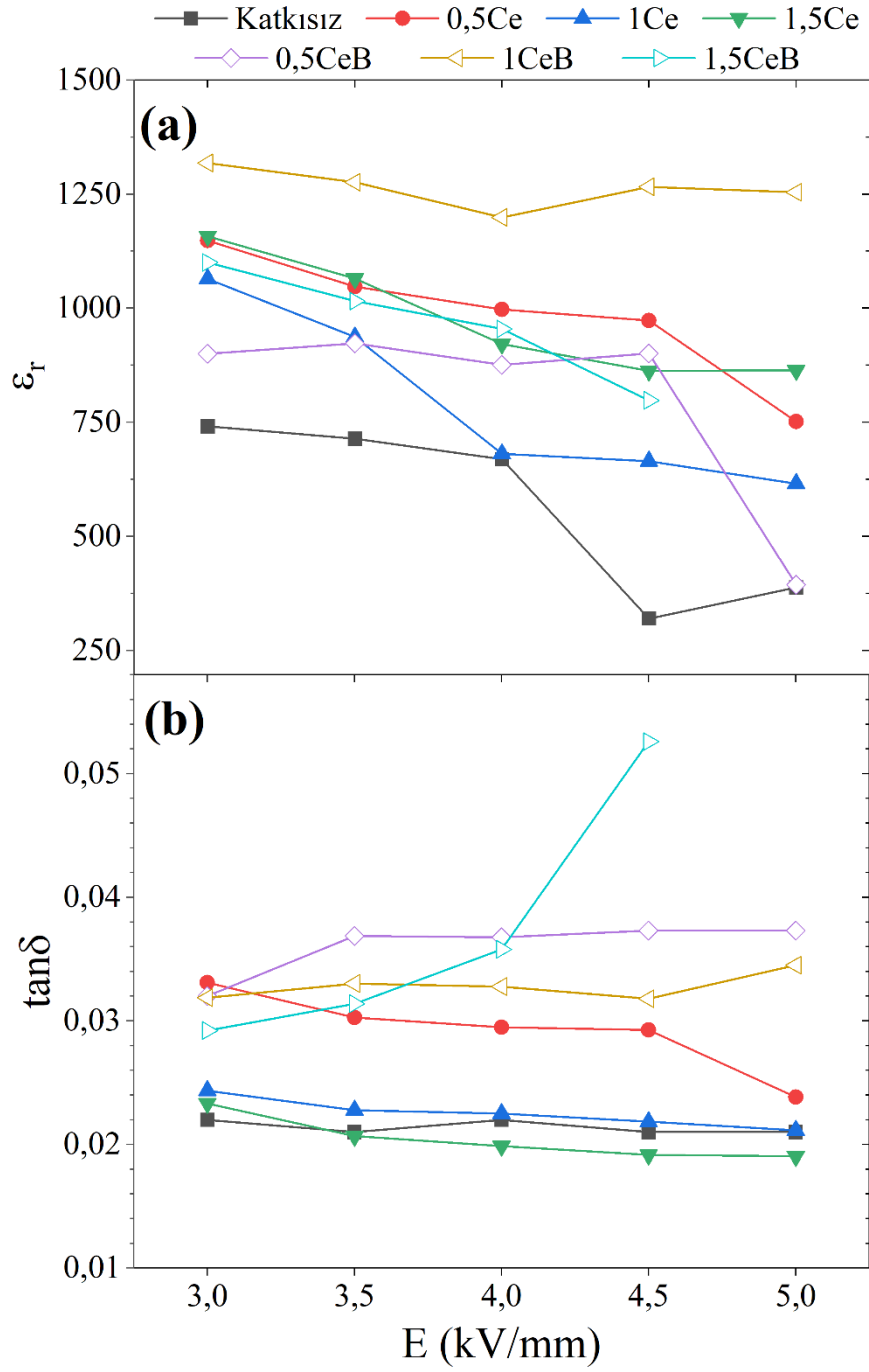
Çizelge 4.4'te, 3 kV/mm elektrik alanda gerçekleştirilen kutuplama işlemleri sonrası elde edilen dielektrik ve piezoelektrik ölçüm sonuçları yer almaktadır. Katkı oranındaki artışla birlikte ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerinin arttığı görülürken, d_{33} değerinde azalma görülürken en yüksek d_{33} değeri 0,5Ce, en yüksek ϵ_r değerine 1Ce-B kompozisyonunda ulaşılmıştır. En düşük $\tan\delta$ değeri BNT-6BT kompozisyonunda elde edilse de nispeten yüksek ϵ_r nedeniyle 1,5Ce kompozisyonu öne çıkmaktadır.



Şekil 4.9 Uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olarak elde edilen piezoelektrik ölçüm sonuçları

Çizelge 4.4 3 kV/mm elektrik alan etkisinde kutuplama sonrası dielektrik ve piezoelektrik ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan \delta$
BNT-6BT	141	741	0,0217
0,5Ce	175	1148	0,0331
1Ce	95	1065	0,0244
1,5Ce	108	1158	0,0233
0,5Ce-B	161	901	0,0320
1Ce-B	49	1318	0,0319
1,5Ce-B	39	1100	0,0292



Şekil 4.10 Uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olarak elde edilen a) dielektrik sabiti b) dielektrik kayıp değerleri.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında yaygın kullanılan PZT'ye alternatif bir malzeme olan BNT-BT (BNT-6BT) seramiğine Ce ve/veya B katkılarının etkileri incelenmiştir. Tüm kompozisyonların XRD analizi ile ikincil bir faz içermediği ve tek fazlı bir yapının olduğu açıkça gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrası XRD analizi ile katkılı kompozisyonlarda hem (111) hem de (200) piklerinde pik ayrışması görülmüştür. Bu da üretilen numunelerin MFS bileşiminde elde edildiğini göstermektedir.

Üretilen seramik numunelerin SEM ile mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. Katkısız BNT-6BT seramiğine bakıldığında ortalama tane boyutu 2 µm ve eş eksenli tanelerden olduğu açıkça gözlemlenmiştir. Ce katkılması ile yaklaşık 1 µm tane boyutuna sahip ve homojen bir yapı oluşmuş, aynı zamanda tane sınırları daha belirginleşmiştir. Ce-B ikili katkılması ile katkısız BNT-6BT bileşimine göre tane küçülmesi ve daha yoğun homojen bir mikroyapı elde edilmiş fakat Ce katkılması ile kıyaslandığında tane sınırları daha az belirgindir. Bunun sebebinin Ce ve B ilavelerinin belli bir oranın üzerinde camsı faz oluşturma özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Arşimet testi sonuçlarına göre elde edilen yoğunluk değerleri ile d_{33} değerleri arasında kısmen bir uyum olduğu, yoğunluğu yüksek olan kompozisyonlarda beklenildiği gibi daha üstün elektriksel özellikler elde edildiği görülmektedir. Elektrosramiklerde önemli parametrelerden biri de yoğunluktur. BNT-6BT bileşiminde en yüksek yoğunluk sinterleme işlemi sonrası 5,27 g/cm³ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu yoğunluk değeri Ozgul ve Kucuk (2016) çalışmasında belirtilen teorik yoğunluğun yaklaşık %88'ine karşılık gelmektedir. Ce katkılmasında ise en yüksek yoğunluk 5,73 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değer Liu vd. (2008) çalışmasında belirtilen teorik yoğunluğun yaklaşık %96'sına karşılık gelmektedir. BNT-6BT bileşimine Ce katkılama yapıldığında yoğunluğu arttırdığı görülmüştür.

Histeresiz eğrilerinde; Ce katkı oranındaki artışla E_C değerinin artarken, Ce-B kompozisyonlarında bunun tam aksine azaldığı görülmüştür. Kutuplama öncesi ve sonrasında özellikle düşük tanδ ve yüksek ϵ_r değerlerinin elde edilmesinin yanında E_C

değerinin düşürülmesi bu çalışmanın temel amaçlarına ulaşıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçların yapılacak yeni çalışmalara yardımcı olabilecek sonuçlar içerdiği düşünülmektedir.

Piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) ve dielektrik özelliklere bakıldığında katkısız BNT-6BT kompozisyonunda ϵ_r , $\tan\delta$ ve d_{33} değerleri sırasıyla 741, 0,0217 ve 141 pC/N değerlerine ulaşılmıştır. Bulgular Wang vd. (2005) tarafından rapor edilen değerler ($\epsilon_r=625$, $d_{33}=129$ pC/N) ile kıyaslandığında önemli artışlar olduğunu ortaya koymuştur. Ce katkılması ile elde edilen en iyi ϵ_r , $\tan\delta$ ve d_{33} değerleri sırasıyla 1148, 0,0331 ve 175 pC/N olarak %0,5 mol Ce katkısında elde edilmiştir. Shi ve Yang (2009) çalışmasına bakıldığında BNT-6BT seramiğine Ce katıldığında sırasıyla 891, 0,018 ve 128 pC/N değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular ile kıyaslandığında her üç sabitin de daha yüksek olduğu görülmektedir. Ce-B ikili katkılamaya bakıldığında ϵ_r , $\tan\delta$ ve d_{33} değerleri sırasıyla 901, 0,0320, 161 pC/N olarak %0,5 mol Ce-B kompozisyonunda elde edilmiştir. Bu çalışmanın planlanmasında Wang vd. (2005) makalesinde BNT-6BT'ye %0,5 mol oranında CeO_2 ve La_2O_3 katılmasıyla yani ikili donör katkısıyla en yüksek d_{33} değerinin 162 pC/N ölçüldüğü rapor edilmiştir. Bu çalışmada da Ce-B ikili katkılama ile d_{33} değerinde benzer bir artış elde edilmiştir.

Bu çalışmanın devamı olarak Ce ve B katkı oranları değiştirilerek katkılandırılmış yeni kompozisyonlar denenebilir. S-E eğrisi, mekanik kalite faktörü (Q_m) ve elektromekanik çift faktörü (k_p) özellikleri ölçülerek farklı endüstriyel uygulamalar için diğer dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik parametreler belirlenebilir. Ayrıca sıcaklığa bağlı dielektrik özelliklerin ölçümüyle kullanım sıcaklığı ve kararlılık belirlemelerinin gerçekleştirilmesi de uygulamalar açısından önemli katkı yapacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Bharathi P, Varma K B R, 2014, Effect of the addition of B_2O_3 on the density, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, *Journal of Electronic Materials*, 43, 493–505.
- Callister W D J, Rethwisch D G, 2010, *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 885p, New York.
- Carazo, 2000, *Novel Piezoelectric Transducers for High Voltage Measurements*, Universitat Politecnica de Catalunya, PhD Thesis, 277p, Barcelona.
- Gandhi M V, Thompson B D, 1992, *Smart Materials and Structures*, Chapman&Hall, 312p, New York.
- Jaffe B, Cook W R, Jaffe H, 1971, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York.
- Jaffe B, Roth R S, Marzullo S, 1954, Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics, *Journal of Applied Physics*, 25, 809–810.
- Jarupoom P, Pengpat K, Rujijanagul G, 2010, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, *Current Applied Physics*, 10, 557–560.
- Liao Y, Xiao D, Lin D, Zhu J, Yu P, Wu L, Wang X, 2006, The effects of CeO_2 -doping on piezoelectric and dielectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{1-x-y}K_xLi_y)_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 133, 172–176.
- Liu L, Fan H, Ke S, Chen X, 2008, Effect of sintering temperature on the structure and properties of cerium-doped $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ piezoelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 458, 504–508.
- Moharana P L, 2012, *Synthesis and Characterization of BNT Ferroelectric Ceramic By Auto-Combustion Technique*, National Institute of Technology, Master of Science, 31p, Rourkela, India.
- Nesterović A, Vukmirović J, Stijepović I, Milanović M, Bajac B, Tóth E, Cvejić Ž, Srdić V V, 2021, Structure and dielectric properties of $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$

- piezoceramics prepared using hydrothermally synthesized powders, Royal Society Open Science, 8, 202365.
- Ozgul M, 2003, Polarization Switching and Fatigue Anisotropy in Relaxor-Lead Titanate Ferroelectric Single Crystals, The Pennsylvania State University, The Graduate School, PhD. Thesis, 218p, Pennsylvania.
- Ozgul M, Kucuk A, 2016, B₂O₃ doping in 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics, Ceramics International, 42, 19119–19123.
- Panda P K, 2009, Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials, Journal of Materials Science, 44, 5049–5062.
- Panda P K, Sahoo B, 2015, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, Ferroelectrics, 474, 128–143.
- Qi J Q, Chen W P, Wang Y, Chan H L W, Li L T, 2004, Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B₂O₃ vapor, Journal of Applied Physics, 96, 6937–6939.
- Qin Q H, 2013, Advanced mechanics of piezoelectricity, 9783642297, Springer, 1–332p, New York.
- Reichmann K, Feteira A, Li M, 2015, Bismuth Sodium Titanate based materials for piezoelectric actuators, Materials, 8, 8467–8495.
- Shi J, Yang W, 2009, Piezoelectric and dielectric properties of CeO₂-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 472, 267–270.
- 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.
- Tıkız S, 2010, Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Kullanım Güvenilirliğinin Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, Afyonkarahisar.
- Tressler J F, Alkoy S, Newnham R E, 1998, Piezoelectric Sensors and Sensor Materials, Journal of Electroceramics, 2, 257–272.

- Uchino K, 2010, Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology, Woodhead Publishing Limited, 694p, Cambridge, UK.
- Wang X X, Chan H L W, Choy C L, 2005, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with simultaneous addition of CeO_2 and La_2O_3 , Applied Physics A: Materials Science and Processing, 80, 333–336.
- Yalçın M C, 2017, BiNaTiO_3 ve KNaNbO_3 Tabanlı Piezoelektrik Seramiklerde Katkılandırılmayla Değişen Sinterleme Koşullarının Optimizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 101s, Afyonkarahisar.
- Zorlu E B, 2012, Yüksek Curie Sıcaklığına Sahip Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Afyonkarahisar.