



**BOR KATKILI
KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİKLERDE
AKSEPTÖR İLAVESİNİN
DEPOLARİZASYONA ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet ABBAK

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Temmuz 2017

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.23 numaralı proje ile AKÜ-BAPK tarafından desteklenmiştir

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOR KATKILI KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİKLERDE
AKSEPTÖR İLAVESİNİN DEPOLARİZASYONA ETKİLERİ**

Samet ABBAK

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Temmuz 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Samet ABBAK tarafından hazırlanan “**Bor Katkılı Kurşunsuz Piezoelektriklerde Akseptör İlavesinin Depolarizasyona Etkileri**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Başkan : Prof. Dr. Zafer EVİS
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Süleyman AKPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

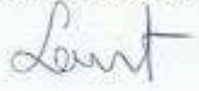
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/07/2017
Samet ABBAK


ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**BOR KATKILI KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİKLERDE AKSEPTÖR İLAVESİNİN
DEPOLARİZASYONA ETKİLERİ**

Samet ABBAK
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ve modifikasyonları uzun yıllardır kullanılan ve oldukça iyi elektriksel özelliklerinden dolayı tercih edilen piezoelektrik seramik malzemelerdir. Ancak kurşunun (Pb) zehirleyici etkisinden dolayı PZT üretimi ve kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Bu nedenle kurşunsuz, ancak özellikleri PZT ile eşdeğer malzemeler arayışına girilmiştir. Bu çalışmada, yüksek saflıktaki oksit tozlardan (Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06})TiO₃, (Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06})TiO₃+%1 mol B⁺³, (Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06}) (Ti_{1-x}D_x)O₃+%1 mol B⁺³ katkı (D=Mn⁺³, Al⁺³, Fe⁺³) perovskit yapılı kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin katı hal yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor (B⁺³) kaynağı olarak B₂O₃ hammaddesi kullanılmıştır. Bor atomlarının çok küçük iyonik yarıçapları ile (Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06})TiO₃ (BNT-6BT) sisteminde ara yer pozisyonuna yerleştiği varsayılmıştır. Böylece B⁺³ katyonlarının donör davranışı göstermesi ve BNT bileşiğini daha yumuşak (soft) malzemeye dönüştürerek kutuplanma (poling) davranışını geliştirmesi beklenmektedir. Diğer taraftan pek çok cihaz uygulamaları için piezoelektrik malzemelerin elektrik alan kaldırıldıktan sonra da polar özelliklerini koruması da önem taşımaktadır. Polarizasyonla ilgili özelliklerin zamanla düşüşü gevşeme veya depolarizasyon olarak adlandırılır. Malzemelerde yumuşak karakter arttıkça zaman içinde depolarizasyon hızı da artarak birtakım piezoelektrik özelliklerin düşüşüne neden olabilir. Donör olarak B⁺³ katkısının olası olumsuz etkilerini dengelemek için benzer perovskit sistemlerde B-site akseptör davranışıyla bilinen Mn⁺³, Al⁺³ ve Fe⁺³ katyonları bu çalışmada üretilen seramiklere katılmıştır. Bu tür akseptör katkıların genellikle piezoelektriklere sert (hard) karakter kazandırdığı, özelliklerde

biraz düşüş olsa da depolarizasyon davranışını olumlu etkilediği bilinmektedir. Tozlara 950°C’de 4 saat uygulanan kalsinasyon işleminin ardından faz yapısı X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle kontrol edilmiştir. Perovskit yapılı tozlardan kuru presleme ile elde edilen disk şekilli numunelere daha iyi ham yoğunluk elde etmek amacıyla ayrıca soğuk izostatik presleme (CIP) uygulanmıştır. Sinterleme işlemi için mevcut literatür baz alınarak optimum sıcaklık ve süre olarak 1150°C ve 12 saat değerleri seçilmiştir. Sinterlemenin ardından hem elektriksel ölçümlere hazır hale getirmek hem de taramalı elektron mikroskobunda incelemek amacıyla numunelerin yüzeyleri parlatılıp altın (Au) kaplanmıştır. Yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemi ile yapılmıştır. Numunelerin yüzeyleri elektrot ile kaplandıktan sonra ilk olarak oda sıcaklığında dielektrik özellikleri LCR-metre ile ölçülmüştür. Ferroelektrik özelliklerin tespiti için bipolar polarizasyon ve elektrik alan (P-E) histeresiz ölçümleri 40 kV/cm elektrik alanı uygulanarak yapılmıştır. Piezoelektrik özellik ölçümleri öncesinde numuneler silikon yağı içerisinde, bir yüksek voltaj güç kaynağı kullanarak, oda sıcaklığında 5 dakika boyunca 3 kV/mm DC uygulanarak kutuplama (poling) işlemine tabi tutulmuştur. Kutuplama işleminin ardından numuneler düzenden çıkarılır çıkarılmaz, piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin zamana bağlı değişimini hem de bu değişime sıcaklığın etkisini gözlemlemek için numunelerde 10⁵ saniyeye kadar farklı zamanlarda ve oda sıcaklığı (25), 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda bekletilerek ölçümler alınmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek bu çalışmada üretilen malzemelerin depolarizasyon davranışları hakkında pek çok uygulama için kritik değerde olan sonuçlar çıkarılmıştır.

2017, xi + 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz Piezoelektrik, Bor, Donör, Akseptör, Piezoelektrik Sabiti, Dielektrik Sabiti, Depolarizasyon, Yaşlanma

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

**EFFECTS OF ACCEPTOR ADDITION IN BORON DOPED LEAD-FREE
PIEZOELECTRICS ON DEPOLARIZATION BEHAVIOR**

Samet ABBAK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Metin ÖZGÜL

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) and its modifications are the piezoelectric ceramics materials that have been used for decades and today also preferred due to their excellent electrical properties. However, due to toxicity of lead (Pb) content, synthesis and use of PZT ceramics were started to be regulated. For this reason recent research on piezoelectric materials started to focus on finding alternatives to lead-based systems that are comparable with PZT. In this study, perovskite type lead-free piezoelectric (Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06})TiO₃, (Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06})TiO₃+1 mol % B³⁺, (Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}) (Ti_{1-x}D_x)O₃+1 mol % B³⁺ doped (D=Mn³⁺, Al³⁺, Fe³⁺) ceramics were synthesized by solid-state method using high purity oxide powders. B₂O₃ powder was used as B³⁺ source. It was assumed that B³⁺ cation would occupy interstitial positions in (Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06})TiO₃ (BNT-6BT) perovskite crystal lattice due to its small ionic radius. Thus, it is expected that B³⁺ cations would act as donors and make BNT compound a softer material hence improve poling behavior. On the other hand it is also important for many device applications that the piezoelectric materials should retain polar properties after the removal of electric field. The decay of polarization related properties in time is called relaxation or depolarization. As the material becomes softer the rate of depolarization in time may increase simultaneously reducing various piezoelectric properties. In order to provide the balance of the possible detrimental effects of B³⁺ donor doping in this regard, several cations such as Mn³⁺, Al³⁺, and Fe³⁺ were added to the ceramics produced in this study. Such dopants, known as B-site acceptors for similar perovskite systems, usually provide hard character to the

piezoelectrics and improve depolarization behavior even though the piezoelectric property coefficients are reduced. Perovskite phase verification was made by X-ray diffraction (XRD) method for powders after calcinations at 950°C for 4 h. Disc shaped samples obtained by die pressing has been also enhanced by cold isostatic pressing (CIP). Sintering temperature and time were chosen as 1150°C and 12 hours based on the literature survey. After sintering process, density measurements were made by using Archimedes method. Both sides of the selected samples were polished and coated with gold (Au) by sputtering for microstructural characterization by scanning electron microscope (SEM) and electrical property measurements. After electroding, first dielectric properties were measured by LCR-meter at room temperature. To determine the ferroelectric properties bipolar polarization vs electric field (P-E) hysteresis measurements were performed by applying 40 kV/cm electric field. Prior to piezoelectric property measurements, samples were poled in silicon oil by applying 3 kV/mm DC field for 5 minutes at room temperature by using a high power supply. As soon as the samples were taken out from the poling set-up, in order to observe the change in properties as a function of time and temperature, piezoelectric and dielectric properties were measured up to 10^5 second at different temperatures including room temperature (25), 40, 60, 80 and 100°C. The obtained results provide valuable information on depolarization behavior of the materials which is critical for many applications.

2017, xi + 49 pages

Keywords: Lead-Free Piezoelectric, Boron, Donor, Acceptor, Piezoelectric Coefficient, Dielectric Constant, Depolarization, Aging

TEŞEKKÜR

Her ne kadar haklarını ödeyemeyeceğimi bilsem de öncelikle aileme teşekkür etmeliyim. Doğduğum günden beri ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan, bana gerekli ahlaki değerleri ve terbiyeyi, vatan ve millet sevgisini aşılayan, okul hayatım boyunca da her zaman arkamda olan aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

Çocukluğumda ben henüz “yurtdışında öğrenip görüp ülkemde bilimsel çalışmalar yapma” hayali kurarken, bu düşüncemi çoktan gerçekleştirmiş, tüm hocalarım arasında kendime en çok örnek aldığım ve danışmanım olduğu için büyük bir mutluluk duyduğum Yrd. Doç. Dr. Metin Özgül Hocama, paylaştığı tüm bilgi ve tecrübeleri, gösterdiği sabır ve her türlü destek için sonsuz teşekkürlerimi iletiyorum.

Ayrıca hem ilköğretimden itibaren ders aldığım tüm öğretmenlerime hem de lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana gerekli bilgi ve tecrübeleri en iyi şekilde aktarmaya çalışan tüm hocalarıma teşekkür ediyorum.

Sadece çalışmalarımda yardımcı olmak, bilgi ve tecrübelerini aktarmak ile kalmayıp, ailemden uzaktayken bana abilik yapan Uzman Serhat Tıkız’a, Uzman Hakan Şahin’e ve Ramazan Karakaya’ya, ayrıca türkü repertuvarımı genişletmemde bana yardımcı olan Şef İbrahim Satılmış’a teşekkürlerimi sunuyorum. Bilim ve teknoloji sohbetlerine doyulmayan, çalışmalarım boyunca yardımlarını ve paylaşımlarını esirgemeyen, babadan bilim insanı Mahmud Cemaleddin Yalçın arkadaşşıma ayrıca teşekkür ediyorum. Hem kendisinden hem de beraber çok şey öğrendiğim, kendisiyle daha uzun süre çalışmış olmayı istediğim Abdullah Küçük’e her şey için teşekkür ediyorum.

AKÜ-BAPK’a 16.FEN.BİL.23 numaralı proje ile verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Samet ABBAK

AFYONKARAHİSAR, 2017

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
2.2 Piezoelektrik Malzemeler	4
2.2.1 Perovskit Yapılı Piezoelektrik Seramikler	5
2.2.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	9
2.2.2.1 BiNaTiO ₃ (BNT) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler	9
2.3 Polarizasyon (Kutuplaşma).....	13
2.4 Depolarizasyon	15
3. MATERYAL ve METOT	18
3.1 Deney Programı	18
3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	20
3.2.1 Hammaddeler ve Özellikleri.....	20
3.2.2 Kimyasal Sıvılar	20
3.3 Numune Hazırlama	21
3.3.1 Toz Hazırlama	21
3.3.1.1 Ateş Zayıtının Hesaplanması	21
3.3.1.2 Reçete Hesabı.....	22
3.3.1.3 Öğütme.....	23
3.3.1.4 Kalsinasyon.....	25
3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi	26
3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma.....	27
3.3.4 Sinterleme	27

3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması	27
3.3.6 Kutuplama	28
3.4 Numunelere Uygulanan Testler	29
3.4.1 Mineralojik (Faz) Analizi (X-Işını Kırınımı, XRD).....	29
3.4.2 Depolarizasyon Ölçümleri.....	29
3.4.3 Polarizasyon Ölçümleri	30
3.4.4 Mikro Yapı Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM)	31
3.4.5 Su Emme Testi (Arşimet).....	31
4. BULGULAR	33
4.1 Minerolojik (Faz) Analiz (X-Işını Karakterizasyonu) Bulguları	33
4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları	36
4.3 Su Emme Testi (Arşimet Testi) Sonuçları.....	36
4.4 Elektriksel Ölçümler	38
4.4.1 Dielektrik Ölçümler.....	38
4.4.2 Polarizasyon Ölçümleri	38
4.4.3 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümleri	39
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	44
6. KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
K, ϵ_r	Bağıl dielektrik katsayısı
V	Birim hücrenin hacmi (m^3)
ϵ_0	Boşluğun dielektrik katsayısı ($8,85 \times 10^{-12}$ Farad/m)
T_C	Curie sıcaklığı ($^{\circ}C$)
$\tan\delta$	Dielektrik kayıp
P_{max}	Doyum polarizasyonu (C/m^2)
E	Elektrik alanı (Vm^{-1})
E_{max}	En yüksek elektrik alan (V/m)
ϵ	Geçirgenlik (Permittivite)
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 ($^{\circ}C$)
A	Yüzey alanı (m^2)

Kısaltmalar

BNT-BT	$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $BaTiO_3$
BNT-6BT	$0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $0.06BaTiO_3$ veya $[(Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06})TiO_3]$
AC	Alternatif akım
BT	Baryum titanat ($BaTiO_3$)
BNT	Bizmut sodyum titanat ($BiNaTiO_3$)
%0.5 Fe-1 B	$BNT-6BT + \%0,5 Fe^{+3} + \%1 B^{+3}$
%1 Al-1 B	$BNT-6BT + \%1 Al^{+3} + \%1 B^{+3}$
%1 Mn-1 B	$BNT-6BT + \%1 Mn^{+3} + \%1 B^{+3}$
DC	Doğru akım
PZT	Kurşun zirkonat titanat ($PbZrTiO_3$)
MFS	Morfotropik faz sınırı
OS	Oda Sıcaklığı
KNN	Potasyum sodyum niyobat ($KNaNbO_3$)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi	6
Şekil 2.2	BNT-BT faz diyagramı	11
Şekil 2.3	Perovskit baryum titanatın kristal yapısı.....	13
Şekil 2.4	Polarizasyon sürecinin şematik çizimi	14
Şekil 2.5	Kutuplama yapılan bir piezoelektrik malzemenin tipik histerezis eğrisi	14
Şekil 2.6	$(Ba_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ferroelektrik seramiklerin farklı sıcaklıklardaki histerezis eğrileri.....	16
Şekil 2.7	d_{33} ve k_p değerlerinin $(1-x)BNT-xBT$ kompozisyonunda sıcaklığa göre değişimi.....	16
Şekil 2.8	ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerinin $(1-x)BNT-xBT$ kompozisyonunda sıcaklığa göre değişimi.....	17
Şekil 4.1	Katkısız ve farklı akseptörler ile katkılandırılan BNT-6BT sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu	33
Şekil 4.2	Katkısız ve farklı akseptör katkılarıyla $1150^\circ C$ 'de 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları	35
Şekil 4.3	$1150^\circ C$ 'de 12 saat sinterlenmiş BNT-6BT seramiklerin SEM görüntüleri	37
Şekil 4.4	Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin histeresiz eğrileri	39
Şekil 4.5	Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sıcaklıklardaki depolarizasyon ölçümleri	40
Şekil 4.6	Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sürelerdeki sıcaklığa bağlı depolarizasyon grafikleri	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller	5
Çizelge 2.2 PZT’lerde Yaygın Olarak Kullanılan Dopantlar	8
Çizelge 2.3 Bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri	11
Çizelge 2.4 BNT-BT sisteminin özellikleri.....	12
Çizelge 2.5 BNT-BT sisteminde katkıların etkisi	12
Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	20
Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal sıvıların özellikleri.	20
Çizelge 3.3 Kullanılan hammaddelerin ateş zayıatları.....	21
Çizelge 3.4 $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ seramiğinin reçetesi.	22
Çizelge 3.5 BNT-6BT + %1- B^{+3} seramiğinin reçetesi.....	22
Çizelge 3.6 BNT-6BT + %1- Mn^{+3} + %1- B^{+3} seramiğinin reçetesi.	22
Çizelge 3.7 BNT-6BT + %1- Al^{+3} + %1- B^{+3} seramiğinin reçetesi.	23
Çizelge 3.8 BNT-6BT + %0.5- Fe^{+3} + %1- B^{+3} seramiğinin reçetesi.	23
Çizelge 4.1 Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin su emme deneyi sonuçları	36
Çizelge 4.2 Kutuplama öncesi dielektrik özellikler	38
Çizelge 4.3 Katkısız ve katkılı bileşimlerin farklı sıcaklıklara ait 10^5 saniye sonunda d_{33} değerlerindeki % değişim	43
Çizelge 4.4 Katkısız ve katkılı bileşimlerin farklı sıcaklıklara ait 10^5 saniye sonunda ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki % değişim.....	43

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmen	24
Resim 3.2 Elektro.mag M6040P markalı etüv	24
Resim 3.3 Protherm-PLF 130/12 markalı fırın	25
Resim 3.4 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.....	26
Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı	28
Resim 3.6 Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ve yağ banyosu.....	28
Resim 3.7 Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı.....	29
Resim 3.8 APC International YE2730A marka d_{33} metre.....	30
Resim 3.9 Instek LCR-816 marka LCR Metre	30
Resim 3.10 LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu	31

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, su yüzüne çıkan biyoteknoloji, biyomimetik, nanoteknoloji ve bilgi teknolojisi gibi gelişen teknolojiler ile 21. yüzyılın aydınlanması akıllı malzeme çağının ortaya çıkmasına şahitlik edecektir (Gahdhi and Thompson 1992).

Akıllı malzeme sistemleri, algı, aktive etme, mantık ve doğada hangi koşullara maruz kalıyorsa bu koşullarda adaptasyona verilen cevabı kontrol edebilme, kullanışlılık ve tekrarlanan davranış gösterebilme gibi fonksiyonların toplamı olan cansız sistemlerdir. Akıllı malzemeler, mühendislik uygulamalarının bir dalı olan akıllı sistemler veya işlevsel malzemelerin bir parçasıdır ve bu malzemeler algılama ve aktive etme fonksiyonlarının ikisine birden sahiptir (Carazo 2000).

$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) ve modifikasyonları uzun yıllardır kullanılan ve oldukça iyi elektriksel özelliklerinden dolayı tercih edilen piezoelektrik seramiklerdir. 1950'de keşfedilen $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) ve modifikasyonları üstün elektriksel özellikleri sayesinde günümüze kadar endüstriyel anlamda en çok üretilen ve üzerinde çalışmalar yapılan bir piezoelektrik seramik malzemedir. Bazı özel elektroseramikler kristalografik simetritleriyle ilgili olarak mekanik bir gerilim (örn. çekme veya basma) altında elektriksel şarja sahip olmakta ayrıca elektrik alanı uygulamalarından dolayı mekanik deformasyona uğrayarak zıt etkileşim göstermektedirler (Kargı 2012).

Mekanik enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine çeviren piezomalzemelerin üretildiği materyallerin kimyasının, alaşımlarının ve nano yapılarının optimize edilmesi hedeflenmektedir. Özellikle fosil yakıtlara dayanan teknolojilerin yerine koyacağımız yeni enerjiler araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarla zaten kullanılan bu piezoelektrik malzemeleri maksimum verim alacak seviyeye getirebilmek amaçlanmaktadır. Fosil yakıtların yerine sürdürebilir üretim ve yaşam bağlamında kayıp ısıyı kullanılabilir enerjiye dönüştüren termoelektrik sistemler, hidrojen ekonomisinde önemli rol oynayacak yakıt pilleri için hidrojen depolama ve taşıyıcı sistemler, yüksek verimli katalizörler ve membranlar ışık enerjisinin dönüştürülmesinde önemli kazanım sağlayacak nano sistemler yürütülen araştırmaların odağını oluşturmaktadır. Bu nano

yapılı malzemeler, bir ilacı taşıyan kapsülün vücudun belirli bir yerine gönderilmesi için etraftaki mekanik enerjiyi kullanmasında nano yapılı jeneratör olarak kapsülün yapısında kullanılabilir. Bu nano yapılı piezomalzeme ilaç taşıyıcı kapsülleri güdümlene için gerekli küçük enerjileri taşıma ortamında var olan salınımlardan kendileri üretebileceği düşünülmektedir (Kargı 2012).

20. yüzyılın ikinci yarısı ve özellikle son çeyreği sensörler, aktüatörler ve ultrasonik transdüserlerde görülen gelişmelere sahne olmuş ve elektronik endüstrisinde devrim sayılan bu yenilikler daha üstün özellikli yeni piezoelektrik malzeme geliştirme çabalarının itici gücünü oluşturmuştur. Günümüze kadar çok üstün dielektrik, piezoelektrik ve elektromekanik eşlenik sabitleri sayesinde en üstün performanslı cihazların esas malzemesini oluşturan $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) ve izomorfı olan perovskite kristal yapılı seramikler artık çevresel duyarlılığın duygusallıktan yasal zemine erişmesiyle birlikte kendisine alternatif aranan bir malzemeye dönüşmüştür. Gerek Avrupa Birliği ülkeleri gerekse G. Kore, Japonya gibi elektronik endüstrisinin gelişmiş olduğu ülkelerde çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun (Pb) içeren malzemelerin hem üretimi hem de kullanımına sınırlamalar getirilmiştir ve bu trende giderek diğer ülkelerin de artarda katılmaları kaçınılmazdır. PZT esaslı seramiklere alternatif olarak geliştirilen yeni malzemeler çoğunlukla daha kompleks (çok bileşenli) bileşikler olup istenen düzeyde özellikler elde edilememektedir. Pek çok piezoelektrik seramik kullanım koşullarına bağlı olarak üretimde elde edilen özelliklerini zamanla kaybetmektedir ki bu sorunlar başlıca elektriksel yorulma ve yaşlanma olaylarıdır. Bu sorunların çözümü üstün özellikli malzeme üretimi kadar kritiktir (Kargı 2012).

BNT-6BT seramiklere molce %1B ilavesinin özellikleri kayda değer şekilde geliştirdiği görülmüştür (Özgül ve Küçük 2016) . Ancak bor katkısıyla beraber farklı katkıların etkisi incelenmemiştir. Bu çalışmada BNT-6BT seramiklere B^{+3} ile birlikte Mn^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} akseptör katkılar ilave edilerek zamana ve sıcaklığa bağlı depolarizasyon davranışına etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe

Piezoelektrik (basınç elektriği) Pierre ve Jacques Curie tarafından 1880 yılında kuvars, turmalin ve Rochelle tuzu gibi kristallerin basınç etkisiyle elektrik üretimi çalışması sırasında keşfedildi. Aslında uygulanan mekanik gerilme altında elektrik yükü üretimi veya bunun tam tersi piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Doğal piezoelektrik malzemelerin en büyük eksikliği düşük özellik sergilemeleridir (Panda 2009). Çizelge 2.1’de ilk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller yer almaktadır.

Piezoelektrik cihaz uygulamalarındaki ilk ciddi çalışmalar I. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşti. 1917 yılında, P. Langevin ve Fransız meslektaşları kusursuz bir ultrasonik denizaltı detektörü yapımına başladılar. Bu güç çevirici sistem, iki çelik plaka arasına yapıştırılmış ince kuvars kristallerinin mozaik şekline tasarlanmış (bu malzemenin rezonans frekansı 50 kHz civarındaydı) ve dalış için uygun bir yere montajı yapılmıştır. Savaş sona erdikten sonraki çalışmalarla hedefledikleri yüksek frekanslı sualtı ‘chirp’in yapımını başardıklarını belirttiler ve derinlik ölçümü yankının geri dönüş zamanının belirlenmesi ile yapıldı. Bu başarının stratejik önemi ulusal endüstri tarafından gözden kaçırılmadı ve o zamandan beri sonar sistemlerde, devrelerde, güç çeviricilerde ve malzemelerdeki geliştirme çabaları asla durmadı (Carazo 2000).

1950’lerde PZT ve BaTiO₃’ün keşfi ve bu malzeme ailesinin çok yüksek dielektrik ve piezoelektrik özellikler göstermesi ile büyük bir ilerleme kaydedildi. Günümüzde, PZT en çok çalışılan ve kullanılan, malzeme bilimi ve mühendisliği alanında oldukça önemli bir yer tutan piezoelektrik malzemelerden biridir. Sensör ve aktüatör cihazlar, çok tabakalı kapasitörler, hidrofonlar vb. olarak dünya çapında on milyarlarca dolarlık bir pazarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak PZT bileşeni olan kurşun oksit yüksek oranda toksiktir ve bu toksikliği, uçuculuğundan dolayı yüksek sıcaklıkta, özellikle kalsinasyon ve sinterleme sırasında çevre kirliliğine neden olarak daha da artmaktadır (Panda 2009).

PZT'nin %60'tan fazla kurşun içeriğinden dolayı son yıllarda kurşun kullanımına dair dünya çapında yönergeler yayınlanmıştır. Ancak PZT'nin yerini doldurabilecek kurşunsuz bir piezoelektrik malzeme henüz geliştirilemediği için elektronik endüstrisi hariç tutulmuştur (Aksel and Jones 2010). Araştırmacılara kurşunsuz piezoelektrik malzemeler üretmeleri konusunda da yoğun baskı yapılmaktadır. Temel olarak kurşunsuz sistemler (i) perovskitler, BNT, BaTiO₃ (BT), KNbO₃, NaTaO₃ vb., (ii) perovskit olmayanlar, bizmut tabaka yapılı ferroelektrikler (BLSF), tungsten-bronz tipi ferroelektrikler. Perovskitler aktüatör ve yüksek güç uygulamaları için uygun iken, BLSF seramik filtre ve rezonatör uygulamaları için kullanılabilir gibi görünmektedir. Perovskit tipi ferroelektrikler, piezoelektrik özelliklerindeki yönden bağımsızlıktan (anizotropiden) dolayı kullanıma daha uygun olduğu düşünülmektedir (Panda 2009).

2.2 Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik malzemeler, elektriksel ve mekanik değişimi eşleştirme, yani uygulanan mekanik gerilme ile elektriksel polarizasyonu değiştirme veya uygulanan elektriksel alana tepki olarak mekanik gerilme oluşturma kabiliyetinden dolayı sensör ve aktüatör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer elektromekanik transdüksiyon teknolojilerine kıyasla piezoelektrik malzemeler, aktüatör cihazlar, yüksek çevresel ve kimyasal kararlılığı sahip ve yüksek sıcaklıklarda ve frekanslarda çalışma imkânı sağlayan yüksek bir yoğunluk başına basınç oranı sunmaktadır (Aksel and Jones 2010). Piezoelektrik özellik mevcut 32 simetri sistemi içinde merkezi simetri göstermeyen 21 kristal simetri sisteminin 20 tanesinde görülür. Bunlar içinde 10 tanesi birim kafes hücrelerinde dipole sahiptirler ve ısı uzamalar veya büzölmeler yüzeylerinde elektriksel yük oluşumu için yeterlidir. Bu 10 birim kafes hücrelerindeki dipoller yönlendirilebilir ise bu malzemelere ferroelektrik denir (Özgöl 2003).

Piezoelektrik malzemelerin gösterdiği mekanik gerilmeye karşı elektrik yükü üretme özelliği düz piezoelektrik olarak adlandırılır. Elektriksel gerilim altında şekil değiştirme özelliği ise ters piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Düz ve ters piezoelektrik etki sırasıyla Denklem (2.1) ve (2.2)'deki gibi ifade edilir (Nye 1957).

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (2.1)$$

$$S_{ij} = d_{kij}E_k \quad (2.2)$$

Burada P_i , malzemeye uygulanan σ_{jk} gerilmesi sonucunda i-ekseninde oluşan polarizasyondur ve d_{ijk} ($=d_{kij}$) malzemenin piezoelektrik sabitidir. Tersinir etkiden dolayı ise k-ekseninde doğrultusunda uygulanan elektrik alan E_k sonucu S_{ij} elektriksel gerinim yani boyutsal değişim gerçekleşir (Nye 1957).

Çizelge 2.1 İlk keşfedilen bazı ferroelektrik kristaller (Özgül, 2003).

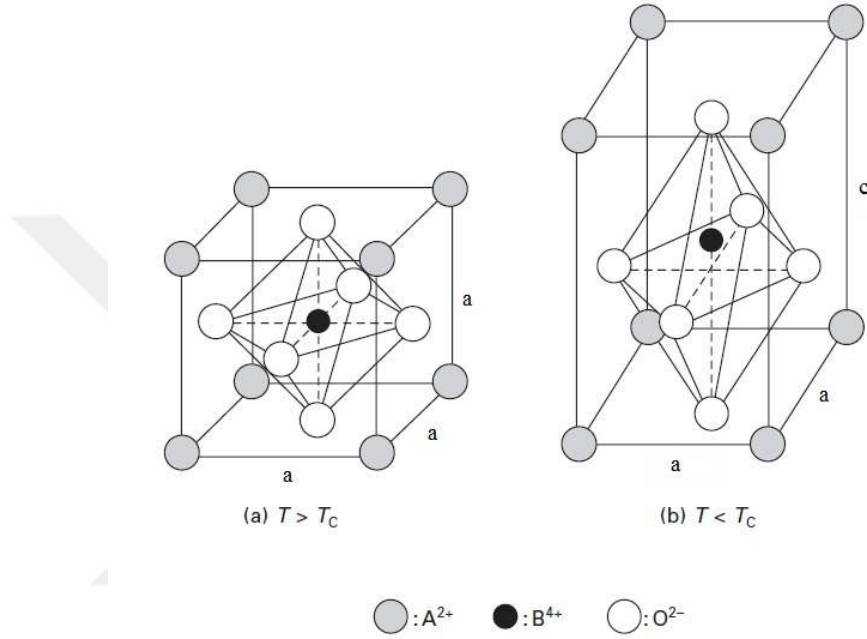
Adı ve Kimyasal Formülü	T _c (°C)	P _s (μC/cm ²)	Yıl
Rochelle Tuzu NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	23	0,25	1921
Potasyum Dihidrojen Fosfat KH ₂ PO ₄ (KDP)	-150	4	1935
Potasyum Dihidrojen Arsenat KH ₂ AsO ₄	-177	5	1938
Potasyum Didöteryum Fosfat KD ₂ PO ₄	-60	5.5	1942
Baryum Titanat, (BaTiO ₃)	120	26	1945
Kurşun 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

*polikristalin seramik.

2.2.1 Perovskit Yapılı Piezoelektrik Seramikler

PZT katı eriyik sistemleri, 1954'te Japon araştırmacılar Gen Shirane, Etsuro Sawaguchi ve arkadaşları tarafından ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte, muazzam piezoelektrik özelliklere sahip PZT'ler B. Jaffe, Clevite Corporation tarafından keşfedilmiş ve Clevite, dönüştürücü uygulamaları için en önemli PZT patentini almıştır (Uchino 2010). 1950'lerden beri bilim insanlarının PZT üzerine yaptığı çalışmalar gün geçtikçe artmış ve hızlanmıştır. Kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı malzemeler piroelektrik, piezoelektrik, ferroelektrik, elastooptik, kimyasal kompozisyona bağlı olarak lineer ve

kuadratik elektrooptik özellikler gibi çeşitli özellikler gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu nedenden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır (Dharmaraj *et al.* 2005). PZT tabanlı seramikler, çeşitli kullanımlar için gerekli olan yüksek performans özelliklerini nispeten düşük bir maliyetle sağlamışlar ve “piezoelektrik malzemelerin kralı” olarak adlandırılmışlardır (Uchino 2010). Kurşun zirkonat titanat ABO_3 perovskit kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Perovskit ABO_3 yapısının şematik gösterimi (a) Curie sıcaklığının üstündeki kristal yapısı (b) Curie sıcaklığının altındaki kristal yapısı (Uchino 2010).

Kurşun zirkonat titanat, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) piezoelektrik malzemesi $PbTiO_3$ ve $PbZrO_3$ 'ün katı eriyiğidir. PZT, ABO_3 kimyasal formülü ile temsil edilen perovskit tipi bir kristal yapıya sahiptir. A-yerleşiminde +2 değerlikli Pb metal iyonu ve B-yerleşiminde +4 değerlikli Zr ve Ti metal iyonları yer alırlar (Izyumskaya *et al.* 2009). PZT'nin birim kafes yapısında kurşun atomları kafes köşelerinde, oksijen atomları ise yüzey merkezine yerleşmiş durumdadırlar. Kurşun ve oksijen atomlarının her ikisi de yaklaşık $1.4\text{\AA}$ 'luk bir çapa sahiplerdir. Bu iki iyon kafes parametresi $4\text{\AA}$ olan yüzey merkezli kübik bir kristal sistem oluştururlar. Oktahedral olarak konumlanmış olan titanyum ve zirkonyum atomları ise birim kafesin merkezinde yer alırlar (Alkoy *et al.* 1998).

PZT seramiklerine yapılabilecek katkılarla istenen özelliklerde piezoelektrik malzemeler elde edilebilir. Bu katkılar; izovalent, akseptör ve donör olarak ifade edilir. PZT modifikasyonunda kullanılan birinci katkı tipi izovalent katkıdır. Bu katkı tipinde, Pb^{+2} , Ti^{+4} ve Zr^{+4} iyonlarının yerine aynı kimyasal değerlikte ve benzer iyonik yarıçapında katyonlar geçer. Bu sayede sitemdeki yük dengesi bozulmayacaktır. Örneğin %2 Ba^{+2} ilavesiyle A-yerleşiminde bulunan %2 Pb^{+2} iyonunun yer değiştirmesiyle $Pb_{0.98}Ba_{0.02}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ kompozisyonu oluşur. Ba yer alan empürite hatası oluşturur. Hatanın Kröger-Vink notasyonuna göre gösteriminde oluşan hatanın efektif yükü (0) olup “ x ” üst indisi ile gösterilir. Yük bakımından hata nötr olduğundan stokiometrik bir hatadır ve sapmaya yol açmaz. Bu tipteki eş değerlikli katkılar ana etkisi Curie sıcaklığını düşürerek dielektrik sabitinin artmasının sağlanmasıdır.

$$\text{İzovalent: } Ba_{Pb}^x = \text{nötr} \quad (2.3)$$

İkinci katkı tipi sert katkılar olarak bilinen düşük valansa sahip katkılardır. Akseptör katkı olarak ifade edilirler. Bu tip katkılar, kendilerinden daha yüksek valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında oksijen (O) boşlukları meydana gelir. Örneğin, Pb^{+2} atomunun K^{+1} atomu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıda K yer alan empürite hatası oluşturur. Hatanın Kröger-Vink notasyonuna göre gösteriminde oluşan hatanın efektif yükü (-1) olup “ / ” üst indisi ile gösterilir. Sistemin nötralizasyonu için negatif yükü dengeleyecek kadar pozitif (+) yüklü bir hata oluşturmalıdır. Bu da bileşimde bulunan oksijenin boşluğudur ($V_O^{\cdot\cdot}$). Kristal yapıda en hareketli boşluklar oksijen boşlukları olduğundan, kusur çifti bir yerden başka yere rahatlıkla geçebilir. Kutuplama sırasında elektrik alan etkisiyle, oksijen boşlukları hareket ederek domain duvarlarında birikir ve domain hareketi böylelikle engellenmiş olur. Bu da domainlerin dönebilmesi (domain switching) için gerekli elektrik alanının yani E_C ’nin artmasına neden olur. Buna da “domain pinning” etkisi denir.

$$\text{Akseptör: } 2K_{Pb}' + V_O^{\cdot\cdot} = \text{nötr} \quad (2.4)$$

Üçüncü katkı tipi yumuşak katkılar olarak bilinen yüksek valansa sahip katkılardır. Donör katkı olarak ifade edilirler. Bu tip katkılar, kendilerinden daha düşük valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında kurşun (Pb) boşlukları meydana gelir. Örneğin, La^{+3} iyonunun Pb^{+2} iyonu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıdan bir kurşun atomunun uçması ile yapıda hata çifti meydana gelir. Bir kurşun atomunun hareket edebilmesi için atlaması gereken enerji bariyeri çok yüksek olduğundan bu hata çifti hareket edemez, kurşun boşlukları kafes içinde atomları hareketlerini kolaylaştırdıklarından kutuplama sırasında az bir elektrik alanla domain hareketi sağlanır.

$$Donör: 2La_{Pb} + V_{Pb}^{//} = nötr \quad (2.5)$$

Yumuşak PZT’de domain duvarı hareketi piezoelektrik ve dielektrik katsayı büyüklüklerine katkı sağlar ve bu sebeple de yumuşak PZT güç çeviricileri, zayıf sinyallerin algılanabilmesi için yüksek hassasiyete ihtiyaç duyulan hidrofonlarda ve ultrasonik detektörlerde kullanılır (Alkoy *et al.* 1998, Heywang *et al.* 2008, Uchino 2010). Çizelge 2.2’de yaygın olarak kullanılan bazı katkılar verilmiştir.

Çizelge 2.2 PZT’lerde Yaygın Olarak Kullanılan Dopantlar (Alkoy *et al.* 1998).

Pb donörleri	$La^{+3}, Bi^{+3}, Nd^{+3}, Sb^{+3}, Th^{+4}$
(Ti-Zr) donörleri	$Nb^{+5}, Ta^{+5}, Sb^{+5}, W^{+6}$
Pb akseptörleri	K^{+1}, Na^{+1}, Rb^{+1}
(Ti-Zr) akseptörleri	$Fe^{+3}, Al^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}, Cr^{+3}, Co^{+3}, Ga^{+3}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}$
İzovalent katkılar	$Sr^{+2}, Ca^{+2}, Ba^{+2}$ (Pb^{+2} için), Sn^{+4} (Ti^{+4} veya Zr^{+4} için)
Çok valanslı iyonlar	Cr, U

Bu kadar çok yaygın kullanım alanı olan PZT, kurşun içerdiği için çeşitli çevresel problemlere sebep olduğu gibi insan sağlığını da olumsuz etkiler. Kurşun oksit PZT üretimi esnasında buharlaşır ve çevrede uzun süre kalır. Bu zararlı bileşeni soluyan ve

temas eden kişilerin vücutlarında biriken kurşun, beyin ve sinir sisteminde oldukça ciddi semptomlara neden olur (Panda 2009).

2.2.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

PZT veya PZT tabanlı çoklu sistemlerde geliştirilen kurşun temelli piezoelektrik seramik malzemeler, üreteç, sensör, aktüatör, transdüser olarak kullanılırlar. Fakat kurşun bazlı seramik kullanımı esnasında oluşan yüksek toksik özellik ve sinterleme sırasında sahip olduğu yüksek buhar basıncı nedeniyle önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerle kurşunsuz piezoelektrik malzeme olarak kurşun içermeyen malzemelere büyük bir ihtiyaç duyulmuştur ve bu yönde birçok çalışma yapılmıştır (Lin *et al.* 2008).

Kurşun esaslı PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen piezoelektrikler başlıca iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar rombohedral yapıda perovskit ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ve $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) sistemleridir.

2.2.2.1 BiNaTiO_3 (BNT) Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemeler

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), ilk olarak Smolenskii ve arkadaşları tarafından 1960'larda keşfedilen, önemli kurşunsuz piezoelektrik malzemelerden biridir (Smolenskii *et al.* 1961). Fakat bu malzeme keşfedildiği yıllarda çok ilgi görmedi. 1990'lı yıllarda BNT sisteminin ilk dielektrik ve optik ölçümleri rapor edilmiştir (Suchanicz and Ptak 1990, Suchanicz *et al.* 1998). BNT sisteminin başlangıçta yapı-özellik ilişkisi kesin olarak anlaşılamamıştır, fakat 2002 yılında Jones ve Thomas oda sıcaklığında rombohedral $R3c$ uzay grubuna ait olan sistemin ısıtılırken ilk önce tetragonal yapıya ve daha sonra kübik sisteme dönüştüğünü keşfetmişlerdir (Jones and Thomas 2002). BNT tek kristali için faz dönüşüm sıcaklıkları rombohedralden tetragonale 340°C ve tetragonalden kübik kristal yapıya 540°C 'dir (Priya and Nahm 2012).

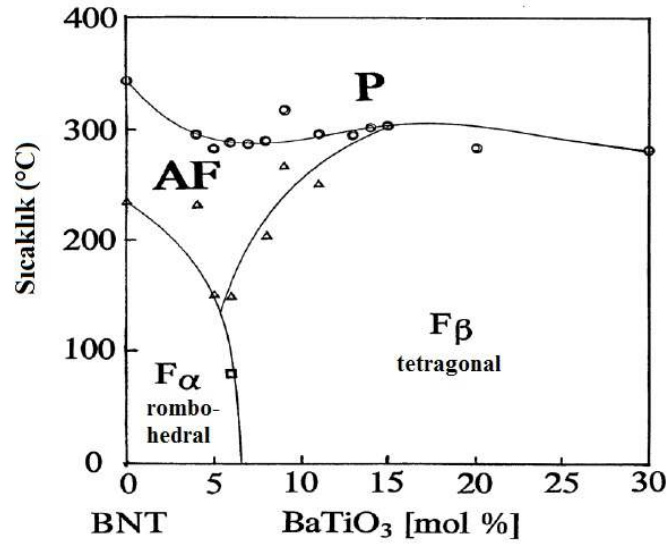
Perovskit kristal yapıları BNT ailesi, dielektrik malzemeler içerisinde en geniş yelpazeye sahip olan seramiktir. Kurşunsuz oluşunun yanı sıra, BNT bileşimi, büyük bir kalıntı

polarizasyonu $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve yüksek Curie sıcaklığı, $T_C = 320^\circ\text{C}$ olan güçlü bir ferroelektrik özellik sergilediğinden, yaygın olarak kullanılan kurşun esaslı piezoelektrik malzemelerin alternatifi olarak kurşunsuz piezoelektrik seramikler için düşünülmüştür (Smolenskii *et al.* 1961). Fakat bu malzemenin, sahip olduğu yüksek koersif alandan ($73 \text{ kV}/\text{cm}$) kaynaklı kutuplama güçlüğü, yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ve yüksek iletkenlik gibi temel birkaç problemi vardır (López-Juárez *et al.* 2011).

Yüksek iletkenlik konusunun nedeni sinterleme sırasında bizmut iyonlarının buharlaşmasıdır. Hiruma konuyu açıklığa kavuşturmuş ve fazla bizmut ilavesiyle öz direncin arttığını kanıtlamıştır. BNT malzemesi Curie sıcaklığından oldukça düşük depolarizasyon sıcaklığı ile (187°C) yüksek sıcaklıklarda kullanım imkânı sağlamaktadır (Hiruma *et al.* 2009). BNT, gelecekte geniş sıcaklık aralıklarını kapsayan piezoelektrik ve dielektrik uygulamaları için iyi bir adaydır. Geniş sıcaklık aralığı, petrol ve doğalgaz sondajlarında, otomotiv ve havacılık gibi sıcak motor yüzeylerinin bulunduğu endüstrilerde avantaj sağlar. Mevcut endüstrilerde en çok kullanılan BaTiO_3 ve PZT nin yerini alabilecek bir malzeme üretmek için BNT üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Moharana 2009).

BNT sistemin de karşılaşılan bir diğer problem olan yüksek koersif alan malzemenin kutuplanmasını zorlaştırıyor. Bu problemi çözmek için BNT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden bir tanesi $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{-Ba}_x\text{TiO}_3$ [BNT-BT] sistemidir. Oda sıcaklığında BNT rombohedral simetriye ($3m$), BT ise tetragonal simetriye ($4mm$) sahiptir. Bu iki bileşenin katı çözeltisi ile rombohedral–tetragonal morfolitik faz sınırı (MFS) elde edilmiş olur (Şekil 2.2).

MFS yakınında BNT ve BNT-BT kompozisyonları karşılaştırıldığında; BNT-BT kompozisyonuna sahip seramik için kutuplama prosesinin ve piezoelektrik özelliklerinin gözle görülür oranda geliştiği ve bununla beraber zorlayıcı elektrik alanda azalmanın gerçekleştiği saptanmıştır (Chu *et al.* 2000).



Şekil 2.2 BNT-BT faz diyagramı (Reichmann *et al.* 2015).

Çizelge 2.3'te bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri verilmiştir. Katkısız BNT sistemi 310 °C Curie sıcaklığına, 64 pC/N piezoelektrik sabitine (d_{33}) ve 302,6'lık dielektrik sabiti (ϵ_r) değerine sahip iken; baryum titanat, bizmut potasyum titanat, baryum zirkonat yapıya eklendiğinde Curie sıcaklığı bir miktar düşerken, piezoelektrik ve dielektrik sabitleri artmaktadır. Örneğin; baryum titanat eklendiğinde piezoelektrik ve dielektrik sabitleri yaklaşık iki katına çıkmaktadır (Panda 2009).

Çizelge 2.3 Bazı kurşunsuz kompozisyonların özellikleri (Panda 2009).

Sistemler	Kompozisyonlar	T_C (°C)	d_{33} (pC/N)	K
BaTiO ₃	BT	130	140	1400
BNT	Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	310	64	302,6
BNT-BT	(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.92} Ba _{0.08} TiO ₃	280	125	625
BNT-BT-Nb ₂ O ₅	(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.92} Ba _{0.08} TiO ₃ + xNb ₂ O ₅	250	149	1230
BNT-BT-CeO ₂ + La ₂ O ₃	(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.94-6} BaTiO ₃ + %0,5 mol CeO ₂ + %0,5 mol La ₂ O ₃	-	162	831
BNT-BT-MnCO ₃	(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.92} Ba _{0.08} TiO ₃ + %x mol MnCO ₃	243	160	-
BKT-BT-MnCO ₃	(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -(Bi _{0.5} K _{0.5})TiO ₃ -BaTiO ₃	174	117	2300
BNT-BK-BT	(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -(Bi _{0.5} K _{0.5})TiO ₃ -BaTiO ₃	125	150	-
BNT-BZT	(1-3x)BNT-2xBKT-BT	244	147	8814
BKT-BT-SrTiO ₃	(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -Ba(Ti,Zr)O ₃	292	185	868
BNKLi-BT	Bi _{0.5} (Na _{0.84} K _{0.16}) _{0.5} TiO ₃ + xSrTiO ₃	210	205	1040
(K,Na)NbO ₃	[Bi _{1-z} (Na _{1-x-y-z} K _x Li _y)] _{0.5} Ba _z TiO ₃ (BN-x/y/z) BN-0,15/0,075/0,02 (K _{0.5} Na _{0.5}) _{1-2y} AE _y NbO ₃ AE = Mg, Ca, Sr, Ba	400	95	500

Çizelge 2.4'te BNT-BT sisteminin bazı özellikleri verilmiştir. MFS yakınındaki kompozisyonların nispeten daha yüksek piezoelektrik özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Panda 2009).

Çizelge 2.4 BNT-BT sisteminin özellikleri (Panda 2009).

Kompozisyonlar	d_{33} (pC/N)	$\tan \delta$ (%)	K	T_c (°C)
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$	125	1,3	625	288
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$	125	-	-	280
$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$				
x=0,02	78	1,73	402	-
x=0,04	87	2,07	445	-
x=0,06	122	1,79	601	-
x=0,08	112	2,04	841	-
x=0,1	94	2,39	764	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-6\text{BaTiO}_3$	117	2,5	776	-

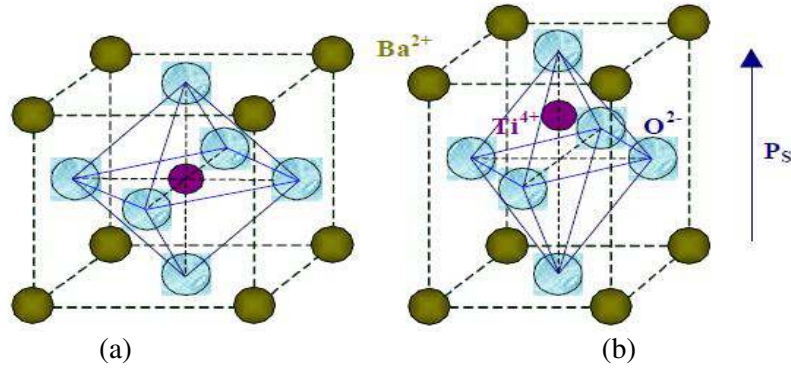
Çizelge 2.5'de ise BNT-BT sistemine katkıların etkisi görülmektedir. Nb^{+5} katkısı ile malzemenin bir miktar yumuşadığı ve piezoelektrik, dielektrik sabitlerini geliştirdiği görülmektedir. Co^{+3} ilavesi ise malzemenin piezoelektrik ve dielektrik özelliklerinde düşüş gözlenmiş, malzeme sert karaktere sahip olmuştur. BNT-BT sistemine La^{+3} katkısı ile de piezoelektrik sabitinde bir artış görülmekle birlikte, % 0,5 mol La_2O_3 ve % 0,5 mol CeO_2 katkılarıyla piezoelektrik sabiti 162 pC/N, dielektrik sabiti 831'e yükselmiştir. La^{+3} un iyonik yarıçapı 1,06 Å olup, aynı değeriğe sahip A- yerleşimindeki Bi^{+3} ile yer değiştirir. Bu yer değiştirme kristal yapının çarpılması ile sonuçlanır ve bu da domainlerin tekrar yönlenmesi ve piezoelektrik özelliklerde artış demektir (Panda 2009).

Çizelge 2.5 BNT-BT sisteminde katkıların etkisi (Panda 2009).

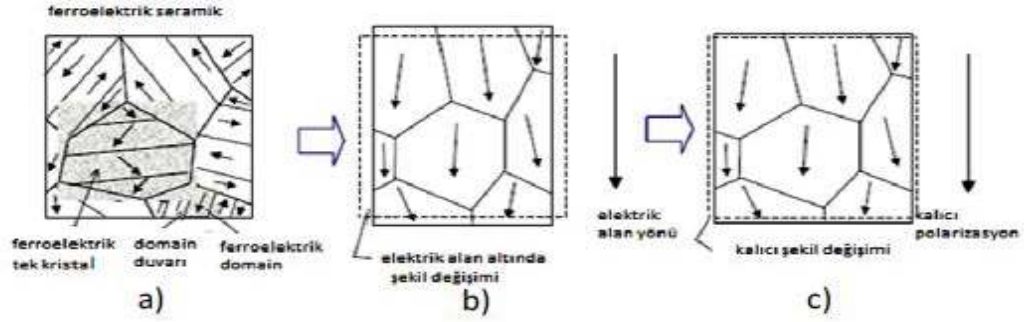
Kompozisyon	Yoğunluk (g/cc)	d_{33} (pC/N)	$\tan \delta$ (%)	K	T_c (°C)
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (NBBT83)	-	149	3,90	1230	250
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92} - \text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$ (NBBT84)	-	108	1,50	450	245
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \text{La}$ (BNBT6) + La	-	125	4,5	1576	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \text{Nb}$ (BNBT6) + Nb	-	118	4,6	1614	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \text{La-Co}$ (BNBT6) + La-Co	-	127	2,1	1284	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \text{La-Nb}$ (BNBT6) + La-Nb	-	135	2,3	1664	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \text{Co}$ (BNBT6) + Co	-	139	2,3	1200	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,25 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,67	158	1,7	787	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,5 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,68	162	2,0	831	-
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}-6\text{BaTiO}_3 + \%0,5 \text{ mol CeO}_2 + \%0,75 \text{ mol La}_2\text{O}_3$	5,69	65	2,4	310	-

2.3 Polarizasyon (Kutuplaşma)

Perovskitler kübikten (yüksek simetrideli) triklinike (çok düşük simetrideli) kadar tüm simetridelerde kristallenebilir. Şekil 2.3 baryum titanatın kristal yapısını göstermektedir. 120°C'lik Curie sıcaklığı adı verilen belli bir sıcaklığın üzerinde, Şekil 2.3 (a)'da gösterildiği gibi küp köşelerinde Ba^{+2} iyonları, yan yüzeylerin merkezinde O^{-2} iyonları ve yapının merkezinde de Ti^{+4} iyonlarıyla prototip kristal yapısı kübiktir. Curie sıcaklığı altında, yapı az miktarda deforme olur, Şekil 2.3 (b)'de gösterildiği gibi Ba^{+2} ve Ti^{+4} miktarları değişmeyecek şekilde O^{-2} iyonlarıyla yer değiştirerek çift kutuplaşma (dipol) yaratır. Bu nedenle, her bir pozitif ve negatif iyonuna ait elektriksel kutup çifti ve aynı yöne işaret eden bu çift kutup çiftlerinin birleşmesinden dolayı kendiliğinden oluşan kutuplaşma veya polarizasyon (birim hücredeki dipol moment) olarak gözümüzde canlandırabiliriz. Kendiliğinden oluşan kutuplaşmanın P_s değeri ısıya bağlıysa buna piroelektrik (ısı elektrik) etki denir. Ferroelektrik malzemelerde büyüklük ve P_s yönü dışarıdan verilen bir elektrik alanıyla tersine çevrilebilir (Carazo 2000).

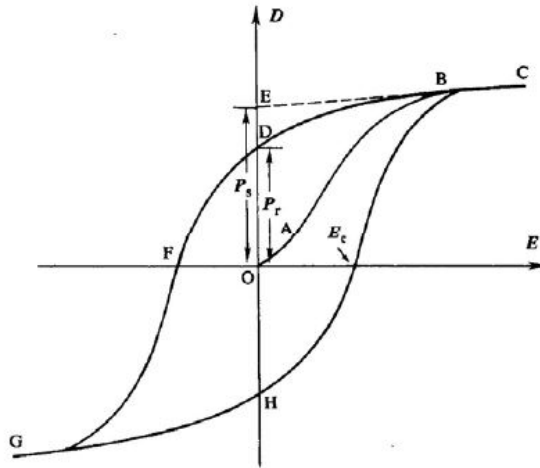


Şekil 2.3 Perovskit baryum titanatın kristal yapısı. (a) Curie sıcaklığının üzerinde birim hücre kübiktir; (b) Curie sıcaklığının altında Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonları O^{-2} iyonlarıyla orantılı sayıda yer değiştirmiş olan birim hücre yapısı tetragonaldır (Carazo 2000).



Şekil 2.4 Polarizasyon sürecinin şematik çizimi a) Ferroelektrik seramik-Ferroelektrik tek kristal / bölgecik (domain) duvarı / ferroelektrik bölgecik b) Alanın neden olduğu deformasyon (uzama) / DC elektrik alanı c) Kalıntı deformasyon / kalıntı polarizasyon, P_r (Carazo 2000).

Kutuplama işleminden önce, ferroelektrik seramikler rastgele yönlenmiş domainlerden dolayı piezoelektrik özellik göstermezler. Kutuplama sırasında, bir doğru akım (DC) uygulanarak numunedeki domainlerin yeniden yönlenmeleri sağlanır. Kutuplamadan sonra, numune kalıntı polarizasyona (P_r) ve kalıntı gerinime sahip olur ve piezoelektrik özellik göstermeye başlar. Şekil 2.4'te kutuplama işleminin basit gösterimi yer almaktadır (Xu 1991). Şekil 2.5'te ise kutuplama yapılan bir piezoelektrik malzemenin tipik histerezis eğrisi gösterilmektedir. P_{sat} doyum polarizasyonunu, E_{sat} ise doyum elektrik alanını ifade etmektedir.



Şekil 2.5 Kutuplama yapılan bir piezoelektrik malzemenin tipik histerezis eğrisi (Özgül 2003).

Kutuplama işlemi sırasında, uygun elektrik alan, sıcaklık ve süre seçimi önemlidir. Teorik olarak, uygulanan elektrik alan numunenin koersif alanından (E_c) daha büyük

olduğunda, domainler yeniden yönlenebilmelidir. Ancak deneysel çalışmalarla maksimum piezoelektrik özelliğin elde edilmesi için uygulanan elektrik alanının, koersif alanının 3 veya 4 katı (histerezis eğrisinin doyum bölgesi) olması gerektiği gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça hem koersif alanın hem de doyum elektrik alanının düştüğüne dikkat edilmelidir. Şekil 2.6'da, $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ferroelektrik seramiklerin farklı sıcaklıklardaki histerezis eğrileri verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe eğrinin daraldığı ve koersif alanın küçüldüğü net olarak görülmektedir. Bunun sebebi, daha yüksek sıcaklıkta numunedeki ferroelektrik domainlerin hareketliliğinin artmasıdır. Domainlerin yeniden yönlenmesi (veya dipollerin dizilimi için) için elektrik alan belli bir süre boyunca uygulanmalıdır. (Xu 1991).

2.4 Depolarizasyon

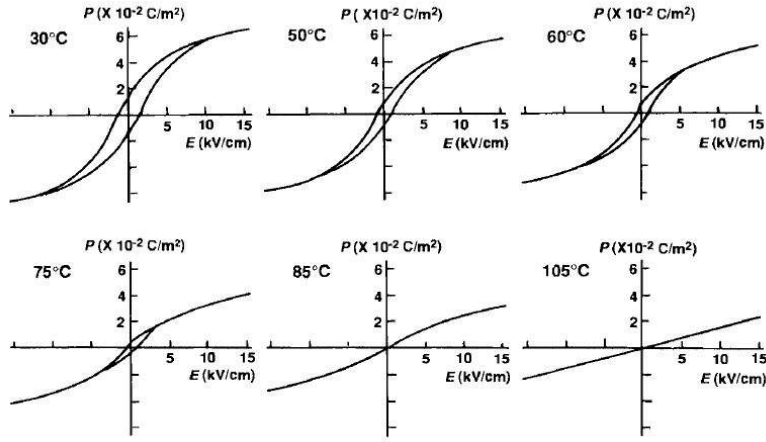
Bir piezoelektrik seramik kutuplama işlemi uygulanınca sürekli polarize kalır, sonraki kullanımlarda, piezoelektrik özelliklerde kısmi hatta tamamen kayıplar oluşturabilecek olan seramiğin depolarize olmadığından emin olmak gerekir. Seramik elektriksel, mekaniksel ya da termal olarak depolarize olabilir.

a) Elektriksel Depolarizasyon: Kutuplama alanına zıt polaritenin güçlü elektrik alana malzemeyi maruz bırakmak onu depolarize eder. Başlangıç depolarizasyonu için gerekli alan gücü malzeme türüne, malzemenin depolarizasyona maruz kalma süresine ve kutuplama sıcaklığına bağlıdır.

b) Mekanik Depolarizasyon: Mekanik depolarizasyon bir piezoelektrik malzemedeki mekanik gerilim domainlerin oryantasyonunu değiştirecek ve dipollerin dizilmelerini bozacak kadar yüksek olduğunda gerçekleşir. Mekanik gerilim için güvenlik kısıtlamaları malzeme türüne göre değişir.

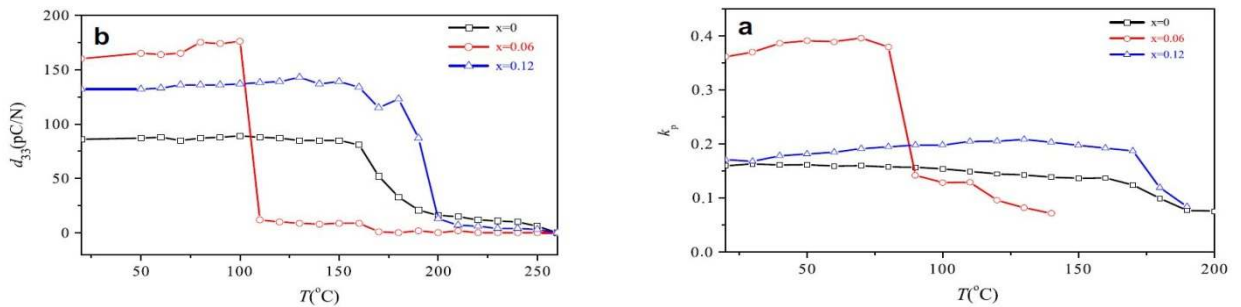
c) Termal Depolarizasyon: Eğer bir piezo elektrik malzeme Curie sıcaklığı noktasına ısıtılırsa, domainler düzensizleşir ve element tamamen depolarize olur. Bir piezoelektrik element ayrıca sadece Curie noktası altındaki sıcaklıklarda belirgin depolarizasyon

olmadan uzun süre için çalışabilir. Güvenli bir çalışma sıcaklığı normal olarak 0°C ve Curie sıcaklığı noktası arasında bir yerdedir (Tıkız, 2010).

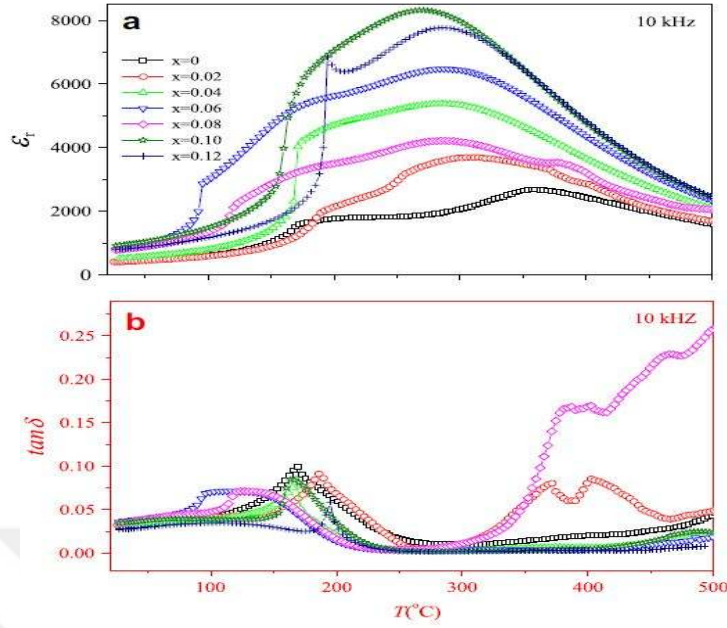


Şekil 2.6 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ferroelektrik seramiklerin farklı sıcaklıklardaki histerezis eğrileri (Xu and Wang 1985).

Şekil 2.7 ve 2.8’de örnek olarak $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ kompozisyonuna sahip malzemenin piezoelektrik, elektromekanik eşleşme (bağlanma), dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) özelliklerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Elektriksel ve mekanik büyüklük olarak gösterilen piezoelektrik sabitlerinde, ilk alt indis yer değiştirme ve elektrik alan gibi elektriksel niceliklerin yönü olarak dikkate alınır. İkinci alt indis ise gerilme ve gerinim gibi mekanik niceliklerin yönü olarak dikkate alınır (Tıkız 2010).



Şekil 2.7 d_{33} ve k_p değerlerinin $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ kompozisyonunda sıcaklığa göre değişimi (Xu *et al.* 2008).



Şekil 2.8 ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerinin (1-x)BNT-xBT kompozisyonunda sıcaklığa göre değişimi (Xu *et al.* 2008).

Piezoelektrik özelliğin görülebilmesi için kullanımdan önce genellikle bir elektrik alanı uygulanır. Ancak elektrik alanının, fiziksel özelliklerin termal kararsızlığını (sıcaklıkla değişimini) nasıl etkilediği uzun süreli kullanım için hala kritik bir sorundur. Yüksek Curie sıcaklığına (T_C) veya yerel polarizasyonun termal enerji etkisiyle ani ve kayda değer düşüş gösterdiği depolarizasyon sıcaklığına (T_d) sahip kristaller bulmak amaç edinilmiştir (Ye 2008). Genel bir kural olarak, piezoelektrik malzemeler kısmi polarizasyon kaybından kaçınmak için $T \approx 0,5T_C$ iken güvenli bir şekilde kullanılabilir. BNT esaslı sistemlerde ise rombohedral ve tetragonal fazları arasında keskin eğimlere sahip faz sınırlarına sahip olan, prototipik kübik faza geçişten önce ferroelektrik-antiferroelektrik faz geçişi mevcuttur (Şekil 2.2). Bu durum, yüksek sıcaklıklarda termal kararsızlığa neden olmaktadır ve çalışma sıcaklığı aralığını düşürür (Priya and Nahm 2012).

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada doğaya ve insanlığın sağlığına verdiğimiz değerden dolayı kurşunsuz iki temel piezoelektrik malzeme sisteminden biri olan BNT tabanlı $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 (BNT-6BT) seramikler katkısız ve akseptör katkılı olarak katı hal yöntemiyle üretilmiştir. Bu sistemlere yapılan, ülkemizin önemli yer altı zenginliklerinden B_2O_3 ilavesinin depolarizasyon davranışına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada katı hal yöntemi ile üretilecek olan tozlar içinde yüksek ticari saflıkta hammaddeler kullanılmıştır.

3.1 Deney Programı

- 1) $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 piezoelektrik malzemelerin reçeteleri hazırlanarak uygun hammaddelerin temin edilmesi sağlanmıştır.
- 2) Hesaplanan reçetelere uygun olarak tozların tartımı yapılmış değirmene koyacağımız plastik kabın içerisine; etanol, dispersant olarak polivinil alkol (PVA), asit baz dengesini sağlayabilmek için amonyum hidroksit (NH_4OH) ve hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için zirkon bilyeler ilave edilerek öğütülmüştür.
- 3) Öğütme işleminden sonra cam bir tepsiye alınan karışım etüvde 110°C sıcaklıkta kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Kuruyan karışım toz haline getirilmek üzere havanda kısa süre öğütülmüştür.
- 4) Kurutulan tozlar alümina krozeyle alınarak uygun görülen sıcaklık ve sürede kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.
- 5) Kalsine edilen tozlara, istenilen faz yapısına ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için XRD analizi yapılmıştır.
- 6) İstenilen faz yapısının elde edildiği anlaşıldıktan sonra kalsinasyon sonrası elde edilen tozun yarısı bor ilaveli çalışma için ayrılmıştır.

7) Hazırlanan reçeteye göre sisteme bor ilavesi yapılmıştır. Bu aşamadan sonra katkısız, bor katkılı ve akseptör+bor katkılı olarak çalışmaya devam edilmiştir.

8) Tüm kompozisyonlar etanol, dispersant, amonyum hidroksit ve zirkon bilyelerin ilavesi ile tekrar değirmende öğütülmüş ve homojenizasyon sağlanmıştır.

9) Öğütülen karışım cam bir tepsiye alınmış ve etüvde kurutulmuştur.

10) Kurutulan tozlara bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA) ilavesi yapılmış ve PVA ile tozlar havanda homojen bir karışım oluşturuluncaya kadar öğütülmüştür.

11) Üretilen tozların tane boyutlarının maksimum değerinin bilinmesi için 90µm aralığa sahip elek yardımı ile boyutlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

12) Çelik kalıp ile hidrolik preste ön şekillendirme yapılan ham numuneler latekse yerleştirilip vakuma alınmış ve soğuk izostatik pres (CIP) ile tüm eksenlerde homojen bir basınç altında preslenmiştir.

13) Şekillendirilen numuneler belirli bir sıcaklık ve sürede bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.

14) Ham numuneler önceden yapılmış bilimsel çalışmalar ve kendi ön çalışmalarımızdan elde edilen deneyimler göz önünde bulundurularak gerekli sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir.

15) Sinterlenen numunelerin yüzeyleri zımparalanarak parlatılmış ve sputtering (püskürtme) yöntemiyle altın kaplanmıştır.

16) Kaplanan numuneler gerekli voltaj ve sıcaklıkta kutuplanmıştır.

17) Kutuplanan numunelerden farklı sıcaklıklarda 10^5 saniyeye kadar elektriksel ölçümler alınarak depolarizasyon davranışı incelenmiştir.

18) Mikro yapı (SEM) analizi, faz (XRD) analizi, su emme (Arşimet) testi ve polarizasyon histerisiz eğrisi analizleri yapılmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.2.1 Hammaddeler ve Özellikleri

Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.

Hammaddeler	Ticari Referanslar	Saflık (%)
Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	Merck	99,9
Alüminyum Oksit (Al_2O_3)	Sigma-Aldrich	99,99
Baryum Karbonat (BaCO_3)	Sigma-Aldrich	99
Demir (III) Oksit (Fe_2O_3)	Sigma-Aldrich	99
Mangan (III) Oksit (Mn_2O_3)	Sigma-Aldrich	99
Titanyum Oksit (TiO_2)	Sigma-Aldrich	99,8
Bizmut Oksit (Bi_2O_3)	Sigma-Aldrich	99,9
Bor Oksit (B_2O_3)	Alfa Aesar	99,999
Polivinil Alkol (PVA)	Sigma-Aldrich	99

3.2.2 Kimyasal Sıvılar

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal sıvıların özellikleri.

Kimyasal Sıvılar	Ticari Referanslar	Saflık (%)	Yoğunluk (gr/cm^3)
Aseton (CH_3COCH_3)	Tekkim	99,5	0,787-0,791 (20°C)
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Tekkim	96	0,79 (20°C)
Amonyum Hidroksit (NH_4OH)	Sigma-Aldrich	26	0,892-0,910

3.3 Numune Hazırlama

3.3.1 Toz Hazırlama

3.3.1.1 Ateş Zayıtlarının Hesaplanması

Seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin gerek içerdikleri organik veya inorganik kirliliklerin gerekse karbonatlar gibi ısıt işlemler sırasında uçuculuk ve parçalanma reaksiyonlarına bağlı olası kayıpları önlemek ve öngörerek doğru bir reçete hazırlamak için tozların ateş zayıtları hesaplanır.

Kullandığımız tozların ateş zayıtlarını (%AZ) bulmak için her tozdan belli bir ölçüde alınıp 105°C de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutuldu. Her toz için belli miktarda (1 gr) numune hassas terazide tartılarak alınmıştır. Alınan bu numuneler temiz bir alümina kroze içine konularak, 1000°C’de pişirilmiştir. Fırında pişen ürünler oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu ve hassas terazide tekrar tartılmıştır. Sonuçlara göre tozların ateş zayıtları değerleri denklem (3.1)’e göre hesaplanmıştır.

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

Çizelge 3.3 Kullanılan hammaddelerin ateş zayıtları.

Hammadde	% AZ	1/(1-AZ)
Na ₂ CO ₃	3,0058	1,0310
Al ₂ O ₃	0	1
BaCO ₃	9,7026	1,1075
Bi ₂ O ₃	0,0158	1,0002
TiO ₂	0,0902	1,0009
Fe ₂ O ₃	0	1
Mn ₂ O ₃	0,503	1,0051
B ₂ O ₃	0	1

3.3.1.2 Reçete Hesabı

Çalışma boyunca kullanılan numuneler katkı atomu ve miktarına göre farklı bileşimlere sahip olduğundan, her bir bileşim için reçeteler hesaplanmıştır. Çizelge 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de üretilen katkısız ve katkılı seramiklerin reçeteleri bulunmaktadır.

Çizelge 3.4 $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi_2O_3	0,47	0,235	465,95	109,4983	48,4276	1,0002	48,4353
Na_2CO_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 3.5 BNT-6BT + %1-B⁺³ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi_2O_3	0,465	0,2325	465,95	108,3334	48,3545	1,0002	48,3621
Na_2CO_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_2O_3	0,01	0,005	69,92	0,3496	0,1560	1	0,1560
Toplam				224,0399	100,00		100,9013

Çizelge 3.6 BNT-6BT + %1-Mn⁺³ + %1-B⁺³ seramiğinin reçetesi.

Hammadde	Komp.	Mol	Mol Ağ. (g/mol)	Ağırlık (g)	% Ağırlık	1/(1-AZ)	Nihai Ağ. (g)
Bi_2O_3	0,47	0,2350	465,9588	109,5003	48,6965	1.0002	48.7042
Na_2CO_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_2O_3	0,01	0,0050	157,8742	0,7894	0,3510	1.0051	0.3528
B_2O_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 BNT-6BT + %1-Al³⁺ + %1-B³⁺ 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 3.8 BNT-6BT + %0,5-Fe³⁺ + %1-B³⁺ 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	48,6946	1,0002	48,7023
Na ₂ CO ₃	0,44	0,2200	105,9883	23,3174	10,3692	1,0310	10,6906
TiO ₂	0,99	0,9900	79,8655	79,4662	35,3385	1,0009	35,3704
BaCO ₃	0,06	0,0600	197,3366	11,8402	5,2653	1,1075	5,8311
Fe ₂ O ₃	0,005	0,0025	159,6970	0,3992	0,1775	1,0000	0,1775
B ₂ O ₃	0,01	0,0050	69,6216	0,3481	0,1548	1,0000	0,1548
Toplam			0,0000	224,8715	100,0000		100,9267

3.3.1.3 Öğütme

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 5mm ve 3mm zirkon bilyeler yardımıyla 24 saat süre ile MSE-BM/01 markalı bilyeli yatay değirmende öğütülmüştür. Öğütülen seramik tozlar cam bir tepsiye alınarak Elektro.mag M6040P markalı etüvde 110°C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.



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



Resim 3.2 Elektro.mag M6040P markalı etüv.

3.3.1.4 Kalsinasyon

Katkılı ve katkısız BNT-6BT reçetesine uygun tartılıp öğütme ve homojenize edilen toz karışımı kurutmanın ardından 10°C/dk ısıtma hızı ile çıkılan 950°C sıcaklıkta 4 saat Protherm-PLF 130/12 markalı fırında kalsine edilmiştir.

Kalsine edilen tozlara, istenilen faz yapısına ulaşıp ulaşılmadığını görebilmek için XRD analizi yapılmıştır. İstenilen faz yapısının elde edildiği tespit edildikten sonra kalsinasyon sonrası elde edilen tozun yarısına bor ilavesi yapılmıştır. Katkısız ve bor katkılı sistemlere etanol, dispersant olarak %0,75 PVA, asit baz dengesini sağlayabilmek için de %1 ml oranında amonyum hidroksit (NH₄OH) ve hem homojenizasyonu hem de öğütmeyi sağlaması için bilyeler ilave edilerek tekrardan 24 saat bilyeli yatay değirmende öğütülmüştür. Öğütülen seramik tozlar etüvde 110°C’de kurutulmuştur.



Resim 3.3 Protherm-PLF 130/12 markalı fırın.

3.3.2 Tozların Şekillendirilmesi

Kasinasyon işleminden sonra tozların şekillendirilebilmesi için bağlayıcı olarak BNT-6BT sistemine ağırlıkça %5 oranında PVA ilavesi yapılmıştır. PVA oda sıcaklığında camsı özellik gösterdiği için 25 ml saf suda 1gr PVA olacak şekilde saf suda çözülerek tozlara ilave edilmiş ve havanda öğütülüp 90µm altına elenerek tozlar ön şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Ön şekillendirme işlemi, tartımı alınan tozların 12 mm çapa sahip silindir şeklindeki pimli çelik kalıp içerisine konulara tek eksenli hidrolik pres yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ön şekillendirmeden sonra daha yüksek ham yoğunluk elde etmek için latekse alınıp vakumlanan numuneler 1500 bar basınçta 60 saniye soğuk izostatik preste (CIP) preslenmiştir. Ön şekillendirme ve izostatik şekillendirme işlemlerinde sırasıyla Hidroliksan hidrolik pres ve MSE-CIP-3000-WB marka izostatik presler kullanılmıştır.



Resim 3.4 MSE-CIP-3000-WB markalı soğuk izostatik pres.

3.3.3 Bağlayıcı Uzaklaştırma

Hazırlanan numunelerin bünyesindeki bağlayıcıları uzaklaştırmak amacı ile tüm preslenen numuneler Protherm-PLF 130/12 markalı fırında 600°C de 4 saat bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı giderme işlemini gerçekleştirdiğimiz 600°C sıcaklığa 1°C/dk ısıtma hızıyla ulaşılmıştır. Bunun nedeni bağlayıcının bünyeden uzaklaşırken numunelerin yapısına zarar vermesinin önüne geçmektir.

3.3.4 Sinterleme

Bağlayıcı giderme işlemi yapıldıktan sonra yapılan literatür araştırmaları ve ön çalışmalar göz önünde bulundurularak uygulanacak sinterleme sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Tüm kompozisyonlar için bor katkılı BNT-6BT sistemi ile ilgili literatürde yer alan 1150°C’de 12 saat sinterleme şartları seçilmiştir (Özgül ve Küçük 2016). Yapılan sinterleme sıcaklık ve süre çalışmaları Protherm-PLF 130/12 markalı fırında gerçekleştirilmiştir.

3.3.5 Numunelerin Yüzeylerinin Parlatılması ve Elektrotlanması

Sinterlenen numuneler ilk olarak 800 tane/cm² daha sonra 1000 tane/cm² ve 1200 tane/cm²’lik silisyum karbür (SiC) zımpara ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler Protech PMYU-4L-D markalı ultrasonik banyoda aseton içerisinde 10 dk temizlendikten sonra 110°C’de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra disk şeklindeki numunelerin yüzeyleri hariç kenarlarını bantlanmıştır ve daha sonra Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazına numuneler yerleştirildikten sonra 100 mA akım değerinde 60 saniye süre ile altın kaplanmıştır.



Resim 3.5 Baltec Sputtering SCD/005 markalı kaplama cihazı.

3.3.6 Kutuplama

Numuneler oda sıcaklığında Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ile kutuplanmıştır. Kutuplama şartları 3 kV/mm’de 5 dakika olarak belirlenmiştir (Özgül ve Küçük 2016). Elektrik alanı, dielektrik dayanımı yüksek olan silikon yağı ortamında uygulanmıştır.



Resim 3.6 Trek 610E-K-CE marka kutuplama cihazı ve yağ banyosu.

3.4 Numunelere Uygulanan Testler

3.4.1 Mineralojik (Faz) Analizi (X-Işını Kırınımı, XRD)

Hesaplanan reçetelere göre hazırlanan tozların kalsinasyon işleminden sonra istenilen kristal yapıya ulaşp ulaşmadığı mineralojik faz analiz testi ile belirlenmiştir. Analizler bakır (Cu) X-ışını tüpü ile 30 mA akım ve 40 kV voltaj da gerçekleştirilmiştir. Tarama 20-80° aralığında Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı ile yapılmıştır.



Resim 3.7 Bruker D8 Advance marka x-ışınları kırınım cihazı.

3.4.2 Depolarizasyon Ölçümleri

Kutuplanan numunelerin piezoelektrik sabiti ölçümleri APC International YE2730A marka d_{33} metre ile gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler için dielektrik özellikler kutuplanma işleminden önce ve sonra oda sıcaklığında Instek LCR-816 marka test cihazı ile ölçülmüştür. Depolarizasyon süresi (10^5 saniye) boyunca belirli aralıklarla 25, 40, 60, 80 ve 100°C sıcaklıklarda piezoelektrik ve dielektrik ölçümler alınmıştır.



Resim 3.8 APC International YE2730A marka d_{33} metre.



Resim 3.9 Instek LCR-816 marka LCR Metre.

Elde edilen kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleriyle numunelerin dielektrik sabitleri (ϵ_r) denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$\epsilon_r = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.2)$$

t: Numune kalınlığı

A: Elektrot yüzey alanı

ϵ_0 : Vakumun elektriksel geçirgenliği

3.4.3 Polarizasyon Ölçümleri

AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında, Radiant Technologies Precision LC cihazı polarizasyon ölçümleri alınmıştır. Ölçüm şartları 40

kV/cm elektrik alanı, 1000 ms periyot olarak belirlenmiştir. Alternatif akım uygulanarak çift kutuplu (bipolar) histeresiz eğrileri elde edilmiştir.

3.4.4 Mikro Yapı Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM)

Mikroyapı analizinin gerçekleştirilebilmesi için analiz edilecek numunelerin iletken bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu yüzden ürettiğimiz piezoelektrik seramikler Baltec Sputtering SCD/005 marka kaplama cihazı ile 100 mA akımda 40 sn boyunca altın ile kaplanmıştır.

Altın ile kaplanarak iletken hale getirilen numunelerin mikro yapısını incelemek için LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu ile malzeme yüzeyinden veya ihtiyaç duyulduğunda kırık yüzeyden SEM görüntüleri alınarak mikro yapı analizi gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.10 LEO 1430VP markalı taramalı elektron mikroskobu.

3.4.5 Su Emme Testi (Arşimet)

Su emme testi Arşimet yoğunluk prensibi ele alınarak gerçekleştirilmiştir. Etüvde kurutulan numunelerin kuru ağırlık (D) tartımları yapılmıştır. Daha sonra 5 saat beher

içinde saf su ile kaynatılan numuneler 24 saat saf suyun içinde beklemeye alınmıştır. Bu işlemin ardından numunelerin saf su içerisinde asılı ağırlık (S) ve yaş ağırlık (W) tartımları yapılmıştır. Elde edilen ağırlık verileri ile bulk yoğunluğu (B), görünür yoğunluk (GY), görünür porozite (P), su emme değerleri (%SE) hesaplanmıştır.

Bulk Yoğunluk: Numunelerin bulk yoğunluğu (B) değerleri denklem (3.3) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$B = \frac{D}{(W - S)} \quad (3.3)$$

D: Kuru ağırlık

W: Yaş ağırlık

S: Su içinde askıda ağırlık

Görünür Yoğunluk: Numunelerin görünür yoğunluk (GY) değerleri denklem (3.4) yardımı ile hesaplandı.

$$GY = \frac{D}{(D - S)} \quad (3.4)$$

Görünür Porozite: Numunelerin görünür porozite (P) değerleri denklem (3.5) yardımı ile hesaplandı.

$$P = \frac{(W - D)}{(W - S)} \quad (3.5)$$

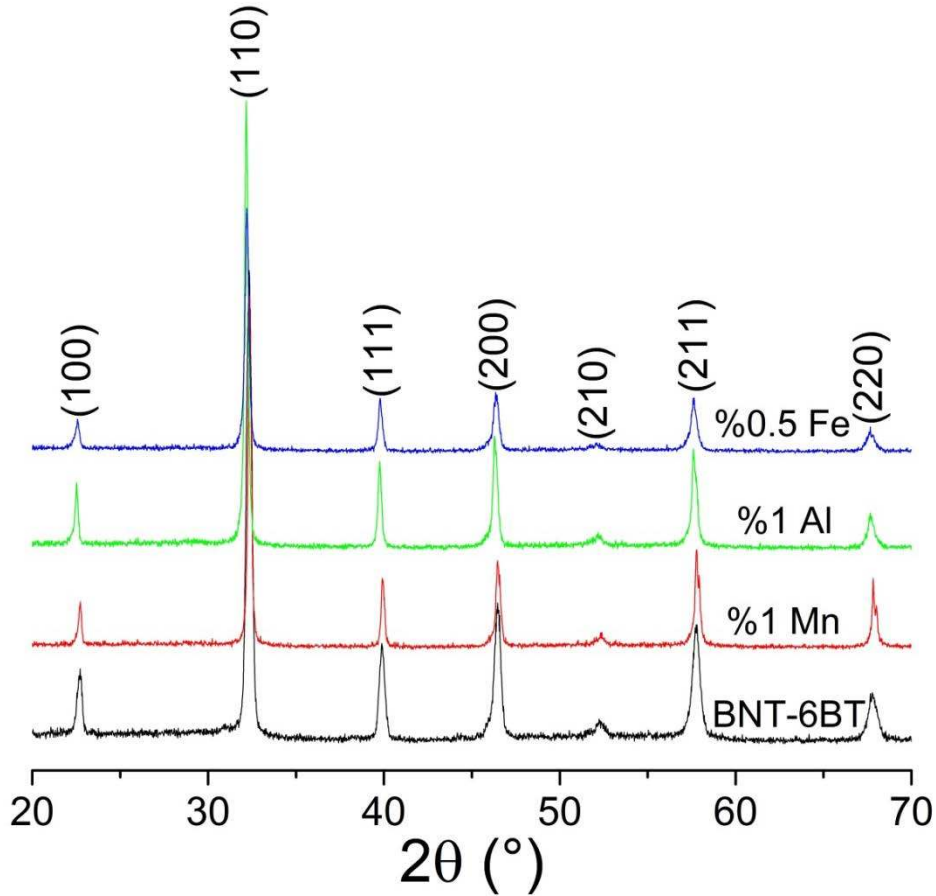
Su Emme Değerleri: Numunelerin su emme (%SE) değerleri denklem (3.6) yardımı ile hesaplandı.

$$\%SE = \frac{(W - D)}{D} \times 100 \quad (3.6)$$

4. BULGULAR

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

Katkısız ve akseptör katkılı BNT-6BT kompozisyonuna sahip seramik tozlar elde etmek amacıyla 950°C’de 4 saat süreyle kalsinasyon ısı işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra oda sıcaklığında $2\theta=20-70^\circ$ aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Saxena (2010)’ın çalışmasında da rapor edildiği gibi kalsinasyon sonrası XRD paterni JCPDS card no36-0340 ile eşleşmektedir. XRD deseninde gözlemlenen tüm pikler perovskit yapı ile uyumludur. Bu da hiçbir kompozisyonda ikincil bir fazın olmadığını ve hepsinde tek fazlı bir yapının elde edildiğini göstermektedir.

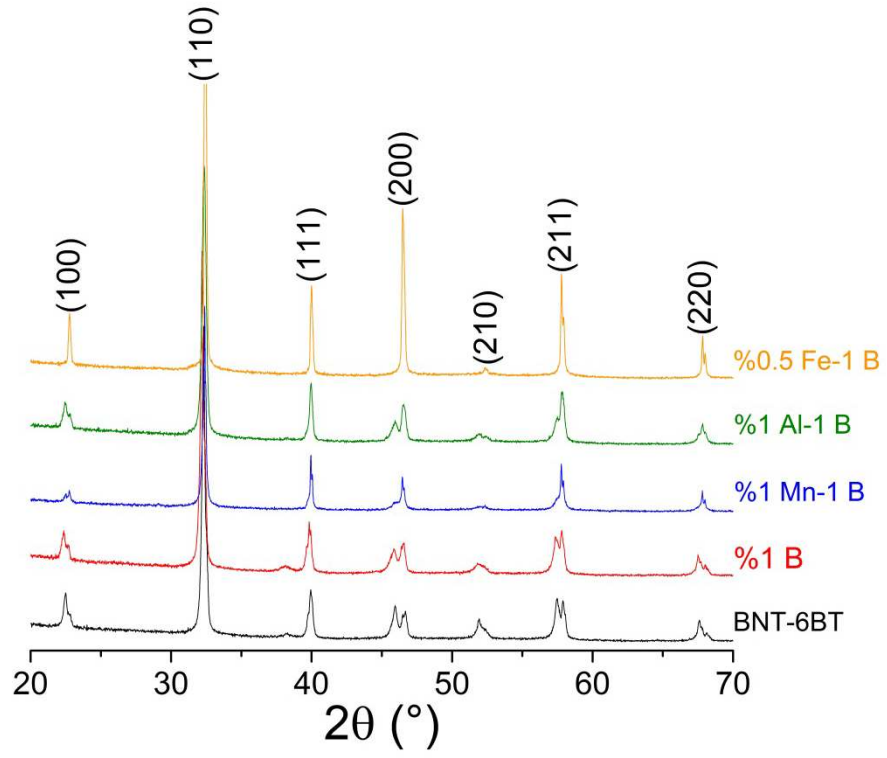


Şekil 4.1 Katkısız ve farklı akseptörler ile katkılanırılan BNT-6BT sisteminin kalsinasyon sonrası XRD analiz sonucu.

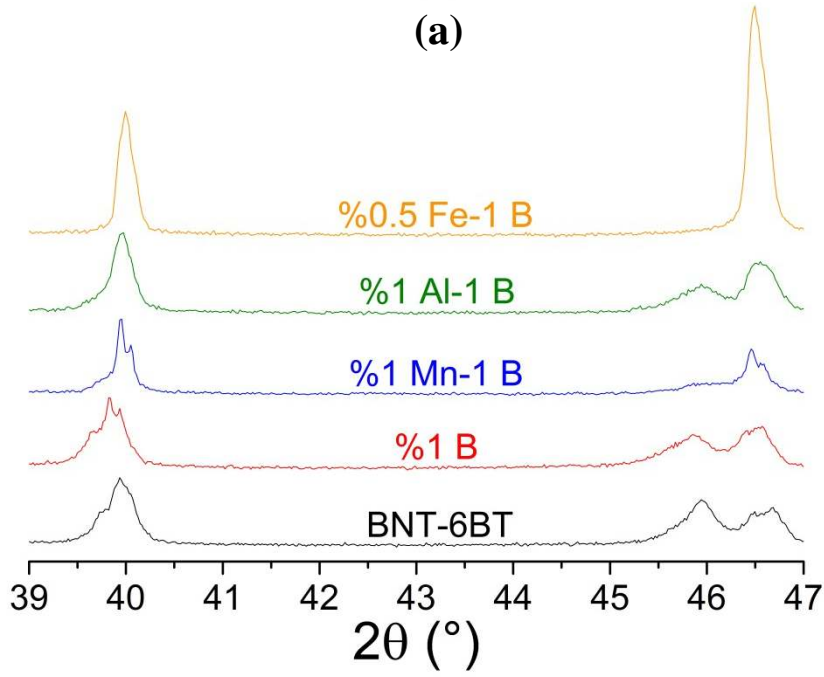
0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ kompozisyonunda A-yerleşiminde bulunan (Bi_{0.5}Na_{0.5})⁺² iyonları yerine Ba⁺² iyonlarının yerleşmesi amaçlanmıştır. BNT-6BT kompozisyonunda BNT rombohedral kristal yapıya ve BT tetragonal kristal yapıya sahiptir. Literatürdeki çalışmalara göre 2θ=47° de bulunan tek pik kristal yapının rombohedral olduğunu göstermektedir. Eğer XRD grafiğinde bir pik ayrışması (çatallanma) varsa bu tetragonal yapı oluşumunu ifade eder. Saxena (2010)'ın çalışmasında da rapor edildiği gibi BT konsantrasyonu arttıkça tetragonal kristal yapının da arttığı belirtilmiştir. BT konsantrasyonunun ≥%10 olması durumunda yapının tamamen tetragonal kristal yapıya dönüştüğü rapor edilmiştir.

Katkısız ve akseptör katkılı BNT-6BT sistemine uygulanan sinterleme işlemi sonrası oda sıcaklığında 2θ=20-70° ve 39-47° aralığında taranan seramiklerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.2 (a)'daki 2θ=20-70° arasındaki XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, hiçbir kompozisyonda sinterleme sonrası ikincil faza rastlanmamıştır. Tamamen perovskit faza sahip seramikler üretilmiştir. Şekil 4.2 (b)'de 2θ=39-47° arasındaki XRD sonuçları verilmiştir. Katkısız, %1 B⁺³, %1 Mn⁺³+%1 B⁺³ (%1 Mn-1 B) ve %1 Al⁺³+%1 B⁺³ (%1 Al-1 B) katkılı BNT-6BT seramiklerde yaklaşık 2θ=40 ve 2θ=46 civarlarında pik ayrışması mevcut iken, %0,5Fe⁺³+%1 B⁺³ (%0.5 Fe-1 B) katkılı seramiklerde bu iki kritik açıda da tek pik görülmektedir. Bu da, yapının tüm kompozisyonlarda hem tetragonal hem de rombohedral simetriye sahip kristallerden oluştuğunu, dolayısıyla sinterlenen numunelerin MFS'de elde edildiğini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.2 Katkısız ve farklı katkılarla 1150°C’de 12 saat sinterlenen BNT-6BT sisteminin XRD analiz sonuçları (a) $2\theta=20-70^\circ$, (b) $2\theta=39-47^\circ$.

4.2 Mikroyapı (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)) Bulguları

Şekil 4.3'te katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Akseptör olarak sisteme dahil edilen Mn^{+3} katkısı, ortalama tane boyutunu yaklaşık 10 μm 'ye çıkarmıştır. %1 B katkısının, katkısız BNT-6BT seramiklerdeki 5-6 μm olan ortalama tane boyutunu 1-2 μm civarına düşürdüğü ve daha homojen bir boyut dağılımı gösterdiği görülmektedir. Diğer akseptör katkılı seramiklerde ise %1 B katkılı bileşime göre hem geniş bir boyut dağılımı hem de daha iri tanelere sahip oldukları görülmektedir.

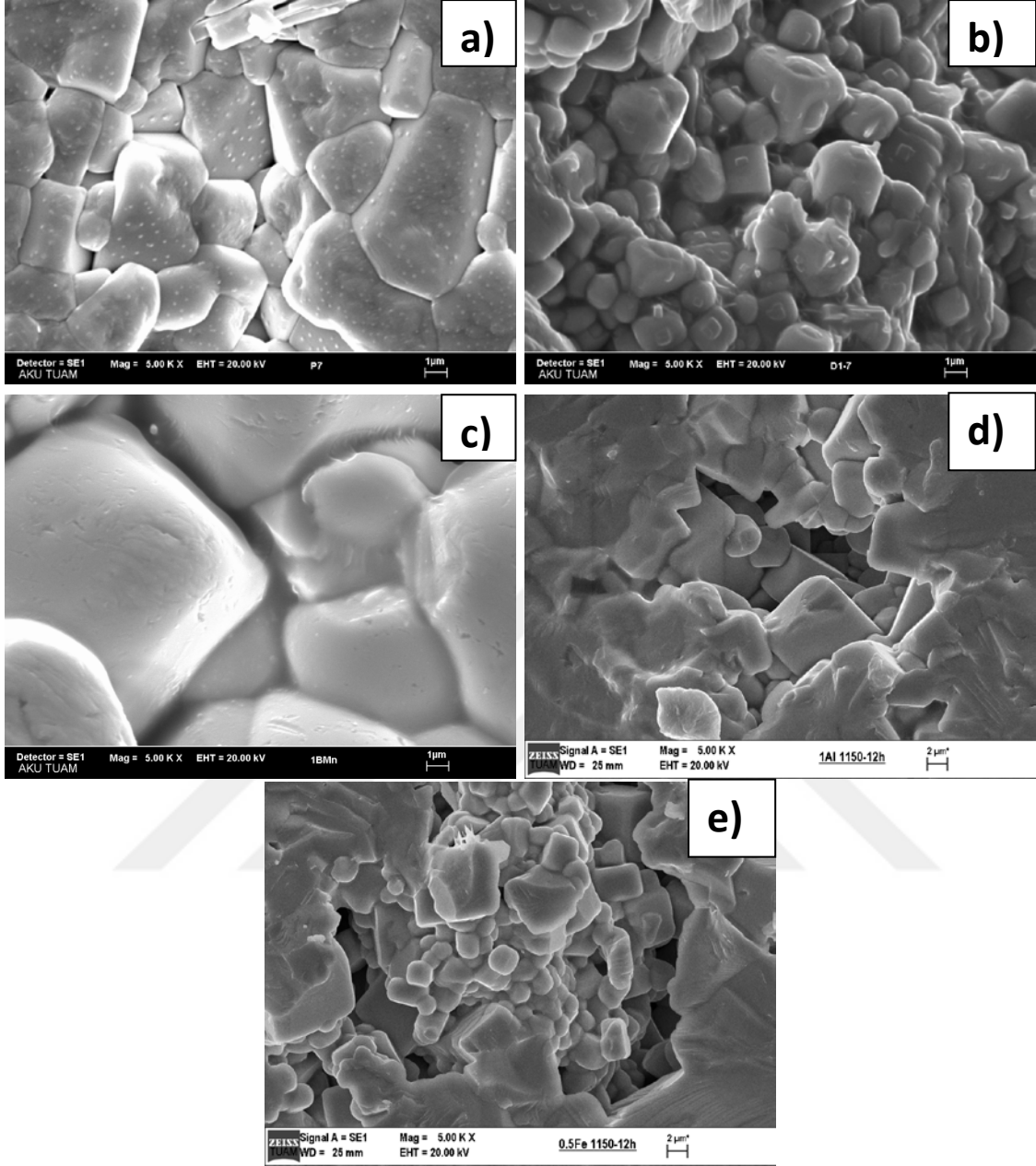
4.3 Su Emme Testi (Arşimet Testi) Sonuçları

Çizelge 4.1'de Arşimet yöntemiyle yoğunluk tayini değerleri yer almaktadır.

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

Kompozisyon	Kuru Ağırlık (g)	Yaş Ağırlık (g)	Askıda Ağırlık (g)	Bulk Yoğunluk (g/cm^3)	Görünür Yoğunluk (g/cm^3)	Su Emme (%)	Görünür Porozite (%)
Katkısız	0,9173	0,9170	0,7536	5,61	5,60	0,00	-0.002
%1B Katkılı	0,9140	0,9147	0,7545	5,71	5,73	0,07	0.004
%1Mn-1B Katkılı	0,4768	0,4905	0,3947	4,98	5,65	0,06	0.000
%1Al-1B Katkılı	0,4698	0,4713	0,3864	5,53	5,63	0,32	0.020
%0.5Fe-1B Katkılı	0,5375	0,5576	0,4352	4,39	5,26	3,74	0.016

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek bulk yoğunluk %1 B katkılı; en düşük bulk yoğunluk ise %0.5 Fe-1 B katkılı seramiklerde görülmüştür. Akseptör katkıların neden olduğu tane boyutundaki irileşme ve geniş tane boyut dağılımı yoğunluğun düşmesine yol açmıştır.



Şekil 4.3 1150°C’de 12 saat sinterlenmiş (a) Katkısız, (b) %1 B, (c) %1 Mn-1 B, (d) %1 Al-1 B, (e) %0.5 Fe-1 B katkılı BNT-6BT seramiklerin 5K büyütmedeki mikroyapı görüntüleri (Ölçü çubuğu a, b, c için 1 µm; d ve e için 2 µm).

4.4 Elektriksel Ölçümler

4.4.1 Dielektrik Ölçümler

Çizelge 4.2’de oda sıcaklığında alınan kutuplama öncesi dielektrik özellikler yer almaktadır. En yüksek dielektrik sabiti ve kayıp değerlerinin %1 Al-1 B bileşiminde elde edildiği görülmektedir. %1 Mn-1 B bileşiminde ise akseptör ilavesinin etkisiyle hem ϵ_r hem de $\tan\delta$ değerlerinde düşüş görülmektedir.

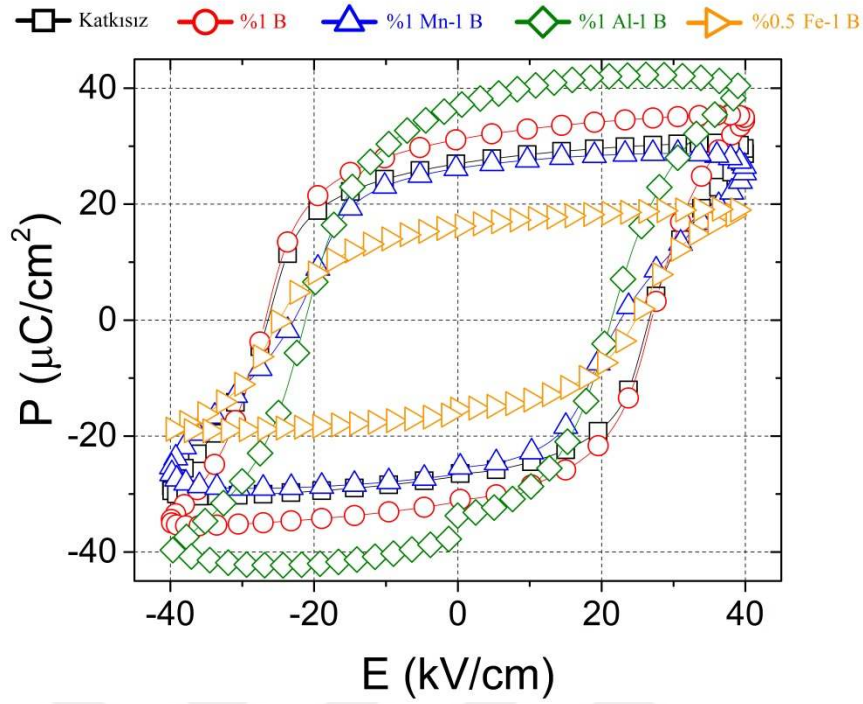
Çizelge 4.2 Kutuplama öncesi dielektrik özellikler.

Bileşim/Özellik	C (pF)	ϵ_r	$\tan\delta$
Katkısız	1333	1571	0.049
%1 B	1733	1640	0.052
%1 Mn-1 B	1171	970	0.027
%1 Al-1 B	1994	1887	0.181
%0.5 Fe-1 B	1163	1100	0.051

4.4.2 Polarizasyon Ölçümleri

Katkısız ve farklı katkılara sahip BNT-6BT seramiklerin Polarizasyon-Elektrik alan (P-E) eğrileri Şekil 4.4’te verilmiştir. Ölçümler 1000 ms periyotta alternatif akım uygulanarak alınmıştır.

Şekil 4.4’teki histeresiz eğrisinde, bor katkısının, katkısız BNT-6BT seramiklere göre maksimum ve kalıntı polarizasyonu yükselttiği, koersif alanı değiştirmediği görülmektedir. %1 Mn-1 B ve %0.5 Fe-1 B katkısı yapıldığında bor katkılıya göre daha düşük maksimum ve kalıntı polarizasyon elde edilmiş ancak koersif alanın da düştüğü görülmüştür. Literatürde BNT-6BT seramiklere %1 mol Al ilavesiyle 50 kV/cm elektrik alanı altında yaklaşık $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerinde kalıntı polarizasyon elde edildiği ve ferroelektrikliğe olumlu etki yaptığı belirtilmiştir (Ullah *et al.* 2011). Şekil 4.4’te ise aynı kompozisyona bor ilavesi yapılmasıyla 40kV/cm elektrik alanı altında kalıntı polarizasyon yaklaşık $38\mu \text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu artışın sebebinin bor ilavesi olduğu düşünülmektedir.

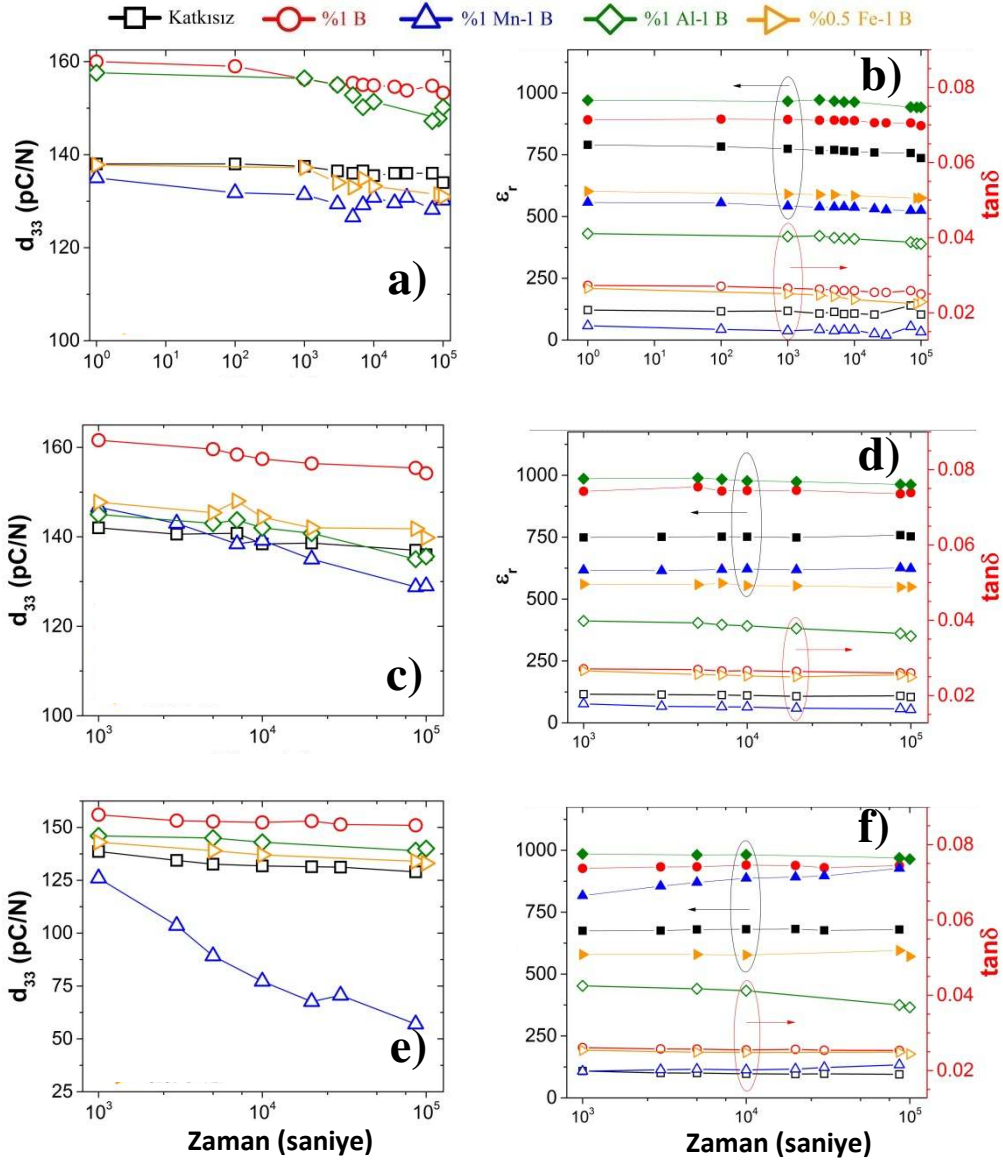


Şekil 4.4 40 kV/cm elektrik alanı 1000 ms periyot koşullarında katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin histeresiz eğrileri.

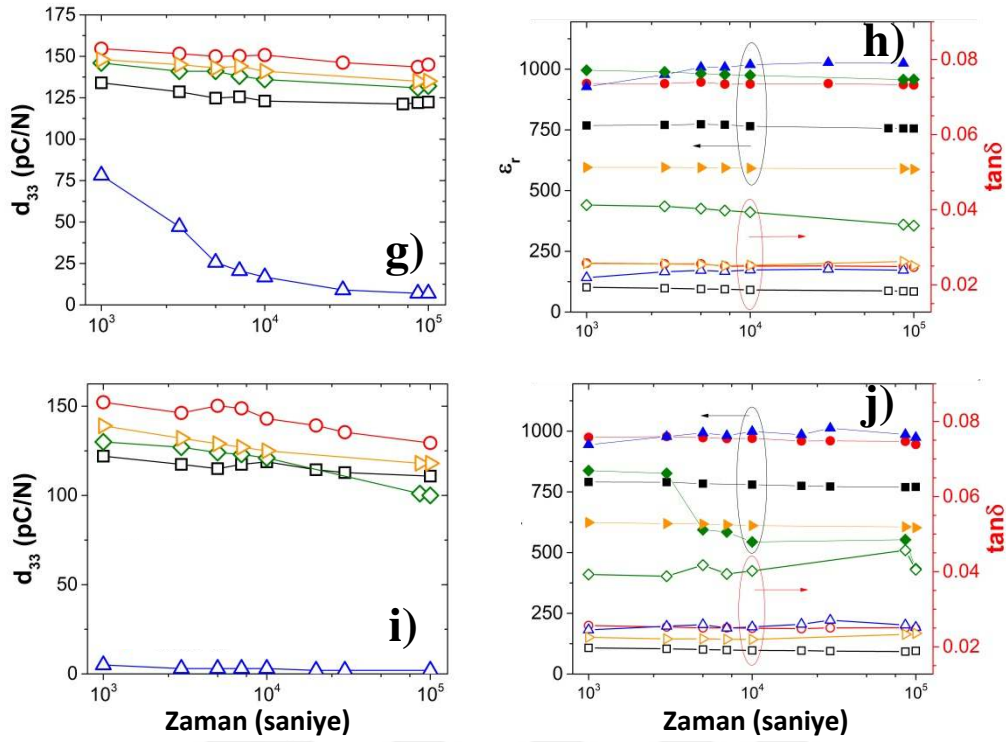
4.4.3 Yaşlanma (Depolarizasyon) Ölçümleri

Katkısız ve katkılı olarak üretilen numunelerin 3 kV/mm elektrik alanı altında 5 dakika kutuplanarak ve farklı sıcaklıklarda bekletilerek belli aralıklarla 10^5 saniyeye kadar elektriksel özellikleri ölçülmüştür. Şekil 4.5'te depolarizasyon ölçümleri verilmiştir.

Şekil 4.5'teki grafiklerde, tüm sıcaklıklar için 10^5 saniye sonunda en yüksek piezoelektrik sabiti değerlerinin %1 B katkılı bileşime ait olduğu; 60°C ve sonrasında %1 Mn-1 B katkılı kompozisyona sahip numunelerde ani düşüşler görüldüğü tespit edilmiştir. %1 Mn-1 B katkılı bileşimin ise 60°C'ye kadar en düşük dielektrik kayıp değerlerine sahip olduğu, ancak bu durumun 60°C ve üstündeki sıcaklıklarda değiştiği görülmektedir. %1 Al-1 B katkılı seramikler 60°C'ye kadar en yüksek ancak 100°C'de 2×10^5 saniye bekledikten sonra keskin bir düşüşle en düşük dielektrik sabiti değerlerini vermiştir. Tüm sıcaklıklarda en yüksek dielektrik kayıp değerlerinin yine bu bileşime ait olduğu tespit edilmiştir.

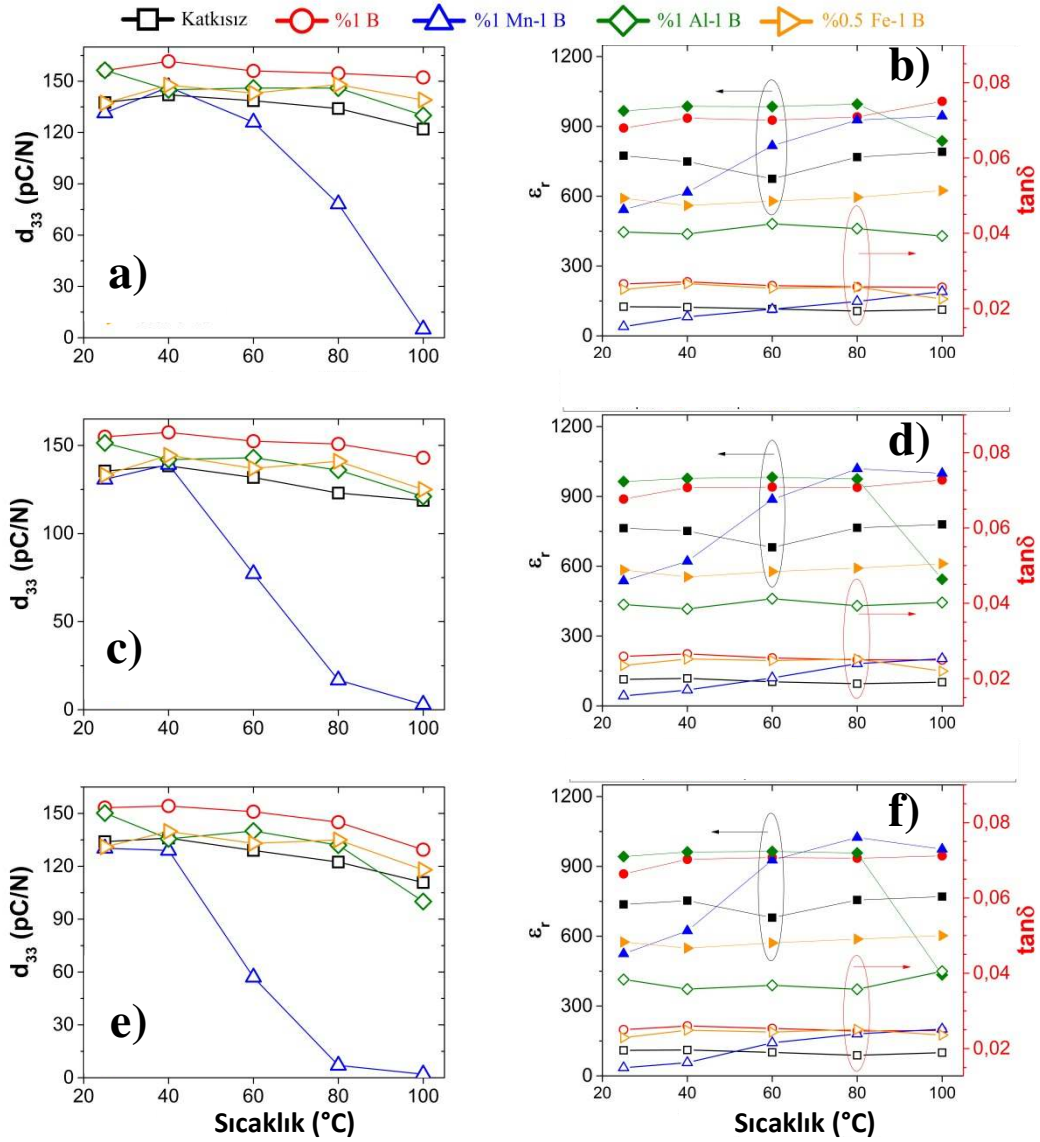


Şekil 4.5 Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sıcaklıklardaki depolarizasyon ölçümleri. a), c), e) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta piezoelektrik sabiti değerleri; b), d), f) sırasıyla 25, 40 ve 60°C sıcaklıkta dielektrik sabiti ve kayıp değerleri.



Şekil 4.5 (Devam) Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sıcaklıklardaki depolarizasyon ölçümleri. g) 80 ve i) 100°C sıcaklıkta piezoelektrik sabiti değerleri; h) 80 ve j) 100°C sıcaklıkta dielektrik sabiti ve kayıp değerleri.

Şekil 4.6'da 10^3 , 10^4 ve 10^5 saniye sonlarındaki farklı sıcaklıklara ait piezoelektrik ve dielektrik özelliklerdeki yaşlanma ölçümleri yer almaktadır. Sıcaklık etkisiyle piezoelektrik sabitindeki en ani düşüşün %1 Mn-1 B katkılı bileşimde; dielektrik sabitinde ise aynı bileşim için sıcaklık artışıyla beraber ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Tüm bileşimler için sıcaklık artışıyla dipol hareketliliği artışından dolayı beklenildiği üzere piezoelektrik sabiti düşüşe geçmiştir. %1 Al-1 B katkılı bileşim için dielektrik sabiti 100°C'de ani düşüş gösterirken, diğer bileşimlerde sıcaklık artışıyla yükselme görülmüştür.



Şekil 4.6 Katkısız ve katkılı BNT-6BT seramiklerin farklı sürelerdeki sıcaklığa bağlı depolarizasyon grafikleri. a), c), e) sırasıyla 10^3 , 10^4 ve 10^5 saniye sonlarındaki piezoelektrik sabiti değerleri. b), d), f) sırasıyla 10^3 , 10^4 ve 10^5 saniye sonlarındaki dielektrik sabiti ve kayıp değerleri.

Çizelge 4.3 ve 4.4'te 25°C için 1. saniyeden itibaren 10^5 saniye sonundaki, yüksek sıcaklıklar için 10^3 saniyeden itibaren 10^5 saniye sonundaki değerler esas alınarak hesaplanan sırasıyla piezoelektrik sabiti ve dielektrik özelliklerdeki depolarizasyon değerleri yüzde (%) cinsinden verilmiştir.

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, sıcaklık artışıyla d_{33} değerlerindeki % depolarizasyon artmaktadır. %1 Mn-1 B katkılı bileşimde ise 80°C 'den 100°C 'ye geçişte

depolarizasyondaki azalmanın sebebi, 100°C’de 10^3 saniye sonunda 5 pC/N gibi düşük bir değer ölçülmesi ve 10^5 saniye sonunda bu değer ise 2 pC/N’ye düşmesidir. Oda sıcaklığındaki sonuçlarda en az değişim %2,9 azalma ile katkısız bileşimde görülürken, en fazla azalma %4,7 ile %1 Al-1 B bileşiminde görülmektedir. 100°C’deki ölçümlerde en küçük depolarizasyon yüzdesi %1 B katkılı bileşime ait olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında, tüm sıcaklıklarda katkısız ve %1 B katkılı seramiklerin daha kararlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Katkısız ve katkılı bileşimlerin farklı sıcaklıklara ait 10^5 saniye sonunda d_{33} değerlerindeki % değişim.

Bileşim/Sıcaklık (°C)	d_{33} (pC/N)				
	25	40	60	80	100
Katkısız	-2,9	-4,2	-6,9	-8,7	-9,2
%1 B katkılı	-4,2	-4,6	-3,2	-6,2	-15,0
%1 Mn-1B katkılı	-3,6	-12,0	-54,8	-91,0	-60,0
%1 Al-1B katkılı	-4,7	-6,5	-4,1	-9,6	-23,1
%0.5 Fe-1B	-4,9	-5,4	-7,0	-8,8	-15,1

Çizelge 4.4’te oda sıcaklığında ϵ_r değerindeki en fazla düşüşün katkısız, en az düşüşün ise %1 B katkılı bileşimde olduğu görülmektedir. Ancak 100°C sıcaklıkta katkısız bileşimin ϵ_r değerinde %2,6’lık bir azalma varken, %1 B katkılı bileşimde %6,2’lik bir azalma söz konusudur. %1 Mn-1 B katkılı numunelerde 40°C’den itibaren ϵ_r değerinde sürekli ancak 80°C ve sonrasında azalan bir artış görülmektedir. Tüm numunelerin ϵ_r değerlerinde 60°C’de en yüksek artış veya en düşük azalma görülmektedir.

Çizelge 4.4 Katkısız ve katkılı bileşimlerin farklı sıcaklıklara ait 10^5 saniye sonunda ϵ_r ve $\tan\delta$ değerlerindeki % değişim.

Sıcaklık (°C)	25		40		60		80		100	
	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$
Bileşim/Özellik										
Katkısız	-6,8	-5,8	0,5	-3,6	0,7	-4,5	-1,6	-5,8	-2,6	-4,0
%1 B katkılı	-2,7	-8,3	-0,5	13,7	1,2	-2,8	-0,6	-4,2	-6,2	31,2
%1 Mn-B	-5,8	-9,8	1,0	-8,8	13,5	8,7	10,4	9,0	3,2	2,7
%1 Al-B	-2,9	-6,7	-2,9	-20,2	-2,1	-13,4	-3,8	-13,3	-48,2	3,2
%0.5 Fe-1B	-4,5	-13,6	-2,0	-6,4	-1,4	-3,9	-1,3	-2,3	-3,4	4,7

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sonrasında yapılan XRD yöntemiyle faz analizi sonuçlarında istenilen yapının MFS’de elde edildiği görülmüştür.

BNT-6BT sisteminin SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde %1 bor ilavesinin ortalama tane boyutunu küçülttüğü ve homojen bir tane boyut dağılım sağladığı açıkça gözlemlenmiştir ve bulk yoğunluk değerleri de bu görüntüleri desteklemektedir. Tüm akseptör katkıların beklendiği üzere ortalama tane boyutunu arttırdığı, en iri ortalama tane boyutuna %1 Mn-1 B katkılı seramiklerin sahip olduğu görülmüştür.

Histeresiz eğrilerinde, bor katkısının hem P_{max} hem de P_r değerlerini arttırdığı, ancak en yüksek polarizasyonun ve en düşük koersif alanın %1 Al-1 B katkılı bileşimde elde edildiği görülmüştür. Akseptör katkıları, beklenin aksine koersif alanı düşürmüş ve dipol hareketliliğini kolaylaştırmıştır.

Çalışmada, beklenildiği üzere sıcaklığın etkisinin zamanın etkisinden daha fazla olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda zamanın etkisinin de kayda değer olduğu gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki depolarizasyon ölçümlerinde, artan sıcaklıkla depolarizasyonun hızlandığı, piezoelektrik sabitinde düşüşler gözlemlenmiştir ve bu durumun %1 Mn-1 B katkılı seramiklerde çok daha belirgin olduğu görülmüştür. Dielektrik sabiti ve kayıp değerlerinde ise sıcaklık artışıyla beraber, %1 Al-1 B katkılı seramikler hariç, sürekli bir artış görülmüştür. Çalışmada akseptör olarak ilave edilen Al_2O_3 katkısının dielektrik sabitini yükselttiği, %1 B katkılı bileşime göre daha düşük ancak hem katkısız hem de %1 Mn-1 B katkılı bileşimden genel olarak daha yüksek piezoelektrik sabiti değerleri vermiştir. Ölçüm alınan en yüksek sıcaklık olan 100°C’de en düşük depolarizasyon %1 B katkılı bileşimde elde edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçları geliştirmek amacıyla ilave edilen akseptör katkıların oranları, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi parametreler değiştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Aksel, E. and Jones, J.L. (2010). Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, **10**: 1935-1954.
- Alkoy, S., Tressler, J.F., Newnham, R.E. (1998). Piezoelectric Sensors and Sensor Materials. *Journal of Electroceramics*, **2**:4, 257-272.
- Carazo, A.V. (2000). Novel Piezoelectric Transducers for High Voltage Measurements. Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona 29-48.
- Chu, B.J., Li, G. R., Jiang, X. P., Chen D., R. (2000) Piezoelectric Property and Relaxation Phase Transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system. *Journal of Inorganic Materials*, **15**:5, 815-821.
- Dharmaraj, N., Kim, C.H., Kim, H.Y. (2005). $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ nanofibres by electrospinning. *Materials Letters*, **59**: 3085–3089.
- Gahdhi, M.V. and Thompson, B.S. (1992). Smart Materials and Structures. Champman & Hall, New york.
- Heywang, W., Lubitz, K., Wersing, W. (2008). Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Hiruma, Y., Nagata, H., Takenaka T. (2009). Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 105.
- Izyumskaya, N., Alivov, Y., Morkoc, H. (2009). Oxides, Oxides, and More Oxides: High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **34**: 89-179, Taylor& Francis Groups.

- Jones, G.O., Thomas, P.A. (2002). Investigation of The Structure and Phase Transitions in The Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica. B-Structural Science*, **58**: 168-178.
- Kargı, B. D. (2012) Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Elektriksel Yaşlanma, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lin, D., Kwok, K.W., Chan, H.L.W. (2008). Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead free ceramics with MnO_2 and CuO doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **461**: 273-278.
- López-Juárez, R., González, F., Villafuerte-Castrejón, M.E. (2011). Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. *Ferroelectrics - Material Aspects*, 305-330.
- Moharana, C. (2009). Synthesis of Low Loss Lead Free Piezoelectric BNT-BT Ceramic. B.Sc. Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India.
- Nye, J.F. (1957). *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford.
- Ozgul, M. (2003) Polarization Switching and Fatigue Anisotropy in Relaxor-Lead Titanate Ferroelectric Single Crystals, Ph.D. thesis at Pennsylvania State University.
- Ozgul, M., Kucuk, A. (2016). B_2O_3 doping in $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, **42**: 19128–19132.
- Panda, P. K. (2009). Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, **44**: 5049–5062.
- Priya, S., Nahm, S. (2012). *Lead-Free Piezoelectrics*. Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA.

- Reichmann, K., Feteira, A., Li M. (2015). Review : Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators. *Materials*, **8**: 8467-8495.
- Saxena K. (2010). Synthesis and Characterisation of Lead Free Piezoelectric BNT-BT Ceramics. Thesis at the National Institute of Technology, Rourkela, p.12.
- Smolenskii, G.A., Isupov, V.A., Agranovskaya A.I., Krainik N.N. (1961). New Ferroelectrics of Complex Composition. *Soviet Physics-Solid State*, **2**: 2651-2654.
- Suchanicz, J., Jezowski, A., Poprawski, R. (1998), Low-temperature Thermal and Dielectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Physica. Status Solidi A*, **169**: 209-215.
- Suchanicz, J., Ptak, W.S. (1990), On the phase-transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics Letters Section*, **12**: 71-78.
- Tıkız, S. (2010). Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi ve Kullanım Güvenilirliğinin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uchino, K. (2010). Ferroelectric Devices. Taylor & Francis Group, 2nd Edition, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742.
- Uchino, K. (2010). Advanced Piezoelectric Materials. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK.
- Ullah, A., Ahn, C. W., Hussain, A., Kim, I. W. (2011). Effect of BiAlO_3 concentration on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, **30**: 82- 86.

Xu, Y., (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland Elsevier Sci.Publ., Amsterdam.

Xu, C., Lin, D., Kwok, K.W. (2008). Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*, **10**, 934-940

Ye, Z. G. (2008). *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : SAMET ABBAK
Doğum Yeri ve Tarihi : KADIRLI, 31.08.1992
Yabancı Dili : İNGİLİZCE (YDS: 70)
İletişim (Telefon/e-posta) : 0535 365 81 23 / sametabbak@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Halil İbrahim Evren Anadolu Lisesi, (2006-2010)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, (2010-2015)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, (2015-2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (Ağustos 2015-Mayıs 2016)

Yayınları (SCI ve diğer) : Özgül M., Abbak S. (2017). Mn^{+3} ve Nb^{+5} Katkılı BNT-BT Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemelerde Bor İlavesinin Elektriksel Özelliklere Etkileri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi.

Özdemir Y., Akpınar S., Küçük A., Abbak S., Evcin A. (2016) An Investigation of the Rheological Effect on the Ceramic Slip Casting of Calcined Colemanite, 3th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, 19-24 October 2016, 536.