

**K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ESASLI TOZLARDA KOMPOZİSYONUN
MİKROYAPI GELİŞİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN
BELİRLENMESİ**

Ozan Şükrü ATEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2020

ÖZET

$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ESASLI TOZLARDA KOMPOZİSYONUN MİKROYAPI GELİŞİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Ozan Şükrü ATEŞ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2020

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Piezoelektrikler sensörlerden tepkileyicilere, enerji depolayıcılardan ultrasonik motorlara kadar çok sayıda uygulama alanına sahip özel bir malzeme sınıfıdır. Fakat yaygın olarak kullanılan piezoelektrik seramikler kurşun içerikli olduğundan doğal yaşam için tehlike oluşturmaktadır ve bu yüzden çevre dostu kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesi son derece önem kazanmıştır. Kurşunsuz Sodyum Bizmut Titanat (NBT) içerikli piezoelektrik malzemeler araştırmacılar tarafından, kurşun içerikli piezoelektrik malzemelerin yerine en iyi aday olarak gösterilmektedir. NBT içerikli kurşunsuz piezoseramikler arasında $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ katı çözültisi, yüksek piezoelektrik kat sayısı, yüksek eşleşme kat sayısı, düşük enerji kaybı ve yüksek depolarizasyon sıcaklığına sahip olması sebebiyle özellikle tepkiliyeci uygulamalarına yönelik malzeme geliştirme çalışmalarında dikkat çekmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmamızda yüksek dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklere sahip matris tozları $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında geleneksel katı oksit karıştırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Üretilen tozlar TG-DTA ve XRD analiz sonuçlarına göre $880^{\circ}C$ 'de 3 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra preslenerek pelet haline getirilen matris tozları TMA analiz sonuçlarına göre $1125^{\circ}C$ 'de 4 saat sinterlenmiştir. SEM ile morfoloji analizi yapılan seramiklerin homojen tane dağılımına ve kompakt yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yapılan çalışmalar sonucunda $x=0,8$ kompozisyonunun öne çıktığı tespit edilmiştir. Bu kompozisyona ait numunenin elektriksel ölçüm sonuçlarından kalıcı

polarizasyonun $8,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, zorlayıcı alan $9,96 \text{ kV}/\text{cm}$, piezoelektrik kat sayısı (d_{33}) değeri $133 \text{ pC}/\text{N}$ ve depolarizasyon sıcaklığı (T_d) ise 198°C 'olarak olarak belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Piezoelektriklik, Ferroelektriklik, Matris tozu, Sodyum bizmut titanat içerikli, Elektriksel özellikler.



ABSTRACT

DETERMINATION OF THE EFFECT OF COMPOSITION ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES IN $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ BASED POWDERS

Ozan Şükrü ATEŞ

Department of Materials Science and Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2020

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

Piezoelectric materials are a special class of materials with a wide range of applications, from sensors to actuator, energy storage to ultrasonic motors. However, commonly used lead-based piezoelectric ceramics are very toxic for the natural life and therefore, it is necessary to develop environment-friendly lead-free piezoelectrics ceramics has become extremely important. Lead-free Sodium Bismuth Titanate (NBT) containing piezoelectric materials are the best candidates instead of lead containing piezoelectric materials shown by researchers. Among the NBT-containing lead-free piezoceramics, $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ solid solution attracts to much attention especially in material development studies for actuator applications due to its high piezoelectric coefficient, high coupling coefficient, low energy loss and high depolarization temperature. In this study, matrix powders with high dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) system, were produced using the conventional solid oxide mixing technique in the compositions of $x = 0,5$, $x = 0,6$, $x = 0,7$, $x = 0,8$ and $x = 0,9$. The powders were calcined at $880^\circ C$ for 3 hours according to the results of TG-DTA and XRD analysis. Then, matrix powders, which were pressed into pellets, and sintered at $1125^\circ C$ for 4 hours according to the results of TMA analysis. It was observed that the ceramics, which were analyzed by SEM, had homogeneous grain distribution and compact structure. As a result of these studies, it was determined that the composition of $x = 0.8$ stands out. From the electrical measurement results of the sample of this composition,

permanent polarization was determined as $8,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, coercive field $9,96 \text{ kV}/\text{cm}$, piezoelectric coefficient (d_{33}) value $133 \text{ pC}/\text{N}$ and depolarization temperature (T_d) 198°C .

.Keywords: Piezoelectricity, Ferroelectricity, Matrix powder, Sodium bismuth titanate based, Electrical properties.



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini ve tecrübelerini benden esirgemeyen, yardımları ve faydalı yönlendirmeleri ile hem tezimde hem de özel hayatımda yol gösteren, güler yüzünü ve samimiyetini eksik etmeyen, çalışkanlığı ile bana rol model olan değerli hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya teşekkürü bir borç bilerek şükranlarımı sunuyorum.

Çalışma sürecim TÜBİTAK 116M214 nolu projenin sağladığı destekle tamamlanmış olup desteklerinden dolayı bilime ve bilim insanlarına verdiği değerlerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma boyunca iyi donanımlı laboratuvar imkanlarını benden esirgemeyen, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli zamanını benimle paylaşan, çalışmalarım boyunca değerli tecrübelerini benimle paylaşan, bana kattığı her bilgi için Dr. A. Murat AVCI'ya teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarında bana destek olan ENTEKNO Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. AŞ'ne, Seramik Araştırma Merkezi teknik ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma çalışmalarımın her aşamasında değerli katkılar sunan ve eğlenceli çalışma ortamı sağlayan Sayın Seviç YILMAZ DAĞ, Bülent ALKAN, Pınar ŞENGÜN ŞAHİN, İsmail ŞAHİN, Ceren AŞKIN, Yeliz KÖSE, Şule TETİK ve M. Tümerkan KESİM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamda laboratuvar imkanları ile analizlerimizin gerçekleştirilmesi ve yorumlanmasında değerli katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Umut ADEM'e ve Araş. Gör. Merve KARAKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez sunumumda jüri olmayı kabul ettiği için ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Emel ÖZEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak çalışmalarım boyunca desteğini ve bana olan güvenini benden esirgemeyen ve beni bu günlere sevgi, saygı ve alışkanlık kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ozan şükrü ATEş



03/07/2020

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı ile tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ozan Şükrü ATEŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	ix
İÇİNDEKİLER	x
TABLolar DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Piezoelektriklik	4
1.2. Ferroelektriklik	7
1.3. Morfotropik Faz Sınırı	17
1.4. Relaksör Ferroelektrikler	21
1.5. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler	24
1.6. Sodyum Bizmut Titanat (NBT)	26
1.7. Kompozisyon ve Mikroyapının Piezoelektrik Özellikler Üzerine Etkisi ...	36
2. ARAŞTIRMANIN AMACI	41
3. DENEYSEL YÖNTEM	42
3.1. Seramik Tozların Üretilmesi ve Karakterizasyonu	42
3.2. Seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonu	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Matris Tozunun Faz Gelişimi	48
4.2. Üretilen Tozların Tane Şekli ve Boyutlarının İncelenmesi	68
4.3. Üretilen Tozların Sinterlenme Davranışlarının İncelenmesi	74
4.4. Üretilen Seramiklerde Faz Gelişimi	79

4.5. Üretilen Seramiklerde Mikroyapı Gelişimi	89
4.6. Üretilen Seramiklerin Dielektrik Özellikleri	103
5. GENEL DEĞERLENDİRME VE GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	124
KAYNAKÇA	126
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	



TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Yumuşak ve sert PZT özelliklerinin karşılaştırılması.....	20
Tablo 1.2. NBT ve katkılı NBT bileşiklerinin T_c ve d_{33} değerlerinin karşılaştırması..	29
Tablo 1.3. BCZT-NBT seramiklerinin T_d , T_c , dielektrik özellik ve tane boyut değerleri.....	37
Tablo 4.1. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının % faz miktarları.	88
Tablo 4.2. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$ c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının geometrik yoğunluk ölçüm sonuçları.	100
Tablo 4.3. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının Arşimet yoğunluk ölçüm sonuçları.....	101
Tablo 4.4. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarındaki seramiklerin ortalama tane boyut dağılımları.....	102
Tablo 4.5. 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının doygunluk polarizasyonu, kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri.	108
Tablo 4.6. 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının yüzde gerinim değerleri.....	112
Tablo 4.7. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 seramikleri için x 'in bir fonksiyonu olarak piezoelektrik özellikler.....	113
Tablo 4.8. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 seramikleri için x 'in bir fonksiyonu olarak T_d , $\tan \delta$, ortalama tane boyut, kütle yoğunluğu, d_{33} , tetragonal faz (%) ve rombohedral faz (%) değerleri.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Piezoelektrik malzemelerin kullanıldığı sektörler	1
Şekil 1.2. Piezoelektrik market pazarının yıllara ve Ülkelere göre tahmini büyüme grafiği.....	1
Şekil 1.3. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanına göre sektördeki dağılımı....	2
Şekil 1.4. Kristal sınıflarının piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özelliklerine göre gruplandırılması.....	5
Şekil 1.5. Direkt piezoelektrik etki	5
Şekil 1.6. Ters piezoelektrik etki.....	6
Şekil 1.7. Piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik arasındaki ilişki.....	8
Şekil 1.8. Ferroelektrik malzeme türleri ve örnek yapılar.....	8
Şekil 1.9. Tetragonal tungsten bronz BCFN'nin kristal yapısı.....	9
Şekil 1.10. Ortorombik $PbNb_2O_6$ 'nın kristal yapısı.....	9
Şekil 1.11. $A_2B_2O_7$ 'nin kristal yapısı.....	10
Şekil 1.12. $Cd_2Nb_2O_7$ 'nin kristal yapısı.....	10
Şekil 1.13. Bizmut katmanlı kristal yapısının şematik gösterimi	11
Şekil 1.14. $Bi_4Ti_3O_{12}$ 'nin kristal yapısının şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.15. Perovskit kristal yapısının genel şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.16. $PbTiO_3$ Perovskit yapısı (a) Kübik paraelektrik faz ($a = b = c$); (b) Tetragonal ferroelektrik faz ($a = b \neq c$).....	13
Şekil 1.17. Ferroelektrik malzemelerde tipik P-E histerezis eğrisi.....	14
Şekil 1.18. Elektrik alan – Polarizasyon grafiği a) doğrusal b) ferroelektrik davranış.	15
Şekil 1.19. $BaTiO_3$ faz dönüşümleri. (a) kübik kristal sistemi; (b) tetragonal kristal sistem; (c) ortorombik kristal sistem; (d) tetragonal kristal sistem.....	16
Şekil 1.20. Tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazlarında, titanyum atomunun hareketinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.21. (a) - (c) Çeşitli sıcaklıklarda, birinci dereceden faz geçişleri durumunda, Serbest enerji (G), polarizasyon (P) şeması, (d) Normal bir ferroelektrik için, sıcaklık ve bağıl geçirgenliğin şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.22. $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ katı çözeltilisinin faz diyagramı.....	18
Şekil 1.23. Oda sıcaklığında $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ katı çözeltilisinin latis parametreleri.....	19

Şekil 1.24. Termal dalgalanma modelinin faz diyagramının gösterimi.....	19
Şekil 1.25. Ferroelektrik ve relaksör ferroelektriklerin elektrik alan kaynaklı polarizasyon (sol), sıcaklığa bağlı polarizasyon (orta) ve bağlı geçirgenlik (sağ) açısından karşılaştırılması.....	21
Şekil 1.26. Geçirgenliğin sıcaklığa bağlılığı olarak a) ER'den ergodik olmayan bir gevşetici (NR) durumuna soğuma ile kanonik relaksör davranışı b) $T_c < T_m$ 'de dağınık ER-FE faz geçişli kristal c) $T_c < T_m$ 'de keskin bir ER-FE faz geçişine sahip kristal ve d) $T_c = T_m$ 'de keskin bir ER-FE faz geçişine sahip kristal.....	23
Şekil 1.27. Kurşunsuz piezoelektrik araştırma çıktısının (a) yayınlar (b) patentler açısından gelişimi.....	25
Şekil 1.28. NBT, KNN, BF ve BT'nin piezoelektrik katsayısı ve Curie sıcaklık değerlerinin 3 boyutlu grafikte karşılaştırılması.....	25
Şekil 1.29. NBT'nin farklı fazlarının karşılaştırılması. A) Kübik ($Pm3m$) birim hücre, B) tetragonal ($P4bm$) birim hücre, C) rhombohedral ($R3c$) birim hücre ve D) Monoklinik (Cc) birim hücre. Pseudo-kübik birim hücre karşılaştırma için her fazda gösterilmiştir.....	27
Şekil 1.30. (a) rombohedral $R3c$ ve (b) monoklinik Cc fazlarının kristal yapı modelleri	28
Şekil 1.31. TEM ve X ışını / nötron kırınım çalışmalarına dayalı olarak raporlanan olası faz geçiş yolları.....	29
Şekil 1.32. Kutuplanmış ve kutuplanmamış örneklerin 10 kHz'de göreceli geçirgenlikleri.....	32
Şekil 1.33. NBT-KBT-BT üçlü sistemine ait faz diyagramı.....	33
Şekil 1.34. $(1-2x)NBT-xKBT-xBT$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait XRD grafikleri.....	34
Şekil 1.35. $(1-2x)NBT-xKBT-xBT$ ($x=0.01, 0.04, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlik ve tanjant kayıp grafikleri.....	35
Şekil 1.36. $(1-2x)NBT-xKBT-xBT$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait Piezoelektrik sabiti ve elektromekanik eşleşme faktörü değerleri.....	35

Şekil 1.37. NBT-BT seramikleri için kırık yüzey SEM görüntüleri a) %3 BT b) %5 BT c) %9 BT.....	36
Şekil 1.38. 1150°C'de sinterlenmiş NBT60 (a), NBT70 (b), NBT80 (c), NBT90 (d) ve (e) NBT100 seramiklerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 1.39. (1-2x)NBT-xKBT-xBT (x=0.01, 0.04, 0.08 ve 0.12) kompozisyonlarındaki seramiklerin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.1. Matris tozları üretim akım şeması.....	43
Şekil 4.1.a Üretim sonrası (1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonunun TG-DTA grafiği.....	49
Şekil 4.1.b 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği.....	50
Şekil 4.1.c 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	50
Şekil 4.1.d 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği.....	51
Şekil 4.2.a Üretim sonrası (1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonunun TG-DTA grafiği.....	52
Şekil 4.2.b 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği.....	53
Şekil 4.2.c 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	53
Şekil 4.2.d 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği.....	54
Şekil 4.3.a Üretim sonrası (1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonunun TG-DTA grafiği.....	55
Şekil 4.3.b 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği.....	56
Şekil 4.3.c 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	56
Şekil 4.3.d 880 °C'de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği.....	57
Şekil 4.4.a Üretim sonrası (1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonunun TG-DTA grafiği.....	58

Şekil 4.4.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonun 10-80° aralığında XRD grafiği.....	59
Şekil 4.4.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	59
Şekil 4.4.d	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonun 65-70° aralığında XRD grafiği.....	60
Şekil 4.5.a	Üretim sonrası (1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonunun TG-DTA grafiği.....	61
Şekil 4.5.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonun 10-80° aralığında XRD grafiği.....	62
Şekil 4.5.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	62
Şekil 4.5.d	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonun 65-70° aralığında XRD grafiği.....	63
Şekil 4.6.a	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 x=0,6 , x=0,7 , x=0,8 , x=0,9 kompozisyonlarının 10-80° aralığında XRD grafikleri.....	64
Şekil 4.6.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonun 30-35° aralığında XRD grafiği.....	65
Şekil 4.6.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonun 44-49° aralığında XRD grafiği.....	65
Şekil 4.7.	(1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması.....	66
Şekil 4.7.b	(1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ (KBT:BT=2:1) sistemine ait karbonatların oksitlere dönüşüm reaksiyon mekanizması	66
Şekil 4.7.	(1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması.....	67
Şekil 4.7.	(1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması.....	67
Şekil 4.7.	(1-x)(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması.....	68
Şekil 4.8.a	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği.....	69

Şekil 4.8.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği.....	69
Şekil 4.8.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği.....	70
Şekil 4.8.d	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği.....	70
Şekil 4.8.e	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği.....	71
Şekil 4.9.a	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.9.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.9.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.9.d	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.9.e	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.10.a	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonuna ait TMA grafiği.....	75
Şekil 4.10.b	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,6 kompozisyonuna ait TMA grafiği..	76
Şekil 4.10.c	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,7 kompozisyonuna ait TMA grafiği..	77
Şekil 4.10.d	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,8 kompozisyonuna ait TMA grafiği..	78
Şekil 4.10.e	880 °C’de kalsine edilmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,9 kompozisyonuna ait TMA grafiği.	79
Şekil 4.11.a	Sinterlenmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonuna ait 10-80° arasındaki XRD grafiği.....	80
Şekil 4.11.b	Sinterlenmiş (1-x) (K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃)-xNa _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ KBT:BT=2:1 x=0,5 kompozisyonuna ait 44-46°, 56-58° ve 66-68° arasındaki XRD grafiği.....	80

Şekil 4.11.c	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	81
Şekil 4.11.d	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafi	82
Şekil 4.11.e	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	83
Şekil 4.11.f	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	83
Şekil 4.11.g	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	84
Şekil 4.11.h	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	84
Şekil 4.11.ı	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	86
Şekil 4.11.i	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği.....	86
Şekil 4.12.a	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının XRD grafikleri.	87
Şekil 4.12.b	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının $30-35^\circ$ arasındaki XRD grafikleri.....	87
Şekil 4.12.c	Sinterlenmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının $38-42^\circ$ arasındaki XRD grafikleri.....	88
Şekil 4.13.a	$(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ düz yüzey SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.13.b	$(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ yan yüzey SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.13.c	$(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı.....	91

Şekil 4.13.d $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ düz yüzey SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.13.e $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ yan yüzey SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.13.f $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı.....	93
Şekil 4.13.g $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ düz yüzey SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.13.h $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ yan yüzey SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.13.ı $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı.....	95
Şekil 4.13.i $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ düz yüzey SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.13.j $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ yan yüzey SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.13.k $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı.....	97
Şekil 4.13.l $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ düz yüzey SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.13.m $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ yan yüzey SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.13.n $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı.....	99
Şekil 4.14. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$ $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarına karşılık geometrik yoğunluk değişim grafiği.....	100
Şekil 4.15. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$ $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarına karşılık kütle yoğunluğu grafiği	102
Şekil 4.16.a Farklı elektrik alanlar altında $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun histerezis grafikleri.....	103
Şekil 4.16.b Farklı elektrik alanlar altında $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun histerezis grafikleri.....	104

Şekil 4.16.c Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun histerezis grafikleri.....	105
Şekil 4.16.d Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonunun histerezis grafikleri.....	106
Şekil 4.16.e Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun histerezis grafikleri.....	107
Şekil 4.17. 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerinim grafikleri.....	109
Şekil 4.17.Devamı 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerinim grafikleri.....	110
Şekil 4.17.Devamı 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerinim grafikleri.....	111
Şekil 4.18.a $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri.....	115
Şekil 4.18.b $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri.....	116
Şekil 4.18.c $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri.....	117
Şekil 4.18.d $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri.....	118
Şekil 4.18.e $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri.....	119
Şekil 4.19. $(1-x)(KBT-BT)-xNBT$ (KBT:BT = 2:1) sisteminde x = A) 0.5, B) 0.6, C) 0.7, D) 0.8, E) 0.9 kompozisyonlarının sahip olduğu fazlar.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

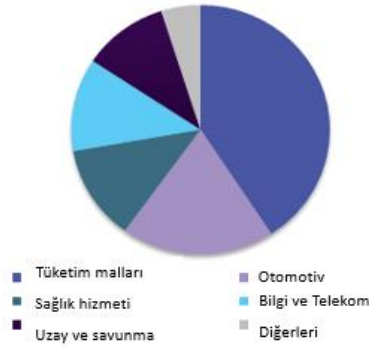
BT	: Baryum titanat
BSE	: Geri saçılmış elektronlar
E	: Elektriksel alan
E _c	: Zorlayıcı alan
EBSD	: Yansıyan geri saçılmış elektronlar
EDXS	: Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi
ϵ	: Dielektrik sabiti
d ₃₃	: Piezoelektrik katsayısı
k	: Elektromekanik eşleşme faktörü
KBT	: Potasyum bizmut titanat
MPB	: Morfotropik faz sınırı
NBT	: Sodyum bizmut titanat
P	: Polarizasyon
Pb	: Kurşun
P _s	: Doygunluk polarizasyonu
P _r	: Kalıcı polarizasyon
PZN	: Kurşun çinko niobat
PZT	: Kuşun zirkonya titanat
PMN	: Kuşun magnezyum niobat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T _C	: Curie sıcaklığı
t	: Tolerans faktörü
T	: Sıcaklık
T _d	: Depolarizasyon sıcaklığı
TG/DTA	: Termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz
T _m	: Tepe sıcaklığının frekansa bağlılığı

TMA : TermoMekanik analiz
YTZ : Yitriya stabilize zirkonya



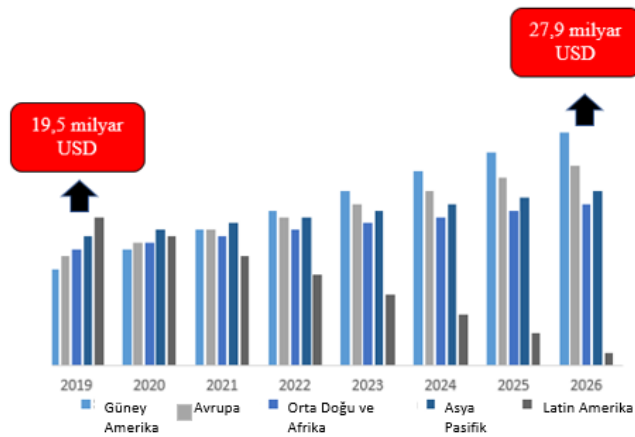
1. GİRİŞ

Piezoelektrik malzemeler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine elektriksel enerjiyi de mekanik enerjiye dönüştürmeye yarayan sistemlerdir. Piezoelektriklik olgusu ilk kez 1880'de Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından keşfedilmiştir. Keşiften bu yana, piezoelektrik malzemeler otomotiv sanayiinden savunma sanayiine, telekomünikasyondan biyomedikal uygulamalarına (Şekil 1.1) kadar birçok sektörde başarıyla kullanılmış ve milyar dolarlık endüstrinin kalbi haline gelmiştir [1].



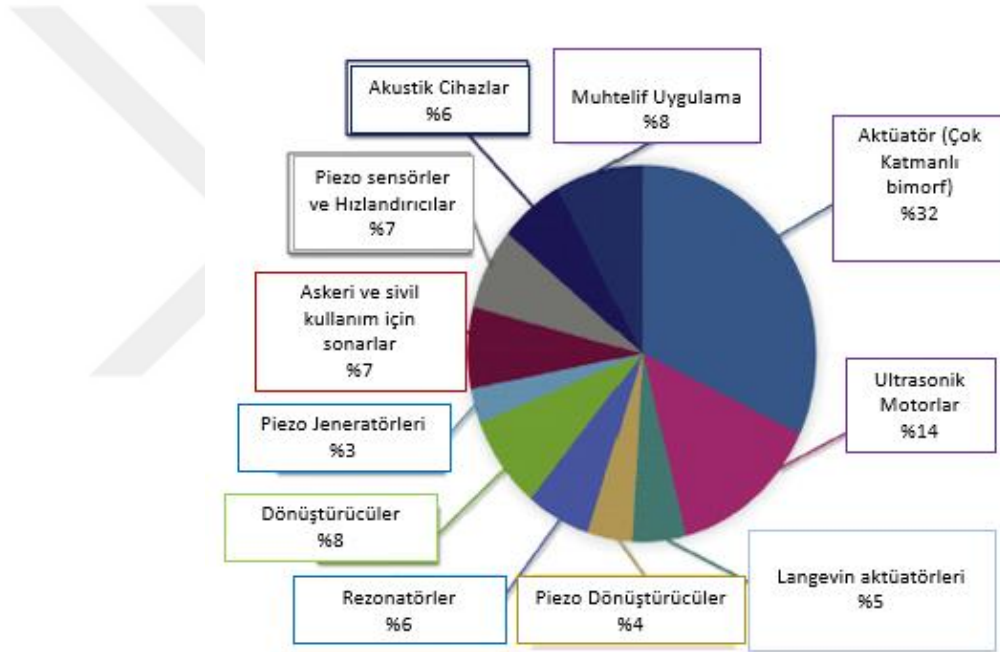
Şekil 1.1. Piezoelektrik malzemelerin kullanıldığı sektörler (www.grandviewresearch.com)

Şekil 1.2'de küresel piezoelektrik malzeme pazar büyüklüğü incelenecek olursa, 2019 yılındaki değerin 19,5 milyar ABD doları olduğu ve %4,58 yıllık bileşik büyüme oranı sergileyerek 2026 yılında 27,9 milyar ABD dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir [2].



Şekil 1.2. Piezoelektrik market pazarının yıllara ve Ükelere göre tahmini büyüme grafiği (www.maximizemarketresearch.com)

Piezoelektrik seramiklerin uygulama alanına bakıldığında sensörlerden dönüştürücülere tepkileyicilerden ultrasonik motorlara kadar birçok sektörde yer almaktadır. Bu seramiklerin geniş bir uygulama alanına sahip olması küresel piezoelektrik malzeme pazarında bu segmentin itici gücünü oluşturmaktadır. Piezoelektrik seramiklerin uygulama alanının sektördeki dağılımı (Şekil 1.3) incelendiğinde ise piezoelektrik akustik cihazların pazarın %6'sını, ultrasonik motorlar pazarın %14'ünü tepkileyici uygulamalarının ise %32'lik gibi yüksek bir değer ile pazarın büyük bir kısmını işgal ettiği görülmektedir. Bu malzemeler günlük hayatımızda ise gaz ateşleyiciler, mikrofonlar, hoparlörler ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar gibi teknolojik aletlerle karşımıza çıkmaktadır [3-6].



Şekil 1.3. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanına göre sektördeki dağılımı [6].

Çeşitli ileri teknolojilerde ve sayısız uygulama alanında yer alan piezoelektrik malzemelerin birçoğu yüksek piezoelektrik özellikler sergilemesinden dolayı kurşun içerikli malzemelerden üretilmektedir. Kurşunun toksik bir element olması ve etkilerinin doğal yaşama ve insan sağlığına tehlike oluşturacak kadar yüksek değerlerde olması sebebiyle Avrupa birliği komisyonu tarafından kullanımı kısıtlanmıştır [7].

Kurşun içerikli piezoelektrik malzemelerin zararlı etkileri göz önüne alındığında, acilen, yerine muadil olabilecek yeni nesil kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi içinde;

piezoelektrik yük veya gerilme katsayıları (d_{ij}), piezoelektrik gerilim veya gerinim katsayıları (g_{ij}), elektromekanik eşleşme katsayıları (k_{ij}), mekanik kalite faktörü (Q_m), Curie sıcaklığı (T_C) ve depoling sıcaklığı (T_d) gibi özelliklerin araştırılarak hangi uygulama için hangi özelliklerin önemli olduğu ve bunların nasıl geliştirilebileceği tanımlanmalıdır. Örneğin, tepkileyici uygulamaları için kurşunsuz piezoelektrik malzemelerden beklenen özelliklere bakıldığında istenen özellikler, yüksek piezoelektrik katsayısı ($d_{33} = 416$ pC/N), yüksek sıcaklık kararlılığı ($T_C = 253^\circ\text{C}$), yüksek piezoelektrik eşleşme kat sayısı ($K_p = 0.61$) ve düşük histerezisli yüksek gerinimdir (%0.48) [8]. Kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin kompozisyonları değiştirilerek mikroyapıları ve piezoelektrik özellikleri kontrol edilebilmektedir. Bu çalışmada da yaygın olarak kullanılan bir kurşunsuz piezoelektrik malzeme olan sodyum bizmut titanat esaslı bir sistemin kompozisyon tasarımıyla mikroyapı, özellik ve performanslarının geliştirilmesi incelenmiştir.

Hem piezoelektriklik kavramının anlaşılması hem de yapılan çalışmaların kolay izlenebilirliğini sağlamak amacıyla tez aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

Birinci bölümde, piezoelektriklik ve ferroelektriklik ile ilgili temel kavramlarla birlikte relaksör ferroelektrikler ve bu malzemelerin anormal davranışı, morfortropik faz sınırının önemi, kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin önemi, Sodyum Bizmut Titanat (NBT) içerikli piezoelektrik seramiklerin özellikleri ve mikroyapının piezoelektrik özellikler üzerine etkisi ile ilgili kavramlar açıklanmaktadır. Bu bölümde ayrıca, öne çıkan çeşitli kurşunsuz piezoelektrik sistemlerin ayrıntılı bir incelemesi sunulmuştur.

İkinci bölümde; birinci bölümde sunulan piezoelektrik malzemeler ve genel özellikleri özetlendikten sonra, yeni araştırmalara duyulan ihtiyaçlar ve literatürde yer alan eksikleri tamamlamak amacıyla araştırmanın ana hedefleri açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde, tez çalışmaları boyunca toz ve seramik üretim sürecinde kullanılan deneysel yöntemler detaylarıyla birlikte sunulmuştur. Ayrıca bu tez boyunca gerçekleştirilen yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemek için kullanılan cihazlar ve karakterizasyon teknikleri hakkında da ayrıntılı bilgiler bu bölümde yer almaktadır.

Dördüncü bölümde $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-}x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ KBT:BT=2:1 oranı ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarındaki matris tozlarının TG-DTA, XRD, tane boyut, SEM ve TMA cihazlarıyla gerçekleştirilen karakterizasyon sonuçları ve bu sonuçların tartışılması sunulmuştur. Ayrıca bu bölümde çalışma kapsamında üretilen seramiklerin XRD, yoğunluk, P-E histerezis eğrileri, elektrik alan–

gerinim grafikleri, piezoelektrik kat sayısı değerleri, dielektrik sabiti, dielektrik kayıpları ve depolarizasyon sıcaklıklarının sonuçları detaylı bir şekilde sunulmuş ve açıklanmıştır.

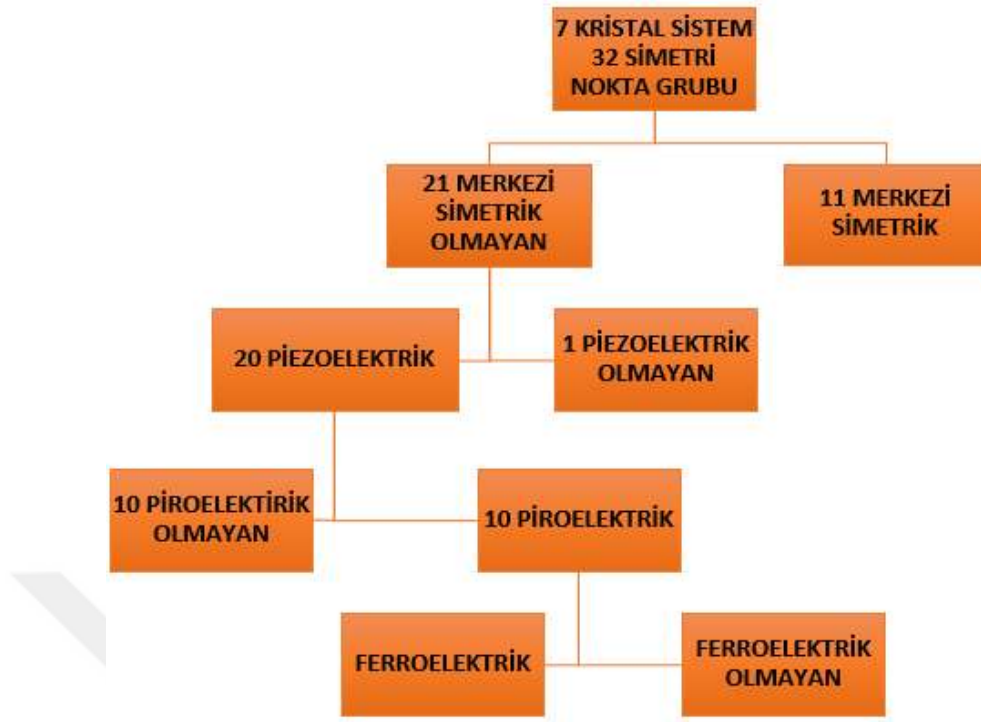
Son olarak beşinci bölümde ise bu çalışmada elde edilen sonuçlarla ilgili bir genel değerlendirme yapılmış ve de bu çalışmada elde edilen bilgiler ışığında kazanılan tecrübeyle gelecek çalışmalar için öneriler sunulmuştur.

1.1. Piezoelektriklik

"Piezo" Yunanca "sıkıştırmak, basınç uygulamak" kelimesinden türetilmiştir. Belirli bir malzeme grubunun sahip olduğu olan piezoelektriklik, Jacques ve Pierre Curie kardeşler tarafından basıncın kuvars, topaz, çinkoblend ve turmalin gibi kristaller üzerinde elektrik yükü oluşturulması üzerine yapılan sistematik çalışmalar sırasında keşfedilmiştir. Piezoelektrik özellik, mekanik bir enerjiyi elektrik enerjisine ya da tam tersi olan elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır [9].

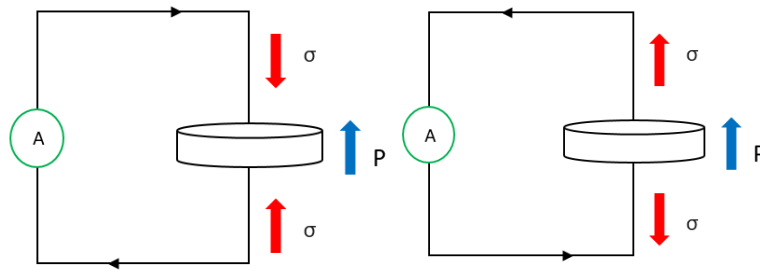
Piezoelektrik kavramının anlaşılması için öncelikle kristal iç yapısının iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Bu özelliği açıklamak için tek kristali örnek olarak seçecek olursak, bu malzeme belirli bir kimyasal bileşime sahiptir ve yapıyı oluşturan pozitif ve negatif yüklü atomlar aralarında bir ilişki olacak şekilde tekrar eden belirli düzende bir araya gelerek kristal kafesini oluşturmaktadır. Bu kristal yapının en küçük yapı taşına birim hücre denir ve bu birim hücrenin sahip olduğu spesifik simetri kristalde piezoelektriklik olup olmadığını belirler.

Bir malzemenin piezoelektriklik gösterebilmesi için kristal yapının, merkezi simetri sergilememesi gereklidir. Bu açıdan değerlendirildiğinde piezoelektriklik davranışı malzemenin kristal yapısı belirlemektedir. Şekil 1.4'te 7 kristal sistemi ve 32 simetri sınıfı gösterilmektedir. Bu 32 sınıftan 11 tanesi simetri merkezine sahip iken 21 tanesi piezoelektriklik için gerekli koşul olan merkezi simetri göstermez. 21 tane simetri merkezine sahip olmayan sınıfın ise 20'si piezoelektriktir. Yani mekanik kuvvet uygulandığında 11 simetri sınıfında elektriksel dipol oluşmazken, geri kalan 21 sınıfın 20'sinde mekanik kuvvet uygulandığında elektriksel dipol oluşarak dielektrik polarizasyon meydana gelmektedir.

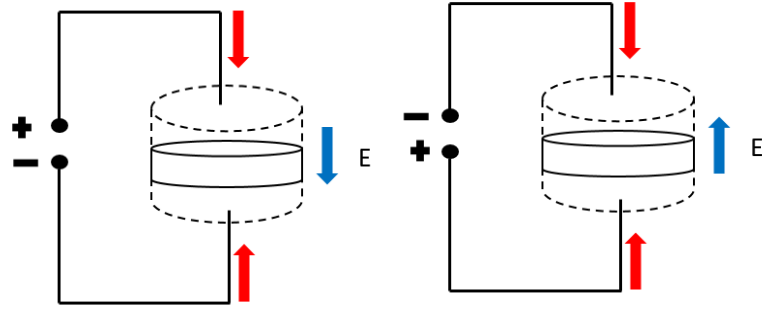


Şekil 1.4. Kristal sınıflarının piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özelliklerine göre gruplandırılması [9]

Doğrudan piezoelektrik etki (Şekil 1.5) ve ters piezoelektrik etki (Şekil 1.6) olarak adlandırılan iki tür piezoelektrik etki vardır. Doğrudan piezoelektrik etkide, uygulanan gerilim altında elektrik yükü oluşurken; ters piezoelektrik etkide ise elektrik alanının uygulanması kristalde mekanik gerinim yaratır.



Şekil 1.5 Direkt piezoelektrik etki



Şekil 1.6 Ters piezoelektrik etki

Direkt ve ters Piezoelektrik etki, denklem (1.1) ve (1.2) eşitlikleriyle ifade edilmektedir. Denklemde; X_m uygulanan gerilim, D_i , i yönü boyunca ortaya çıkan yük yoğunluğu, E_i , i yönü boyunca uygulanan elektrik alan, χ_m , Üretilen gerinim ve d_{mi} , piezoelektrik katsayısıdır. m , Voigt dönüşümünü izleyen gerilme veya şekil değiştirme için indirgenmiş gösterim formunu ifade etmektedir.

Denklemde; $i = 1, 2, 3$ ve $m = 1, 2, \dots, 6$. gerilme ve gerinme simetrik tensörler olduğundan, piezoelektrik katsayılı tensör aynı endekslere göre simetriktir, yani $d_{im} = d_{mi}$. (1.1) ve (1.2) eşitlikleri, genellikle belirtilen yöne bağlı özellikleri tanımlamakta kullanılmaktadır. d_{33} , 3. doğrultuda (piezoelektrik malzemelerin polarize edildiği yöne paralel) gerilim uygulaması altında üretilen, indüklenen polarizasyonu veya elektrik alan ile aynı yönde uygulandığında 3 yönünde indüklenen mekanik gerinmeyi belirtmektedir [10,11].

$$D_i = d_{im}X_m \quad (\text{Direkt piezoelektrik etki}) \quad (1.1)$$

$$\chi_m = d_{mi}E_i \quad (\text{Ters piezoelektrik etki}) \quad (1.2)$$

Piezoelektrik malzemeler için önemli olan bir başka parametre elektromekanik eşleşme faktörüdür, k_{ij} . Bu katsayı piezoelektrik bir malzemenin elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürme veya mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme yeteneğini göstermektedir. k_{ij} gösteriminde ilk i indisi elektrotların uygulama yönünü; ikinci j indisi mekanik kuvvetin uygulanma yönünü belirtmektedir. Düşük frekanslarda, tipik bir piezoelektrik seramik, seramiğin kompozisyonuna bağlı olarak, kendisine verilen enerjinin %30-75'ini (PMN – PT tek kristal malzemeler için %84'e kadar) dönüştürebilir. Yüksek bir elektromekanik eşleşme katsayısı genellikle verimli enerji dönüşümü için istenir, ancak k dielektrik kayıpları veya mekanik kayıpları ya da dönüştürülmemiş

enerjinin geri kazanılmasını hesaba katmaz. Elektromekanik eşleşme faktörü (k) eşitlik (1.3) ve eşitlik (1.4)'daki şekilde formüle edilmektedir.

$$k^2 = \frac{\text{mekanik enerjiye çevrilen elektriksel enerji}}{\text{verilen elektriksel enerji}} \quad (1.3)$$

Ya da;

$$k^2 = \frac{\text{elektriksel enerjiye çevrilen mekanik enerji}}{\text{verilen mekanik enerji}} \quad (1.4)$$

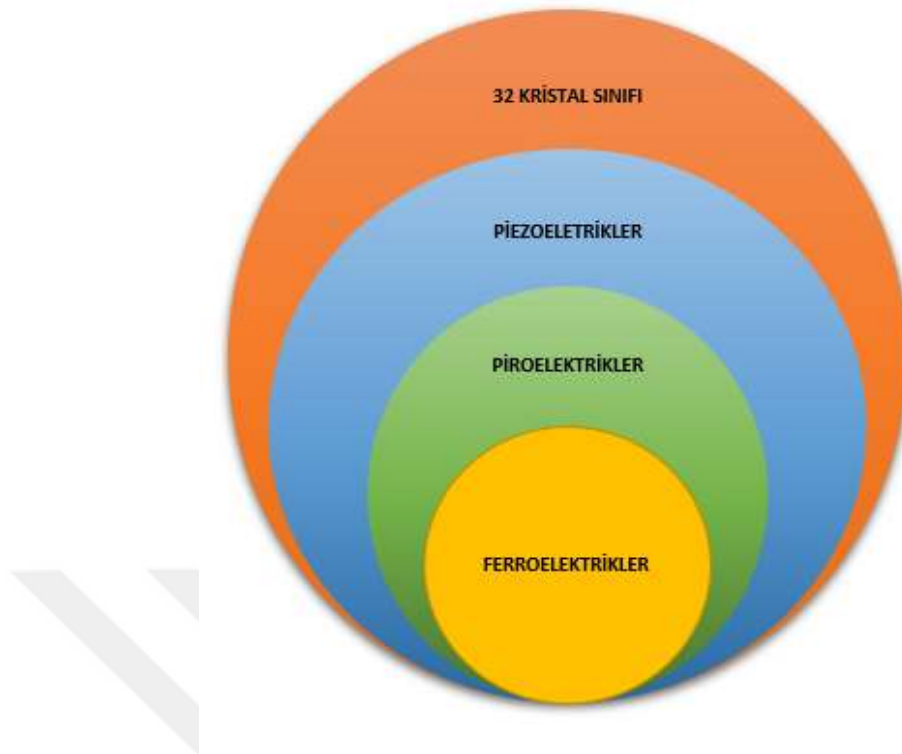
Genel olarak, uygulamalar için yeni malzeme arayışında yüksek piezoelektrik katsayısı, yüksek dielektrik sabiti değerleri, düşük dielektrik kayıp ve yüksek elektromekanik eşleşme faktörü değerleri istenmektedir [12,13].

1.2. Ferroelektriklik

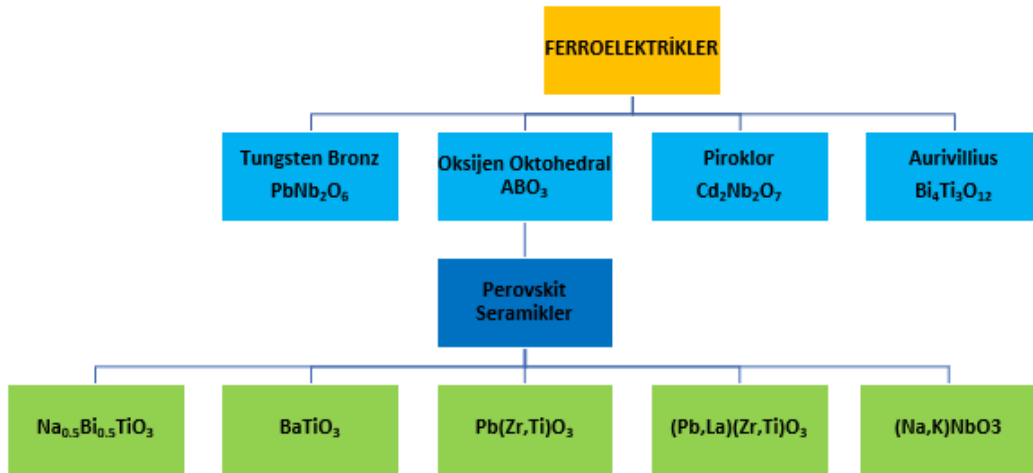
Şekil 1.4'te gösterildiği gibi yirmi piezoelektrik kristal sınıfından, on tanesi piroelektrik malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu özel grup eşsiz polar eksenyle kalıcı kutuplanmaya (P_s) sahiptir ve kalıcı kutuplanma sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık değişimiyle polar kristalin yüzeylerinde yükler oluşturularak kristalin kalıcı olarak kutuplanması sağlanır. Bu kısımda detaylı olarak inceleyeceğimiz ferroelektrikler ise piroelektrik ailesinin bir alt grubudur. Ferroelektrik, piroelektrik ve piezoelektrik arasındaki ilişki Şekil 1.7'de gösterilmektedir. Ferroelektrikler, piroelektrik ve piezoelektrik özellik gösterirken bunun tersi geçerli değildir.

Ferroelektrik malzemeler genel olarak, elektrik alan uygulanarak polarizasyonun tersine çevrilebileceği veya yeniden yönlendirilebileceği bir grup piroelektrik malzemeler olarak tanımlanır. Ferroelektrik malzemeler en iyi dielektrik ve piezoelektrik malzemeler olarak günümüzde birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [14,15].

Şekil 1.8'de, genel ferroelektrik malzeme grubunun alt kategorileri olarak dört tip ferroelektrik yapı verilmektedir ve tipik örnekler, birim hücre yapısına göre sınıflandırılmaktadır: Bunlardan ilki tungsten-bronz grubu, ikincisi oksijen oktahedral (perovskit) grubu, üçüncüsü piroklor grubu ve son olarak dördüncüsü katmanlı yapı grubudur. Bunlardan ikinci grup (ABO_3 perovskit tipi) maliyet olarak uygun olmasıyla diğerlerinden açık ara en önemlisidir. Listelenen bileşimlerin aileleri ($BaTiO_3$, $Pb(ZrTi)O_3$, $(PbLa)(ZrTiO)_3$, $PbTiO_3$, $Pb(MgNb)O_3$ ve $(Na, K)(NbO_3)$ bugün dünyada üretilen ferroelektrik seramiklerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır.



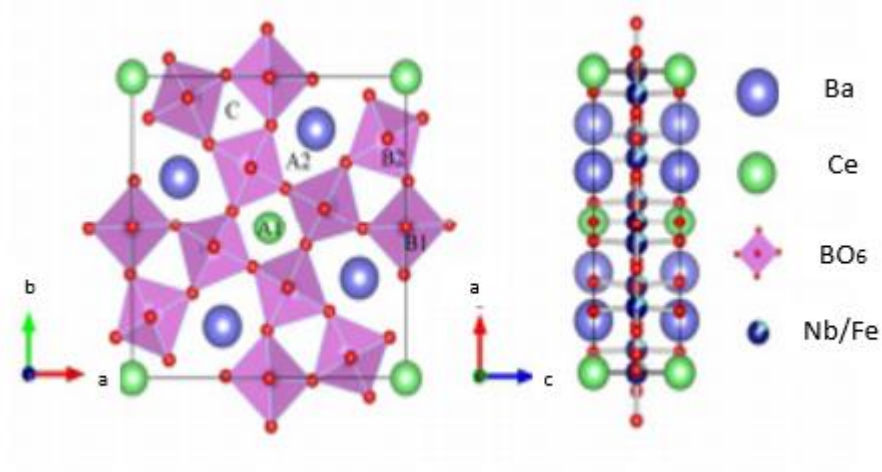
Şekil 1.7. Piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik arasındaki ilişki



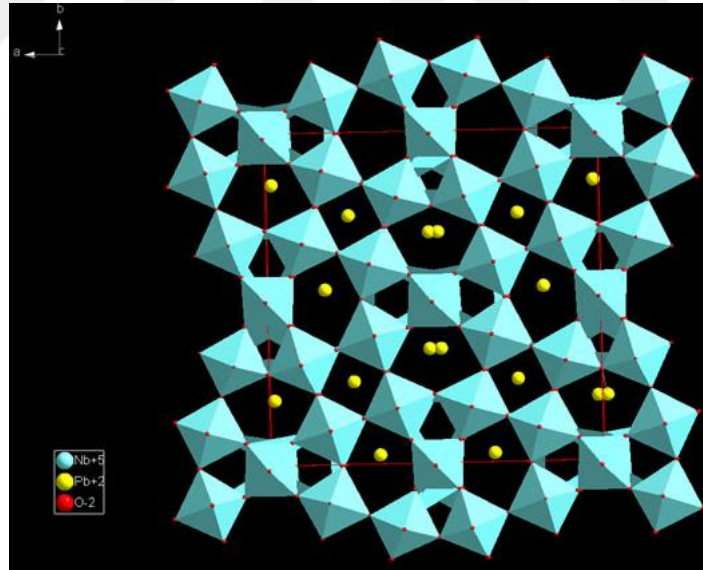
Şekil 1.8. Ferroelektrik malzeme türleri ve örnek yapılar [15].

Tungsten bronz grubu ferroelektrik seramikler, yüksek dielektrik sabiti değerleriyle ferroelektrik ailesinin bir üyesidir ve genel formülü $(A_1)_4(A_2)_2(C)_4(B_1)_2(B_2)_8 O_{30}$ şeklinde gösterilmektedir. Şekil 1.9’da gösterilen kristal, içerisinde farklı boşluklara sahip (A_1 , A_2 ve C) 10 oktahedral paylaşımlı köşeden oluşur ve A-bölgeleri +1 ila +3 değerlikli (Pb^{2+}) iyonlar tarafından, B-bölgeleri ise +4 ila +6 (Nb^{5+}) değerlikli iyonlar tarafından işgal edilmektedir. C-bölgeleri ise genellikle boş olmakla birlikte Li^+ gibi küçük iyonlar

tarafından işgal edilebilmektedir. Kurşun meta-niobat (PbNb_2O_6) yüksek piezoelektrik özellikleri ve yüksek Curie sıcaklık değerlerine sahip olmasıyla üzerine en çok çalışma yapılan tungsten bronz gurubuna ait ferroelektrik malzemedir ve kristal yapısı Şekil 1.10'da gösterilmektedir [16-18].



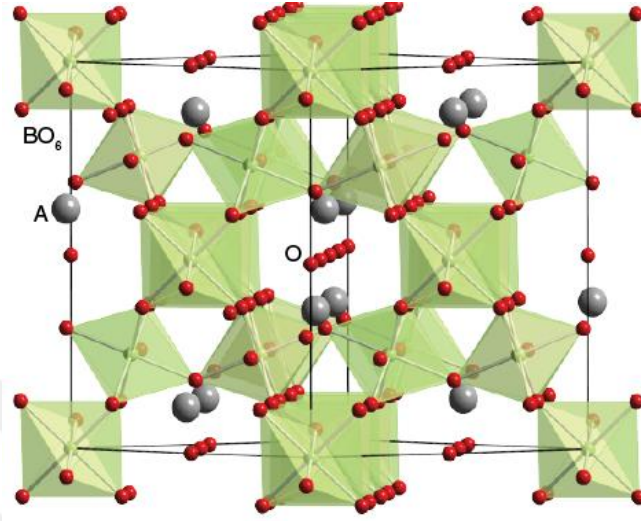
Şekil 1.9. Tetragonal tungsten bronz BCFN'nin kristal yapısı [19].



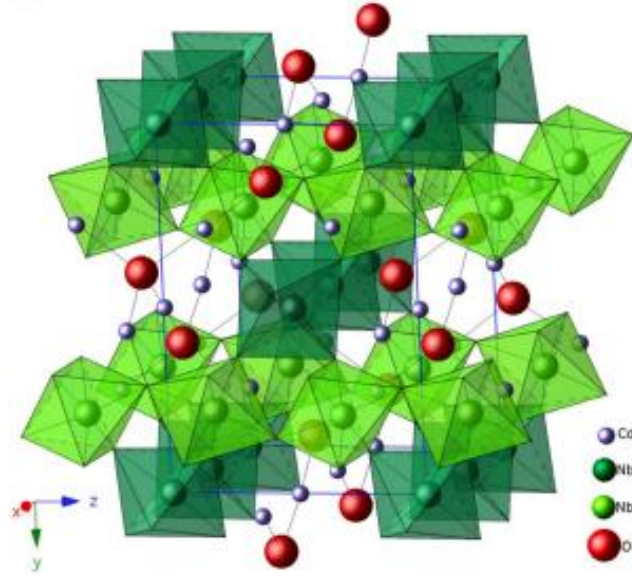
Şekil 1.10. Ortorombik PbNb_2O_6 'nin kristal yapısı [20].

Piroklor ferroelektrik malzemeleri perovskit seramiklerin bir diğer üyesidir ve genel formülleri $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ şeklinde gösterilmektedir. Genel kristal yapı gösterimi şekil 1.11'deki gibidir. Kristal yapıda konumlanan A +3 ve +4 değerlikli metalik katyonlar olabilirken, B +2 ve +5 değerlikli metalik katyonlardan oluşmaktadır. Şekil 1.12'de piroklor grubundan Kadmiyum pironiobatin kristal yapısı verilmiştir. $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 1952'deki ilk keşfinden beri sergilediği yüksek ferroelektriklik özellikleri ile

araştırmacıların dikkatini çekmiştir ve bu seramikler üzerine yapılan araştırmalar manyetik, optik, dielektrik ve süper iletkenliğe kadar değişen yüksek fiziksel özellik değerleri nedeniyle önem kazanmıştır. [21,22]



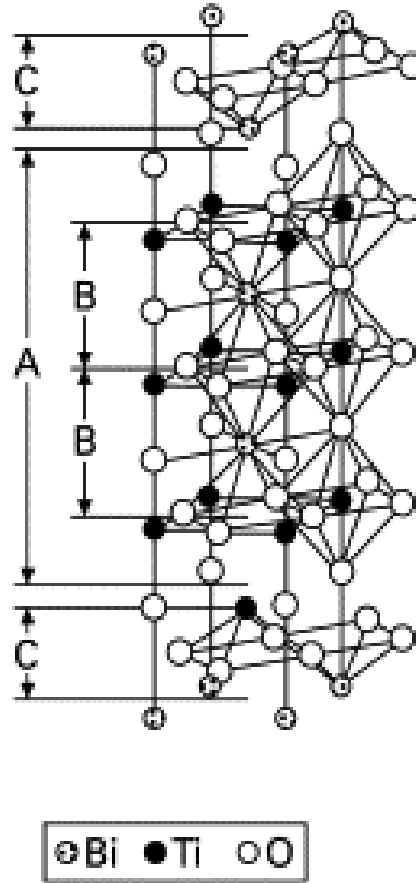
Şekil 1.11. $A_2B_2O_7$ 'nin kristal yapısı [23].



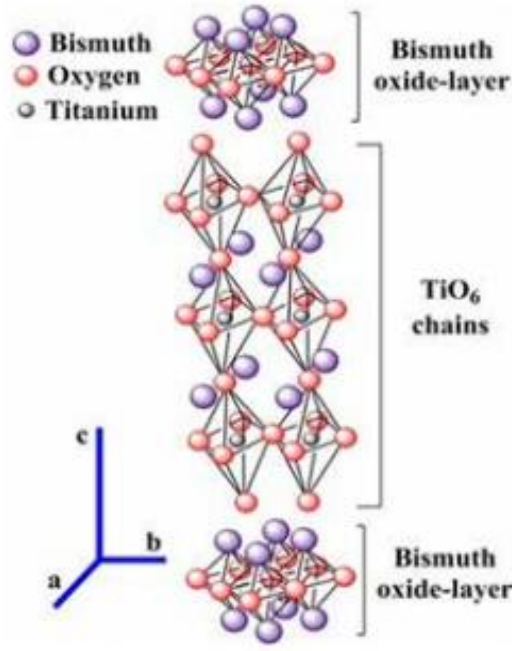
Şekil 1.12. $Cd_2Nb_2O_7$ 'nin kristal yapısı [24].

Bizmut katmanlı yapısı bir ferroelektrik malzemedir ve $(Bi_2O_2)^{2+}[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^2$ genel formülüne sahiptir. Burada A +1, +2 ve +3 değerlikli katyonları, M perovskit bloklarının sayısını ve B +4, +5 ve +6 değerlikli katyonları belirtmektedir. Bizmut katmanlı yapısının genel kristal gösterimi şekil 1.13'teki gibidir. En önemli bizmut katman yapılı ferroelektrik malzemelere örnek Bizmut titanattır ($Bi_4Ti_3O_{12}$).

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 'nin kristal yapısı ise şekil 1.14'teki gibidir ve kristal yapıdaki oktahedral düzenlenmede altı oksijen atomu ile çevrelenmiş titanyum atomları ile tarif edilir (TiO_6). Bu kristal yapıda $[\text{TiO}_6]$ kümeleri bizmut-oksit tabakaları arasında sandviçlerinken, bizmut atomları, Şekil 1.14'de gösterildiği gibi $[\text{TiO}_6]$ oktahedral kümeleri çevreleyen perovskit kristalin köşelerinde konumlanır [25,26].

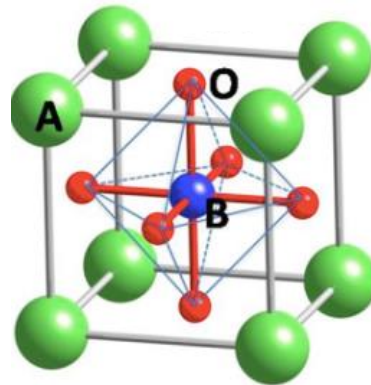


Şekil 1.13. Bizmut katmanlı kristal yapısının şematik gösterimi [27].



Şekil 1.14. $Bi_4Ti_3O_{12}$ 'nin kristal yapısının şematik gösterimi [25].

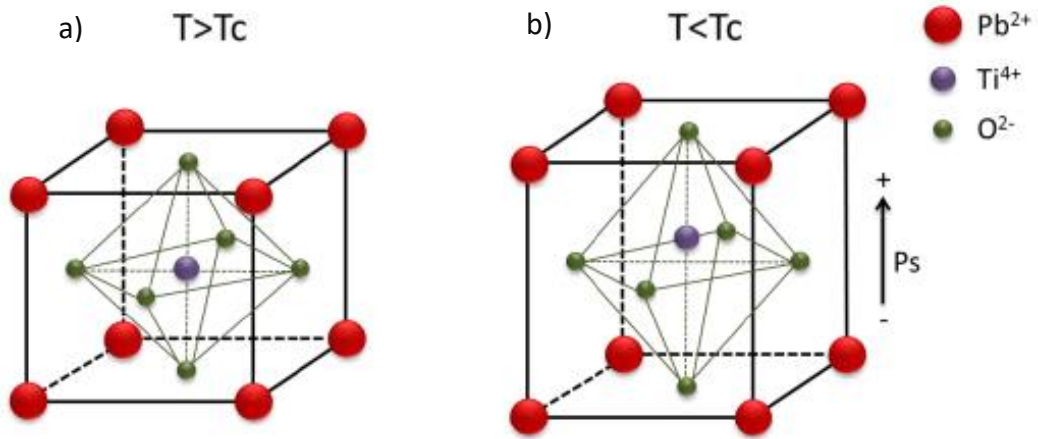
Perovskit oksitler üstün özellikli ve düşük maliyetli olması sebebiyle en çok çalışılan ferroelektrik malzeme grubudur. Genel kimyasal formülü ABO_3 olan perovskit bileşiklerinde, A katyonları +1 ila +3 arasında (örneğin K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , vb.), B katyonları ise +3 ila +6 arasında (örneğin, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} , vb.) değerliğine sahiptir. Perovskit yapısı (Şekil 1.15), ortada B katyonun konumlanması ile oluşan köşe paylaşımlı oksijen oktahedraldir ve A katyonları, oksijen oktahedral tarafından oluşturulan ara yer bölgelerinde bulunmaktadır. PZT ($Pb(Zr,Ti)O_3$) önemli ABO_3 perovskit yapısına sahip ferroelektrik bir malzemedir. PZT birim hücresinde, Zr^{4+} ve Ti^{4+} iyonları oktahedralin merkezine (B bölgesi), Pb^{2+} iyonları kristal kafesin köşelerinde (A bölgesi) ve oksijen iyonları kristal yüzeylerinin merkezine (O bölgesi) konumlanmaktadır [28,29].



Şekil 1.15. Perovskit kristal yapısının genel şematik gösterimi.

PZT birim hücresine bir elektrik alanı uygulandığında, Ti^{4+} veya Zr^{4+} iyonu, uygulanan alanın yönü boyunca yeni bir konuma taşınmaktadır. Birim hücre, rastgele yönlendirildiğinden ve iyonlar sadece belirli kristalografik yön boyunca hareket etmek zorunda kaldığından, çoğu zaman iyonların gerinimi sadece elektrik alanla aynı yönde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, iyonik hareket meydana geldiğinde, birim hücrenin ve bir bütün olarak seramiğin boyutlarında makroskopik bir değişim meydana gelmektedir. Boyutsal değişim, elektrik alan yönünde yüzde uzamanın onda biri kadar ve diğer iki dikey yönde bu miktarın yaklaşık yarısı kadar büyük olabilmektedir. Rastgele yönelmiş domain polarizasyon vektörü ise malzemenin Curie sıcaklığı üzerine ısıtılması ile yeniden düzenlenebilmektedir. Bu işlem termal kutuplama olarak adlandırılmaktadır [29].

Şekil 1.16'da kurşun titanat ($PbTiO_3$) yapısında merkezi Ti^{4+} iyonu Zr^{4+} iyonunun yer değiştirmesinin neden olduğu polarizasyonun tersinirliğini gösterilmektedir. Yer değiştirmenin burada, tetragonal bir yapıda c eksenı boyunca meydana geldiği gösterilmiştir, ancak rombohedral yapıda da a veya b eksenleri boyunca da yer değiştirme meydana gelebilmektedir. Polarizasyonun yukarı veya aşağı hareket etmesi 180° polarizasyon tersinirliğini temsil etmekte ve olası altı kalıcı polarizasyon pozisyonundan yalnızca ikisi gösterilmektedir.



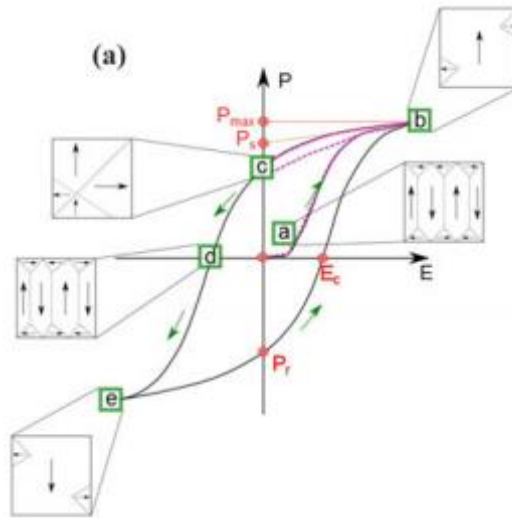
Şekil 1.16 $PbTiO_3$ Perovskit yapısı (a) Kübik paraelektrik faz ($a = b = c$); (b) Tetragonal ferroelektrik faz ($a = b \neq c$) [29].

Bir ferroelektrik kristal, elektrik dipollerinin düzgün bir şekilde yönlenmesini sağlayan domainlere sahiptir ve bu alanlardaki kalıcı kutuplanmalar birbirlerinden farklı olabilmektedir. Bu alanlarda aynı polarizasyona sahip dipollerin yer aldığı bölge ferroelektrik domainler, iki alandaki ara yüz ise domain duvarı olarak adlandırılır [30].

Ferroelektrik malzemeler, Curie sıcaklığının (T_C) altında kalıcı polarizasyon sergileyen bir malzeme sınıfıdır ve polarizasyon yönü, uygulanan elektrik alan tarafından değiştirilebilmektedir. T_C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, kristaller polar değildir bu sebeple artık ferroelektrik özellik gösterememektedir, yani normal dielektrik malzeme gibi davranmaktadır. Bir ferroelektrik malzemenin en belirgin özelliği, elektriksel alan (E) üzerindeki polarizasyona (P) bağlı olarak bir histerezis döngüsü ile sonuçlanan kalıcı polarizasyonun tersinirliğidir [31].

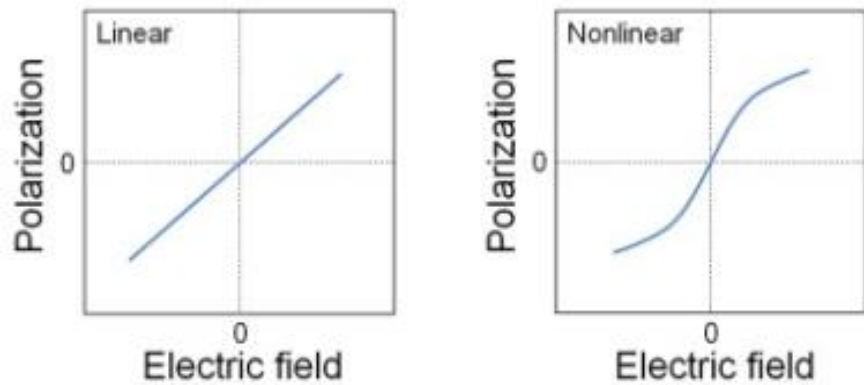
Şekil 1.17’de ferroelektrik malzemelere ait tipik bir P-E histerezis döngüsü gösterilmektedir. Düşük bir elektrik alanın ferroelektrik malzemeye ilk kez uygulanması, elektrik alanın herhangi bir dipol değişimini indükleyecek kadar büyük olmaması sebebiyle malzeme normal bir dielektrik malzeme gibi davranır.

Belirli bir elektrik alana kadar ferroelektrik malzeme, elektrik alan ile polarizasyon arasında doğrusallık sergilemektedir. Kısmen yüksek elektrik alandaki polarizasyon, alanla doğrusal olmayan bir ilişki göstermektedir. Polarizasyon, doygunluk polarizasyonu (P_s) adı verilen daha yüksek bir elektrik alan altında doymun hale gelir. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında, bazı dipoller orijinal yönüne geri dönmediğinden malzeme hala bir miktar polarizasyona sahiptir, bu polarizasyona kalıcı polarizasyon (P_r) veya remnant polarizasyonu denir. Malzemede kalıcı kutuplanmayı gidermek için zorlayıcı alan (E_c) olarak bilinen zıt yönlü bir elektrik alan uygulanması gerekmektedir. Bu şekilde kalıcı bir elektrik alanla daha fazla dipol ters yönde yönlendirilmiş olacaktır. Böylece bir kez daha elektrik alanı tersine çevirerek bir döngü yani histerezis eğrisi elde edilmektedir [31].

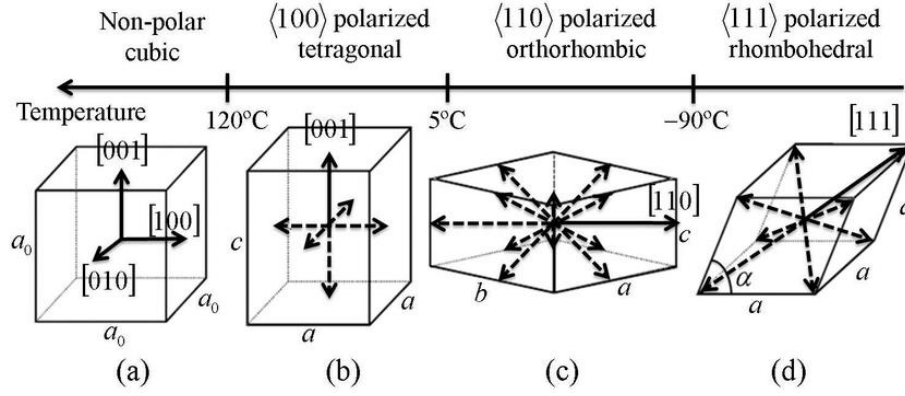


Şekil 1.17 Ferroelektrik malzemelerde tipik P-E histerezis eğrisi [31].

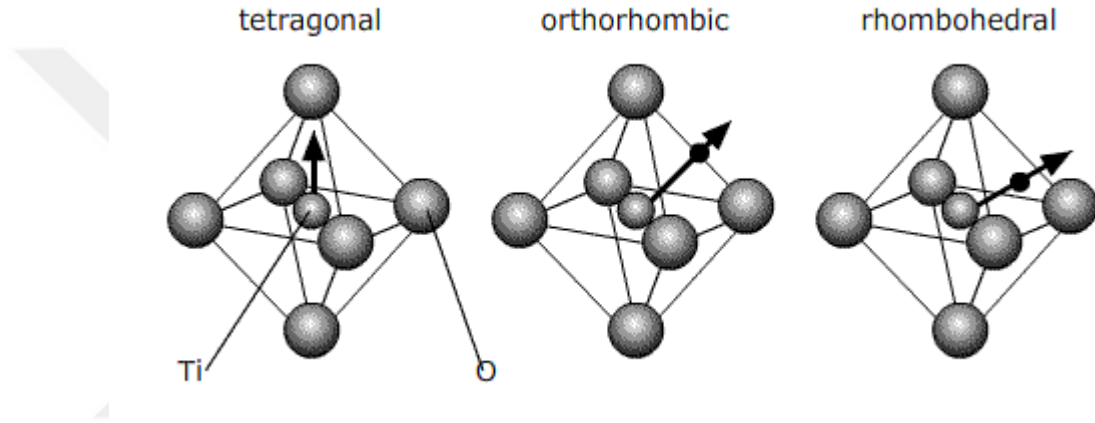
Yukarıda da ifade edildiği gibi malzemede kendiliğinden kutuplanmanın ortadan kalktığı sıcaklığa Curie sıcaklığı (T_C) denir ve bu sıcaklık üzerinde kristal merkezi simetri gösterdiğinden piezoelektrik özellik gözlenmez. Baryum titanat için Curie sıcaklığı 120°C 'dir ve bu sıcaklık üzerinde paraelektrik kübik yapıya geçmektedir. Bu sıcaklık üzerinde yapının, merkezi simetrik olduğu ve kalıcı dipol içermediği anlamına gelir. Dipol olmadan malzeme basit bir dielektrik gibi davranır ve lineer bir polarizasyon sergiler (Şekil 1.18). Şekil 1.19'da baryum titanat kristal yapısının diğer sıcaklıklarda faz geçişi incelenecek olursa; 120°C 'nin üstünde kübik yapıya sahiptir. 120°C 'den soğutmaya başladığında, baryum titanatın kübik fazının, c kafes parametresinin uzamasıyla (a ve b gerçekleşen gelen bir azalma ile) tetragonal faza dönüşmesine neden olur. 120°C 'nin altında, tetragonal faza dönüşmesiyle Ti atomlarının O_6 oktahedra içindeki hareketi sayesinde dipol momentinden değişiklikler olur ve malzeme ferroelektrik özellik sergilemeye başlar. Daha fazla soğutmaya devam edildiğinde iki faz geçişi daha gözlenmektedir. Tetragonal yapı $\sim 5^\circ\text{C}$ 'nin altına soğutulduktan sonra ulaşılan faz ortorombiktir. -90°C 'ye kadar ortorombik faz gözlenirken daha fazla soğutulmaya devam edildiğinde rombohedral faz gözlenir. Tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazları, O_6 oktahedradaki Ti atomunun önemli ölçüde hareketine dayanan kendiliğinden bir polarizasyona sahiptir (Şekil 1.20). Polarizasyon Curie sıcaklığı gibi kritik sıcaklıklarda aniden sıfır değerine ulaştığında, sistemin birinci dereceden faz geçişine sahip olduğu söylenir. Öte yandan, spontan polarizasyonun (P_s) değeri sıcaklıktaki artışla sürekli azalırsa, sistem ikinci dereceden faz geçişi ile karakterize edilmektedir [32,33].



Şekil 1.18. Elektrik alan – Polarizasyon grafiği a) doğrusal b) ferroelektrik davranış [34].

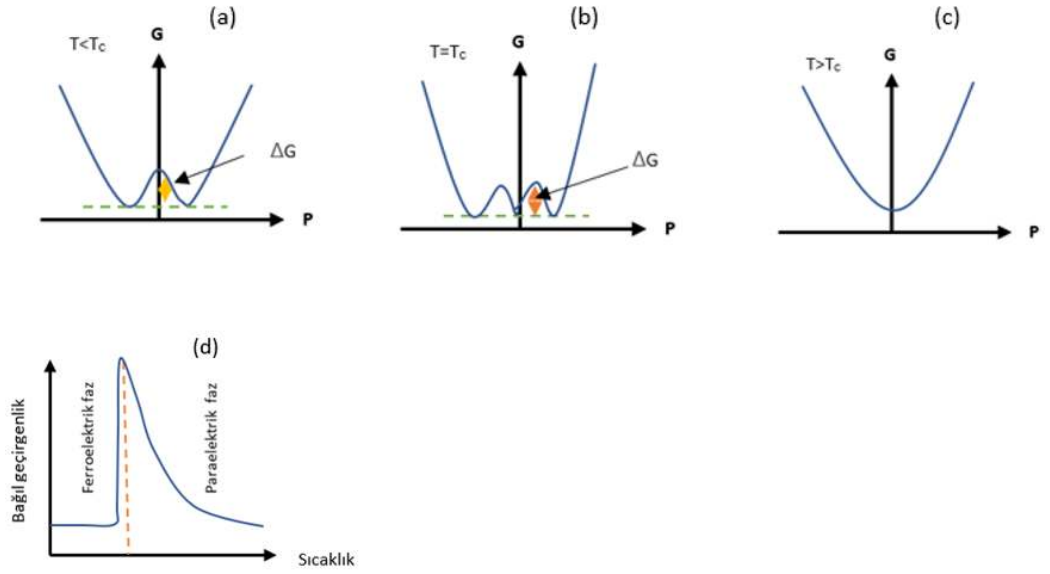


Şekil 1.19. $BaTiO_3$ faz dönüşümleri. (a) kübik kristal sistemi; (b) tetragonal kristal sistem; (c) ortorombik kristal sistem; (d) tetragonal kristal sistem. [33].



Şekil 1.20. Tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazlarında, titanyum atomunun hareketinin şematik gösterimi [35].

Şekil 1.21'de gösterildiği gibi, T_C yakınında çok yüksek bir dielektrik geçirgenlik (ϵ) bulunmaktadır ve böyle bir dielektrik anomali serbest enerji diyagramı ile açıklanabilmektedir. Bir ferroelektrik malzeme, Curie noktasının yakınında olduğunda, üç eşdeğer polarizasyon durumunu ayıran potansiyel enerji bariyeri o kadar düşüktür ki, sadece hafif bir dış etki dipollerden kaynaklı kuvvetli bir tepkiye neden olabilmektedir. Dielektrik geçirgenliğin çok yüksek değerde olması bu duruma örnek verilebilir. Farklı mekanizmaların, farklı faz bölgelerinde veya sıcaklıklarda dielektrik geçirgenliğe katkıda bulunabileceği de beklenen bir durumdur. Ayrıca elastik, optik ve termal özellikler de faz geçiş sıcaklığı etrafında anormallikler sergilerler [36-38].



Şekil 1.21. (a) - (c) Çeşitli sıcaklıklarda, birinci dereceden faz geçişleri durumunda, Serbest enerji (G), polarizasyon (P) şeması, (d) Normal bir ferroelektrik için, sıcaklık ve bağıl geçirgenliğin şematik gösterimi.

Perovskitlerde kristal yapıda bazı katkılar sonucunda bozulmalar meydana gelebilmektedir ve bozulmalar A ve/veya B katyonlarının yapının geri kalanı tarafından oluşturulan alanlara tam olarak uymamasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, perovskit yapısının kararlılığını tanımlamak için, A ve B katyonlarının büyüklükleri olarak tanımlanan Goldschmit tolerans faktörü (t) kullanılarak ölçülür.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.7)$$

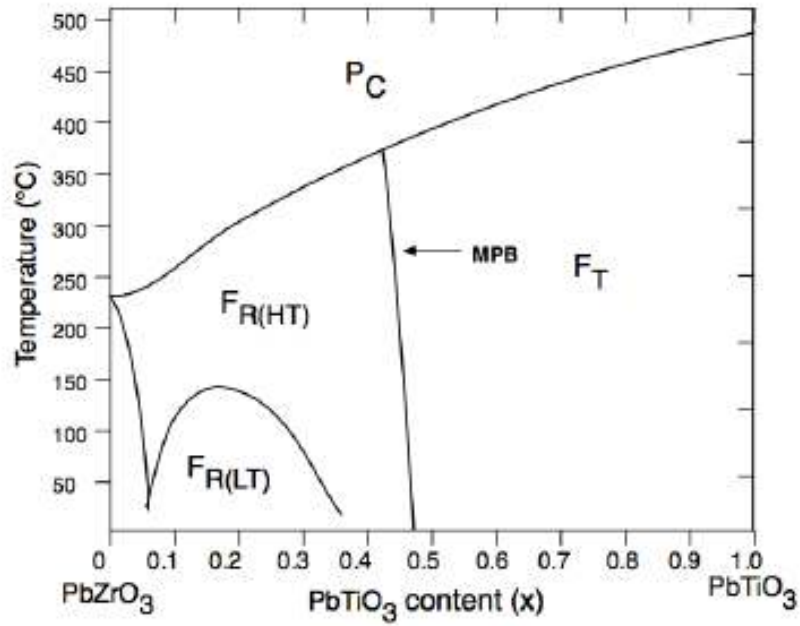
Buradaki r_A , r_B ve r_O , sırasıyla A, B ve oksijen iyonlarının iyonik yarıçaplarıdır. İyonik yarıçapların yanı sıra, perovskit yapısının kararlılığı göz önüne alındığında, bağ karakteri ve polarize edilebilirlik gibi diğer faktörler de dikkate alınmalıdır [39].

1.3. Morfotropik Faz Sınırı

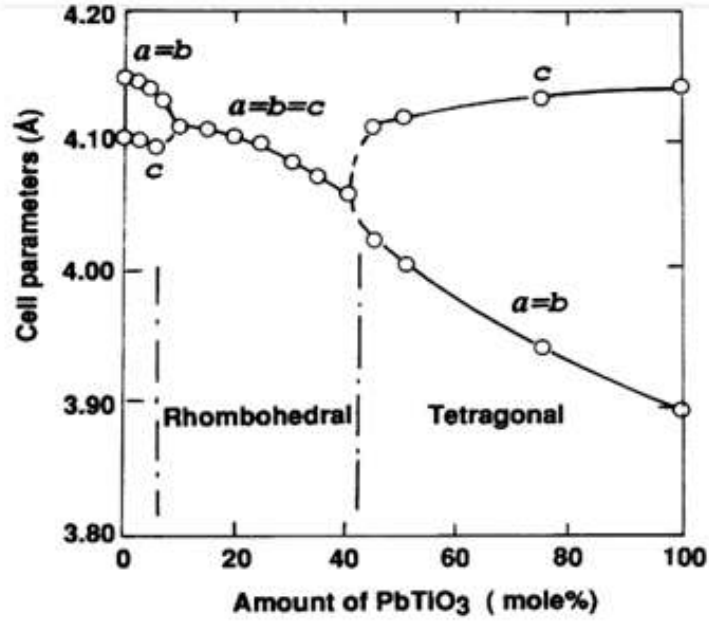
Morfotropik faz sınırı (MPB), iki veya daha fazla fazın bir arada bulunduğu faz diyagramının kendine özgü bölgesi olarak tanımlanmaktadır. MPB'ye sahip olan piezoelektrik malzemelerin katı çözeltisi, bu faz sınırında artırılmış piezoelektrik ve dielektrik tepkiler göstermektedir. Ayrıca bu bölgede hem kısmi geçirgenlik hem de elektromekanik eşleşme katsayısında maksimum değerlere ulaşılmaktadır [40].

MPB'deki piezoelektrik özelliklerin artması, tetragonal ve rombohedral fazların kendiliğinden oluşan polarizasyonun artmasıyla ilişkilidir ve bu durum uygulanan bir elektrik alan altında alan yönelimini kolaylaştırmaktadır [41].

Örneğin; PZT katı çözeltisinin faz diyagramı, Şekil 1.22'de gösterilmektedir. Burada T_c çizgisi, kübik paraelektrik faz ve ferroelektrik faz arasındaki sınırı göstermektedir. Bir morfotropik faz sınırı, ferroelektrik faz bölgelerini iki bölgeye ayırır: Ti bakımından zengin taraftaki bir tetragonal faz bölgesi ve Zr bakımından zengin bir ortorombik bölge. Oda sıcaklığında bu sınır, $Zr/Ti = 52/48$ noktasındadır. PZT'nin kafes parametreleri de MPB'ye karşılık gelen bileşimin yakınında aniden değişmektedir (Şekil 1.23). Zr/Ti'nin 100/0'dan 94/6'ya kadar olduğu bölgede katı çözelti gözlemlenebilir bir piezoelektrik etkisi göstermeyen bir antiferroelektrik ortorombik fazda bulunmaktadır [42].

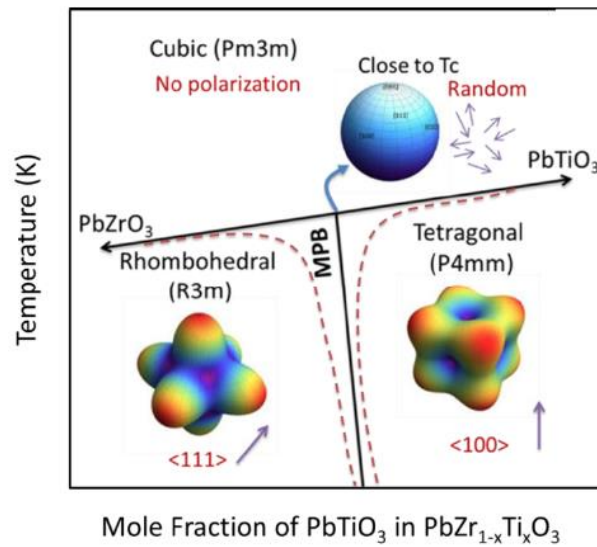


Şekil 1.22. $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ katı çözeltisinin faz diyagramı [42].



Şekil 1.23. Oda sıcaklığında PbTiO_3 - PbZrO_3 katı çözeltisinin latis parametreleri [43].

1992'de Cao ve Cross, her iki fazın bir arada bulunduğu bölgedeki molar değişimi tanımlamak için istatistiksel bir dağılım modeli geliştirmiştir. Bu model, sistemin aynı kompozisyon içerisinde farklı fazlara sahip olabileceğini düşünerek ortaya çıkmıştır. Bu hipotez, iki farklı fazın, paraelektrikten ferroelektrik faza soğutma sırasında termal dalgalanmalar nedeniyle meydana geldiğini göstermektedir. Bu model için faz diyagramının gösterimi Şekil 1.24'teki gibidir. [44-46].



Şekil 1.24. Termal dalgalanma modelinin faz diyagramının gösterimi [32].

Saf PZT, MPB yakınındaki kompozisyonlarda iyi derecede elektromekanik özelliklere sahiptir, ancak bu özelliklerine rağmen ticari cihazlarda nadiren kullanılmaktadır. Her zaman ya oksijen (anyon) boşluğu oluşturan ve domain duvarı hareketini engelleyen akseptör katkı iyonları (K^+ , Na^+ ve Fe^{3+} ... vb.) veya metal (katyon) boşluğu oluşturan ve malzemede domain duvarı hareketini kolaylaştıran donör katkı iyonları (La^{3+} , W^{6+} ve Nb^{5+} ... vb.) kullanılır [47,48].

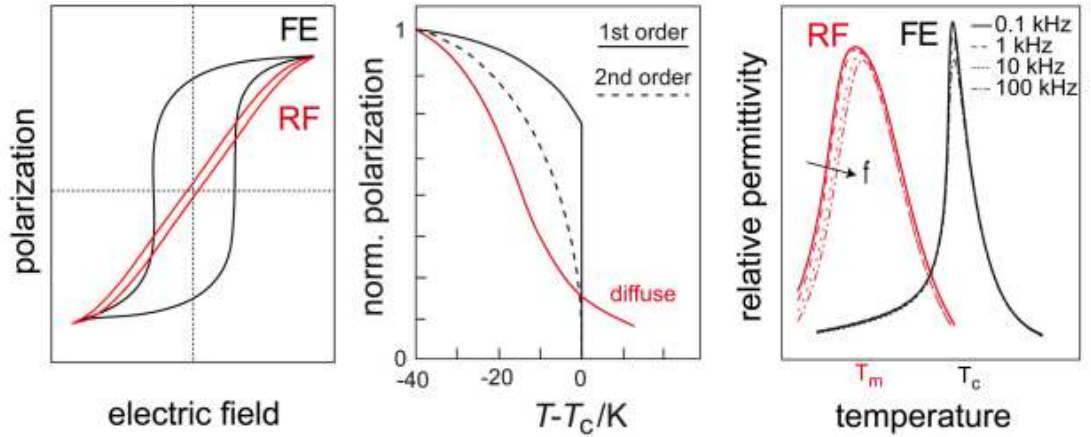
Farklı tipte katkı maddeleri kullanılmasıyla PZT bazlı malzemelerin domain hareketliliği ve diğer özellikleri kontrol edilebilmektedir. Genel olarak, akseptör katkılama ile sert PZT, donör katkılama ile de yumuşak PZT elde edilir. Sert PZT malzemeleri yüksek elektriksel ve mekanik gerilimlere maruz dayanıklı malzeme gerekli olduğunda kullanılırken, yumuşak PZT tipik olarak yüksek eşleşme ve yüksek yük hassasiyeti önemli olduğunda kullanılır. Tablo 1.1’de yumuşak ve sert PZT’lerin özelliklerinin karşılaştırılması gösterilmektedir [49].

Tablo 1.1. Yumuşak ve sert PZT özelliklerinin karşılaştırılması [49].

KARAKTERİSTİK	YUMUŞAK PZT	SERT PZT
Piezoelektrik Kat Sayısı (pC/N)	Büyük (~450-640)	Küçük (~225-330)
Dielektrik Sabiti	Büyük (~1800-3400)	Küçük (~1000-1300)
Dielektrik Kayıplar	Yüksek (~1.3-1.5%)	Düşük (~0.2-0.5%)
Elektromekanik Eşleşme Faktörleri	Büyük (~0.62-0.68%)	Küçük (~0.57-0.62%)
Elektrik direnci (Ω -m)	Yüksek ($>10^{10}$)	Düşük ($>10^8$)
Mekanik Kalite Faktörleri (Q)	Düşük (~65-100)	Yüksek (~800-1200)
Zorlayıcı Alan (kV/cm)	Düşük (~5-11)	Yüksek (~14-18)
Polarizasyon/Depolarizasyon	Kolay	Zor

1.4. Relaksör Ferroelektrikler

Relaksör olgusu ilk kez Smolenskii ve arkadaşları tarafından 1950 ve 1960'lı yıllarda duyurulmuştur [50]. Adından da anlaşılacağı gibi, relaksör ferroelektriklik (RF) geleneksel ferroelektriklik (FE) ile yakından ilişkilidir. Relaksör ferroelektrikler, güçlü bir piezoelektrik eşleşme ve geniş alan kaynaklı gerilme sergileyebilen, genellikle bir ABO_3 perovskit yapısında bulunan dielektriklerdir ve yüksek dielektrik sabitlerine sahip olduklarından, yüksek verimli enerji depolama ve enerji dönüşümünde uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. Mikroyapıları ise fonksiyonel özellikler için belirleyici olan polar bölgelere sahiptir. Bu benzerliklere rağmen, her iki malzeme grubu da özetlendiği gibi çeşitli yönlerden birbirlerinden farklıdır. Ferroelektrik malzemeler genellikle yüksek dielektrik geçirgenlik değerleri ile karakterize edilir. Relaksör ferroelektrikler ferroelektrik malzemelerin özel bir kategorisidir ve karmaşık fiziksel özellikler sergilerler. Bu özellikler, kimyasal veya yapısal bir bozukluğun sonucunda meydana gelmektedir. Şekil 1.25'te ferroelektrik ve relaksör ferroelektriklerin elektrik alan kaynaklı polarizasyon, sıcaklığa bağlı polarizasyon ve bağıl geçirgenlik açısından karşılaştırılması verilmiştir [51].



Şekil 1.25. Ferroelektrik ve relaksör ferroelektriklerin elektrik alan kaynaklı polarizasyon (sol), sıcaklığa bağlı polarizasyon (orta) ve bağıl geçirgenlik (sağ) açısından karşılaştırılması [51].

Relaksör ferroelektrik malzemelerin dikkat çekici özellikleri şu şekilde özetlenebilir:

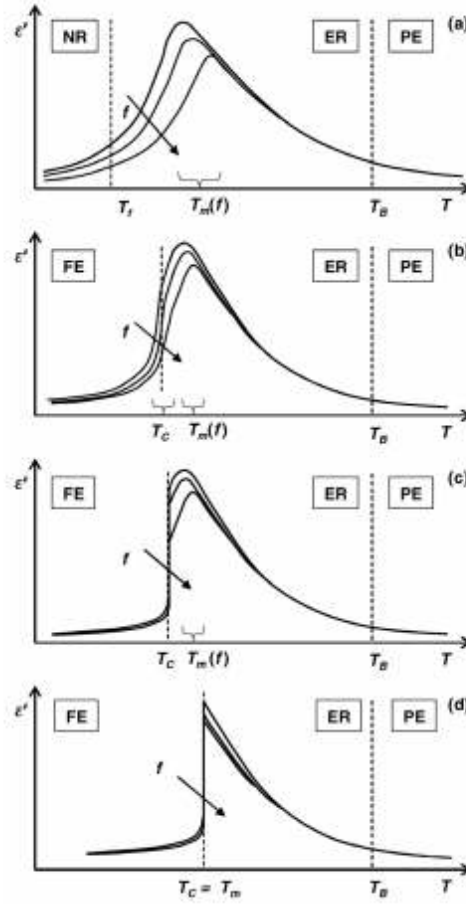
- i- Sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlik, geniş maksimum bir pik sergiler.
- ii- Maksimum dielektrik geçirgenlik sıcaklığı frekansa bağlıdır.

iii- Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak makroskopik simetri bozulması gözlenmez. Böylece, ölçüm frekansına bağlı olan maksimum dielektrik geçirgenliğin sıcaklığı FE-PE (ferroelektrik-paraelektrik) faz geçişiyle ilişkilendirilmez [52].

Relaksör olgusunun açıklanması için birçok özgün model önerilmiştir, Bunlar; dağınık faz geçiş modeli [50], süperparaelektrik model [53], dipolar cam modeli [54], rastgele alan modeli [55], bi-relaksör modeli [56] ve küresel-rastgele bağ ve rastgele-alan modelidir [57].

Perovskit relaksörler yüksek sıcaklıklarda, perovskit ferroelektrikler gibi paraelektrik kübik fazda bulunmaktadır. Fakat relaksörler, Burns sıcaklığı (T_B), Curie Weiss yasasından sapmanın meydana geldiği sıcaklıktan, daha önce paraelektrik durumda olan bir ferroelektrik malzemenin rastgele polarize nanobölgeler oluşturmaya başladığı sıcaklık altına soğutulduğunda, normalde polar nano bölgeler (PNR) adı verilen nanometre ölçeğinde rastgele yönlendirilmiş dipollerin varlığı ile ergodik bir gevşeme durumuna dönüşürler. Bu polar nano bölgeler, kristal yapıdaki bölgesel sapmalardan veya A ve B bölgesi katyonlarındaki kimyasal heterojenliklerden kaynaklanan, termal olarak aktive edilmiş dipolar varlıklardan oluşan 10 nm mertebesinde kümeler olarak kabul edilir. Burns sıcaklığı olarak adlandırılan belirli bir sıcaklıkta, bazı çekirdekler stabil hale gelirken, kritik boyutun üzerinde bir boyuta sahip dinamik varlıklar oluşturmaya başlarlar, yani büyürler [58,59].

Şekil 1.26'da ergodik olmayan, ergodik ve paraelektrik faz geçişiyle, ferroelektrik, ergodik ve paraelektrik faz geçişlerinin, geçirgenliğin sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Şekilde 1.26'da vurgulanması gereken üç farklı relaksör olgusu vardır. Bir, relaksörler, dielektrik geçirgenliklerinde sıcaklıklara karşı geniş bir maksimum değer ile geçirgenliğin tepe sıcaklığının frekansa bağlılığı (T_m) ile karakterize edilir. Güçlü frekans dağılımı genellikle, dielektrik pikin düşük sıcaklık eğiminde gözlenir ve T_m , artan frekansla daha yüksek sıcaklıklara kayar. İkincisi, soğuduktan sonra, relaksörler polar olmayan bir paraelektrik fazdan, T_m 'nin çok üstünde olan Burns sıcaklığındaki (T_B) bir ergodik gevşeme durumuna dönüşür. Son olarak üçüncüsü, bazı relaksörlerde, düşük sıcaklıklara kadar makroskopik kristal simetrisinde hiçbir bozulma gözlenemez. Bu nedenle, ferroelektrik bir duruma hiçbir makroskopik faz geçişi, gerçekten “yayıma” olmasa bile T_m veya T_B etrafında gerçekleşmez [60].



Şekil 1.26. Geçirginliğin sıcaklığa bağlılığı olarak a) ER'den ergodik olmayan bir relaksör (NR) durumuna soğuma ile kanonik relaksör davranışı b) $T_c < T_m$ 'de dağınık ER-FE faz geçişli kristal c) $T_c < T_m$ 'de keskin bir ER-FE faz geçişine sahip kristal ve d) $T_c = T_m$ 'de keskin bir ER-FE faz geçişine sahip kristal [51].

Ferroelektrik malzemelerdeki dielektrik relaksör olgusu, bir dış dipol grubunun, harici bir uygulamalı alana gönderildiğinde, tepki vermedeki gecikmeyi yansıtır. Ergodik davranış ise, harici bir uyarmadan sonra, örneğin bir elektrik alanının uygulanmasıyla, sistemin yanıtını belirtir. PNR'lar serbestçe dönebildiğinden, sistem daha sonra aynı en düşük serbest enerji durumuna geri döner. [59,60].

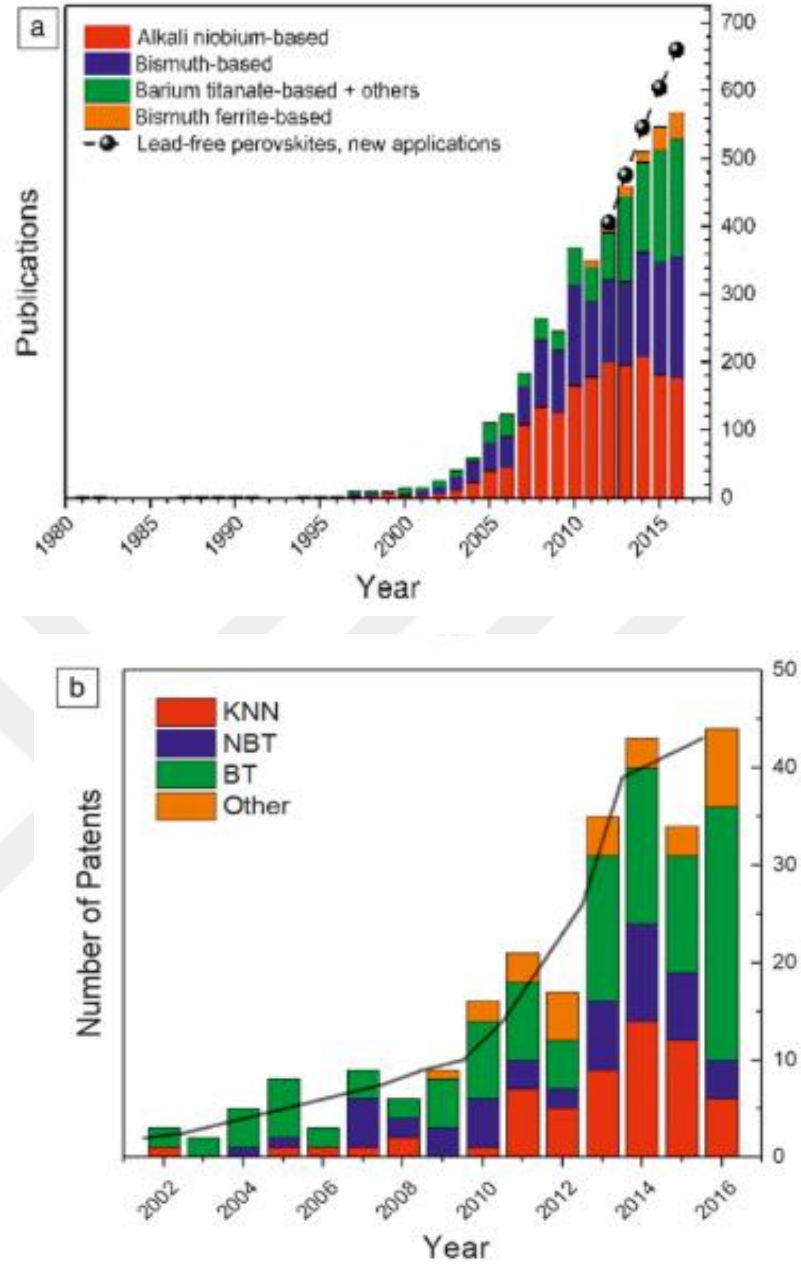
Relaksör ailesinin tipik örnekleri, $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) ve $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 - BaTiO_3 (PZN-PT-BT) gibi bir kompozit perovskit yapısına sahip, kurşun bazlı relaksör ferroelektriklerdir. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ve $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2/3x})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PLZT), A-bölgesi katyonlarına sahip relaksörlere, $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ve $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) B-bölgesi katyonlarına sahip relaksörlere tipik örnekleridir [60-63].

1.5. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler

Yukarıdaki açıklamalardan da görüldüğü şekliyle perovskit yapıya sahip ferroelektrikler, sensörler, tepkileyiciler ve dönüştürücüler gibi birçok alanda piezoelektrik seramik üretmek için kullanılan önemli malzemelerdir [64,65]. Bu uygulamalar için en yaygın kullanılan piezoelektrik seramikler, iyi derecede piezoelektrik özelliklerinden ve birçok katkı malzemesi ile yapı ve özelliklerinin modifiye edilerek değiştirilebilir olmasından dolayı PZT olarak da bilinen kurşun zirkonya titanat ($x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$) katı çözeltileridir [66,67].

Piezoelektrik seramikler ve perovskit ferroelektrikler arasında kurşun içeren bileşikler, Pb^{2+} iyonunun kendine özgü kristal kimyasından kaynaklanan mükemmel piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinden dolayı ticari piezoelektrik pazarının çoğunluğunu işgal etmektedir [68]. Ancak, kurşunun toksisitesi hem çevresel hem de canlılar için kaygıları beraberinde getirmektedir. Kurşun, akciğerden, deriden veya sindirim sisteminden emildiğinden, insan vücudunda kemik ve iç organlar gibi yumuşak dokularda depolanmaktadır. En kötü sonuç ise, mide-bağırsak ve nörolojik sistemlerin yanı sıra kana ciddi hasar veren akut kurşun zehirlenmesinin meydana gelmesidir [69]. Kronik kurşun maruziyeti hipertansiyona ve nefropatiye neden olabilmekte, özellikle çocukların fiziksel ve zihinsel gelişimini etkilemektedir. Ayrıca kadınlarda doğurganlığı etkileyerek düşük, ölü doğum ve yeni doğan ölümlerinde artışa neden olduğu bildirilmektedir [70]. Avrupa'da kurşun kullanımının azaltılmasına yönelik mevzuat, "Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlardan Kaynaklanan Atıklarla İlgili Direktifler" (WEEE) ve "Tehlikeli Maddelerin Sınırlandırılması" (RoHs) taslağı ile yürürlüğe girmiş Türkiye'de bu anlaşmaya taraf olmuştur. Bu nedenle daha çevre dostu kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler geliştirmek oldukça önem kazanmıştır [71].

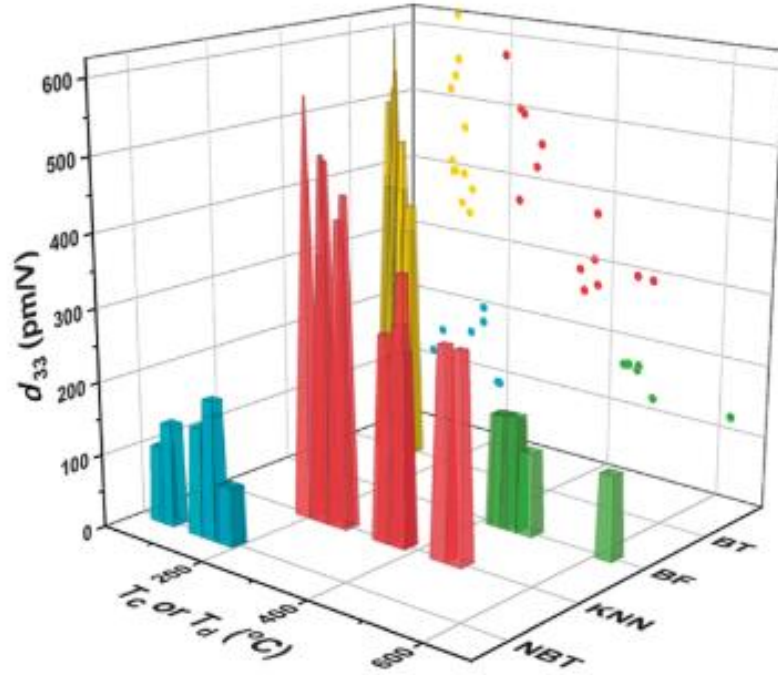
Şekil 1.27'de Kurşunsuz piezoseramikler alanındaki yayın ve patent çıktılarındaki gelişmeleri özetlemektedir. Kurşunsuz piezoseramiklerin Yapılan araştırma ve patent alınma oranlarının yıllara bağlı olarak arttığı ve hala gelişmekte olan bir alan olduğu için gelecek yıllarda daha da artacağı öngörülmektedir. Bu alanda en çok araştırma yapılan ve kurşun içerikli piezoseramiklerin yerine muadil olabilecek ürünler; BaTiO_3 , $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ve $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -bazlı sistemlerdir. Örneğin, bu sistemler içerisinde NBT bazlı piezoseramikler özellikle yüksek güç ve sıcaklık gerektiren uygulamalarda PZT'ye üstünlük sağlamaktadır [72].



Şekil 1.27. Kurşunsuz piezoelektrik araştırma çıktısının (a) yayınlar (b) patentler açısından gelişimi [73].

Şekil 1.28’de kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin özellikleri kıyaslanmaktadır. BT ve KNN, oda sıcaklığında PZT ile rekabet edebilecek bir piezoelektrik katsayısı sergilerken, BF-BT, PZT’den daha yüksek bir Curie sıcaklığına sahiptir. NBT içerikli malzemeler tepkileyici uygulamalarında PZT’ye göre daha avantajlıdır. Bunun sebebi ise kurşun içermemesi ile doğal yaşam için güvenli olması, iyi derecede depolarizasyon sıcaklığına sahip olması, iyi derecede yüksek sıcaklık kararlılığı ve diğer kurşunsuz piezoelektrik malzemelerle yarışabilecek piezoelektrik kat sayısına sahip olmasıdır. Bu

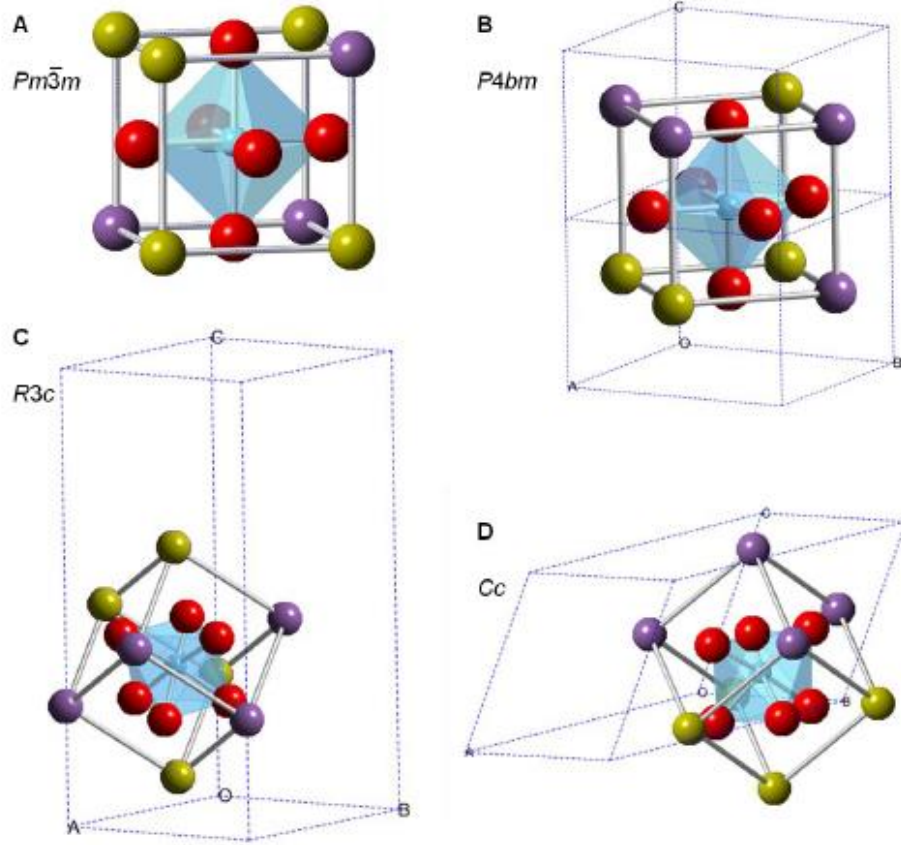
özelliklerinden dolayı tepkiliyeci olarak, dizel enjektörler uygulamalarında NBT içerikli seramikler en uygun seçim olacaktır.



Şekil 1.28. NBT, KNN, BF ve BT'nin piezoelektrik katsayısı ve Curie sıcaklık değerlerinin 3 boyutlu grafikte karşılaştırılması [73].

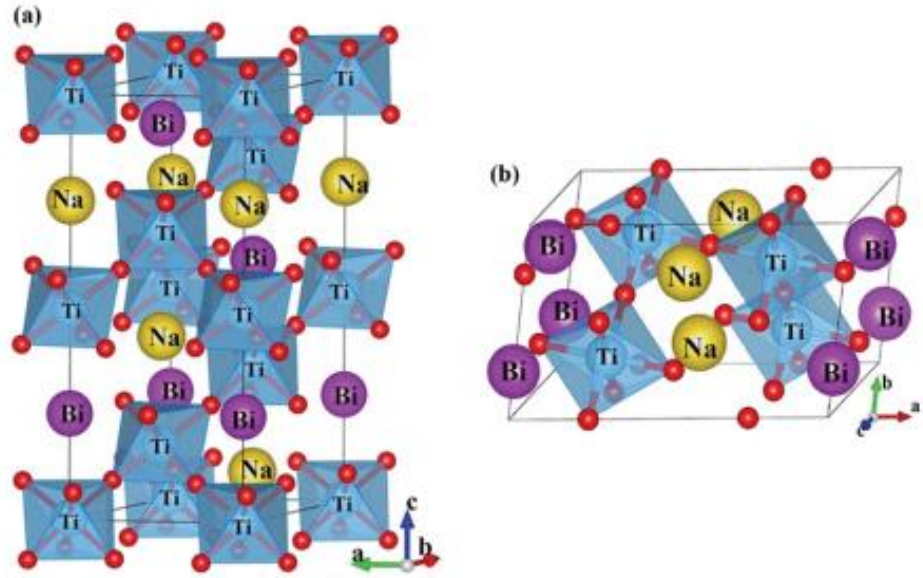
1.6. Sodyum Bizmut Titanat (NBT)

Kurşunsuz piezoelektrik ve ferroelektrik malzemelere olan ilgi, kurşunun toksisitesi hakkındaki endişeler nedeniyle artmıştır. Ayrıca birçok ülke tarafından çıkarılan çevre mevzuatları ile kurşun kullanımı kısıtlanmıştır Sodyum bizmut titanat, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) ve katı çözeltileri, kurşun bazlı piezoelektrik malzemelerin yerine potansiyel aday olarak ortaya çıkmış, en çok araştırılan kurşunsuz ferroelektrik seramik malzemelerdir. Sodyum bizmut titanat, yüksek sıcaklıktaki dielektrik sabiti nedeniyle yaygın olarak kullanılan dielektrik ve kurşunsuz bir malzemedir. NBT, ABO_3 perovskit yapısında A bölgesinde Bi^{3+} ve Na^+ 'ya sahip bir ferroelektrik kompleksidir ve farklı fazlardaki kristal gösterimi Şekil 1.29'daki gibidir [74].



Şekil 1.29. NBT'nin farklı fazlarının karşılaştırılması. A) Kübik ($Pm\bar{3}m$) birim hücre, B) tetragonal ($P4bm$) birim hücre, C) rombohedral ($R3c$) birim hücre ve D) Monoklinik (Cc) birim hücre. Pseudo-kübik birim hücre karşılaştırma için her fazda gösterilmiştir [74].

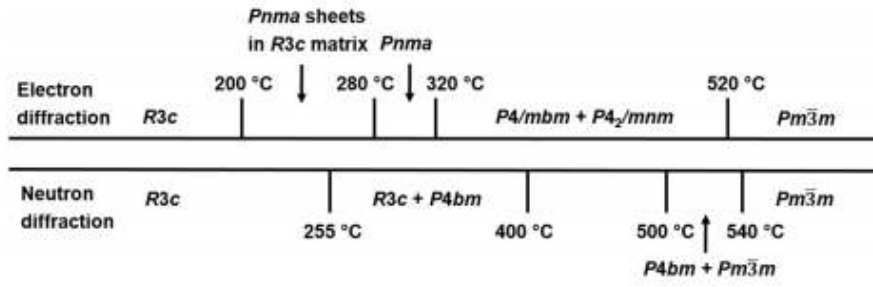
NBT'nin kristal yapısı üzerine birçok çalışma yapılmıştır ve elde edilen ilk sonuçlarda oda sıcaklığındaki yapısının başlangıçta kübik olduğu varsayılmıştır. NBT tek kristallerin x-ışını kırınım ölçümlerinde ise rombohedral perovskit yapısı sergilediği gösterilmiştir. 2002'de nötron kırınımı kullanılarak yapılan çalışmalarda a-a-a oktahedral eğimi gözlenmiştir ve bu da Glazer notasyonunda, üç kristal eksenin hepsinde eşit genlik eğiminin meydana geldiğini gösterir ve rombohedral $R3c$ uzay grubuna karşılık gelmektedir (Şekil 1.30.a). 2010 yılında NBT tek kristaller üzerinde yapılan çalışmada ise, yüksek çözünürlüklü x-ışınları ölçümleri, oda sıcaklığındaki yapının küçük monoklinik bozulmalar gösterdiğini ve ortalama yapının monoklinik olduğunu öne sürmektedir (Şekil 1.30.b) [74,75].



Şekil 1.30 (a) *rhombohedral R3c* ve (b) *monoklinik Cc* fazlarının kristal yapı modelleri [74].

Elektron, x-ışını ve nötron kırınımını hesaplanmaları ve dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik ölçümler ile birleştirilen bir çalışmada, Cc ve R3c fazlarının oda sıcaklığında bir arada bulunduğu önerilmektedir. Ayrıca iki fazın yapı içerisindeki bağıl dağılımının termal, mekanik ve elektriksel uyarılara bağlı olduğu tespit edilmiştir. Harici elektrik alan uygulandığında Cc fazı geri döndürülemez şekilde baskılanmakta ve NBT örnekleri R3c modeli ile iyi bir şekilde eşleşmektedir. Bu nedenle Cc fazının bir denge fazı olmadığı sonucuna varılmış, bunun yerine, lokal, yapısal ve gerinim heterojenlikleri ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Harici elektrik alan uygulandığında bu tür heterojenlikler ortadan kalkmakta ve simetri tamamen *rhombohedral* olmaktadır. Bir geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmasında, NBT'nin R3c simetrisine sahip olduğu gösterilmiş ve Cc fazının sadece domain duvarlarının yakınında bulunduğu tespit edilmiştir [74].

NBT, 1961'de Smolenskii [50] tarafından keşfedilmiştir. Şekil 1.31'de TEM ve x-ışını/nötron kırınım sonuçlarına göre olası yüksek sıcaklık faz geçiş yolları özetlenmiştir. NBT'nin, 200°C ile 320°C arasında, *rhombohedral* fazdan *tetragonal* faza kadar, dağınık faz geçişine ve 540°C'de *tetragonal* fazdan *kübik* faza dağılmış bir relaksör ferroelektrik olduğu rapor edilmiştir. Nispeten yüksek Curie sıcaklığına ($T_c=320^\circ\text{C}$) sahip, oda sıcaklığında geniş kalıcı polarizasyonu ($Pr=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve yüksek zorlayıcı alana ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$) sahip olması nedeniyle NBT piezoelektrik seramikler için mükemmel bir kurşunsuz aday malzeme olarak kabul edilmektedir [76,77].



Şekil 1.31. TEM ve X ışını / nötron kırınım çalışmalarına dayalı olarak raporlanan olası faz geçiş yolları [74].

Tablo 1.2’de farklı kompozisyonlardaki NBT içerikli kurşunsuz bileşiklerin piezoelektriklik kat sayısı ve Curie sıcaklık değerleri sunulmuştur. Saf NBT’nin piezoelektriklik kat sayısının PZT’ye göre daha düşük değerlerde olması araştırmacıları kompozisyonel modifikasyon ile özellikleri iyileştirmeye yönlendirmiştir. Bu modifikasyonla piezoelektriklik kat sayısının yanı sıra, Curie sıcaklığı ve elektromekanik eşleşme faktörü de iyileştirilebilmektedir [78,79]. Tablo 1.2’den de görüldüğü gibi NBT’nin ile en fazla modifikasyon BT ile yapılmaktadır ve piezoelektriklik kat sayısı saf NBT’nin 2 katından daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. KBT-BT-NBT sisteminde ise T_c çok fazla değişmezken piezoelektriklik kat sayısı Saf NBT’nin yaklaşık 3 katı değerine çıkabildiği tespit edilmiştir.

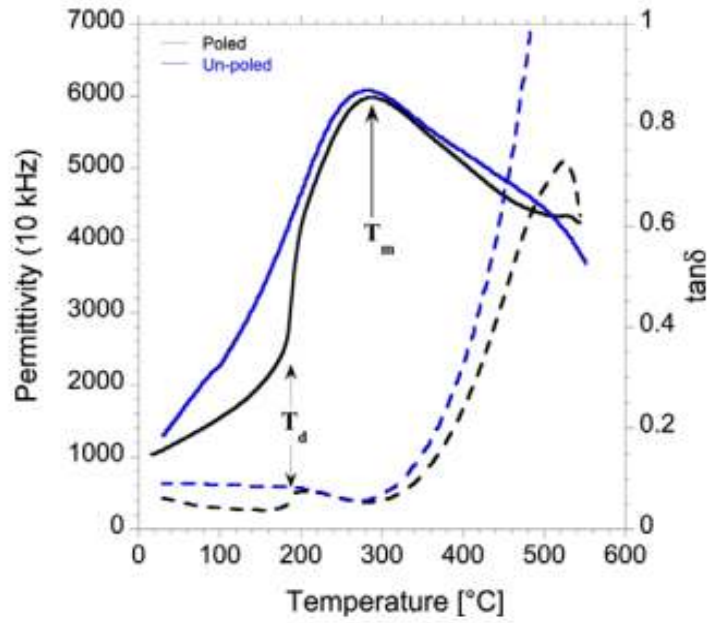
Tablo 1.2. NBT ve katkılı NBT bileşiklerinin T_c ve d_{33} değerlerinin karşılaştırması

Sistem	T_c (°C)	d_{33} (pC/N)	Referans
NBT	310	64	80
NBT-BT	280	125	81
NBT-BT-Nb ₂ O ₅	250	149	82
NBT-BT-CeO ₂ + La ₂ O ₃	-	162	83
NBT-BT-MnCO ₃	243	160	84
BKT-BT-MnCO ₃	174	117	85
NBT-BK-BT	125	150	86
NBT-BZT	244	147	87
NBT-BKT-SrTiO ₃	292	185	88
NBT-KBT-LBT	350	216	89

Sistem	T _c (°C)	d ₃₃ (pC/N)	Referans
NBT-KBT-BT	290	183	90
NBT-xBT; x =6-8%	225-228	122-176	91-92
NBT-6BT+7.5L	260	208	93-94
NBT-6BT-2NKN	260	30	95-96
NBT-20KBT (MPB)	280-300	140-190	97
0.82NBT-0.18BKT	-	144	98
0.77NBT-0.23BKT + 1 mol % Bi ₂ O ₃	330	207	99
0.88NBT-0.12BKT + 0.2 wt % CeO ₂	-	132	100
0.82NBT-0.16BKT-0.02KN	-	215	101
0.79NBT-0.18BKT-0.03BiFeO ₃	-	170	102
0.805NBT-0.18BKT-0.015BiCrO ₃	-	168	103
0.7NBT-0.2BKT-0.1(Bi _{0.5} Li _{0.5})TiO ₃	-	231	104
0.7NBT-0.2BKT-0.1(Bi _{0.5} Li _{0.5})TiO ₃ + Na ⁺	334	171	105
0.9(0.79NBT-0.21BKT)-0.1(Bi _{0.5} Ag _{0.5})TiO ₃	-	160	106
0.92NBT-0.08BT + 0.3 wt% MnO	-	153	107
0.92NBT-0.06BT-0.02(Y _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃	267	159	108
0.91NBT-0.09Ba(Ti _{0.942} Zr _{0.058})O ₃	244	147	109
0.92NBT-0.08Ba(Ti _{0.95} Hf _{0.05})O ₃	259	135	110
0.90NBT-0.05BKT-0.05BT	-	148	111
0.895NBT-0.07BKT-0.035BT	-	150	112
0.85NBT-0.12BKT-0.03BT	-	149	113

Yüksek sıcaklıkta çalışan piezoelektrik malzemeler, tepkileyici ve sensör olarak derin petrol kuyusu sondaj işlemlerinden dizel enjektörlere kadar çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları yüksek sıcaklıkta çalışabilen malzemeler gerektirmektedir. Bu sebeple, çalışma sıcaklık aralığına göre malzeme seçimi önem arz etmektedir. Ferroelektrik malzemelerin çalışma sıcaklığını iki parametre belirlemektedir. Bunlar; Curie sıcaklığı ve depolarizasyon sıcaklığıdır. Relaksör ferroelektrik davranışı sergileyen NBT ve PZT gibi malzemelerde T_C yerine T_d değeri çalışma sıcaklık aralığını belirlemektedir. T_d 'nin üzerinde ancak T_C 'nin altındaki sıcaklıklarda polarizasyonda bir düzen kaybının olduğu faz bölgesi gözlenebilmektedir. Bu faz bölgesinde de malzemelerin piezoelektriklik özelliklerinde düşüş gözlenmektedir. Bu sebeple PZT gibi malzemelerde, maksimum çalışma sıcaklığı genellikle Curie sıcaklığının ($\sim 180^\circ\text{C}$) yarısı olarak belirtilmektedir ve T_C maksimum çalışma sıcaklık değeri olarak kullanılamamaktadır [114].

Depolarizasyon sıcaklığı (T_d), polarizasyonda en dik düşüşün yaşandığı sıcaklık olarak kutuplanmış piezoelektrikler için, dielektrik verilerden elde edilen, ısıtma sırasında kayıp tanjanttaki ilk tepe olarak tanımlanmıştır [114]. Düşük sıcaklıklarda, yüksek elektrik alanların kutuplanmamış bir ferroelektrik seramiğe uygulanması polarizasyon düzenini uyarmaktadır. Artan sıcaklık T_d 'yi geçtikçe, bu düzen bozulur ve polarizasyon azalmaya başlar. Şekil 1.32, hem kutuplanmamış hem de kutuplanmış numuneler için dielektrik geçirgenliği ve tanjant kaybını göstermektedir. Kutuplanmış numunede geçirgenlik tepe noktasına ilave olarak bir dielektrik anomali gözlenir ve bu T_d sıcaklığına karşılık gelir. Kayıp tanjant verilerinde gösterildiği gibi, kutuplu örnek, kutuplanmamış örneğe kıyasla T_d 'den daha düşük sıcaklıklarda daha düşük kayıplar yaşamaktadır.



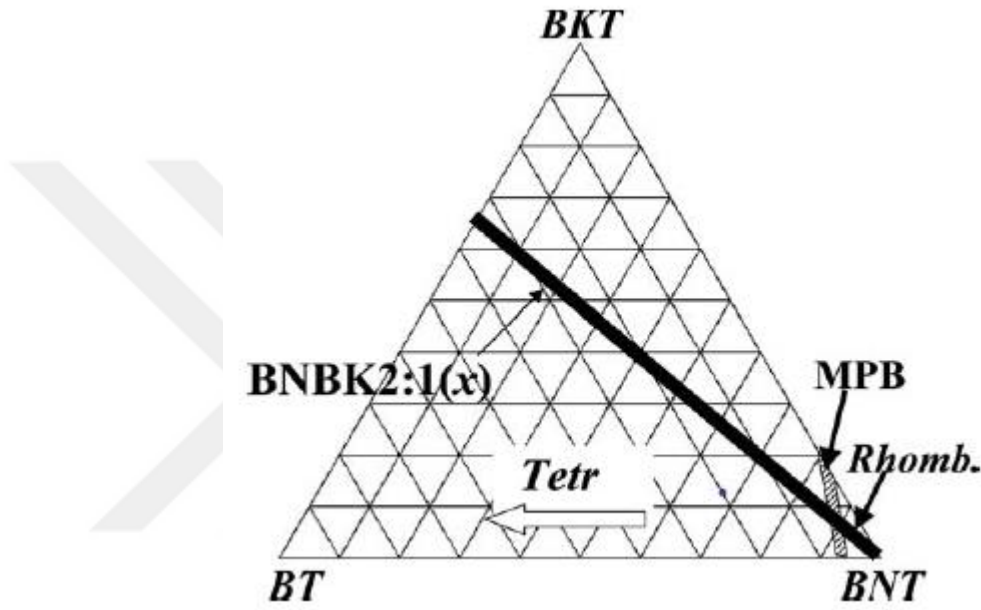
Şekil 1.32. Kutuplanmış ve kutuplanmamış örneklerin 10 kHz'de göreceli geçirgenlikleri [114].

Depolarizasyon sıcaklığını yükseltmek için yapılan çalışmalardan en önemlisi kimyasal modifikasyondur. Kurşunsuz NBT sistemi üzerinden bir örnek verecek olursak, NBT'nin KBT ve BT ile katkılanması ile üçlü faz sınırlarını içeren yeni bir yol sunulmaktadır. Bu modifikasyondaki amaç piezoelektriklik özellikler ile çalışma sıcaklığının maksimum değeri olan T_d 'nin artırılmasıdır. Huang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, NBT sistemine KBT ve BT ilavesinin kompozisyona bağlı olarak, morfortropik faz sınırından (MPB) uzaklaşırken uzun mesafeli bir tetragonal yapıda yüksek T_d ve piezoelektrik kat sayısı değerleri elde edilmiştir [115].

BT, NBT ve KBT, perovskit yapısına sahip iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışılan ferroelektrik malzemelerdir. BT'nin kurşunsuz piezoelektrikler için en iyi adaylardan biri olmasına rağmen Curie sıcaklığının ($T_c=135^\circ\text{C}$) düşük olması sebebiyle malzemenin çalışma sıcaklık aralığı sınırlıdır. NBT, iyi derecede piezoelektrik katsayısı, yüksek Curie sıcaklığı ($T_c=320^\circ\text{C}$) ve depolarizasyon sıcaklığı ($T_d=200^\circ\text{C}$) değerleriyle kurşunsuz piezoelektrikler için yüksek potansiyele sahiptir [116]. KBT, ise NBT ve BT'ye göre nispeten yüksek T_c 'ye ($T_c=380^\circ\text{C}$) sahiptir [117]. Düşük T_c ve düşük piezoelektrik özellikler, ikili sistem NBT-BT, NBT-KBT ve bunların 3'lü sistemi olan NBT-KBT-BT katı çözeltileri geliştirilerek sorunların iyileştirildiği rapor edilmiştir [80-113].

KBT-BT-NBT üçlü sistemine ait faz diyagramı şekil 1.33'te gösterilmektedir. Bu diyagramdan kompozisyonel modifikasyon ile hangi fazların elde edilebileceği gösterilmektedir. Daha önce de tartışıldığı gibi iki fazın bir arada bulunduğu MPB

bölgesinde birçok özellikte artış gözlenmektedir. NBT-KBT-BT üçlü sistemi üzerinde yapılan bir çalışmada, rombohedral faz bölgesinde d_{33} 142 pC/N, T_c 270°C, tetragonal faz bölgesinde d_{33} 154 pC/N, T_c 282°C, her iki fazın bir arada bulunduğu MPB bölgesinde ise d_{33} 191 pC/N, T_c 301°C olarak tespit edilmiştir. Bu özellikler, MPB yakınındaki kompozisyonların kalıcı polarizasyon sayısındaki artış ve rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunması nedeniyle nispeten yüksek piezoelektrik ve elektromekanik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [90].

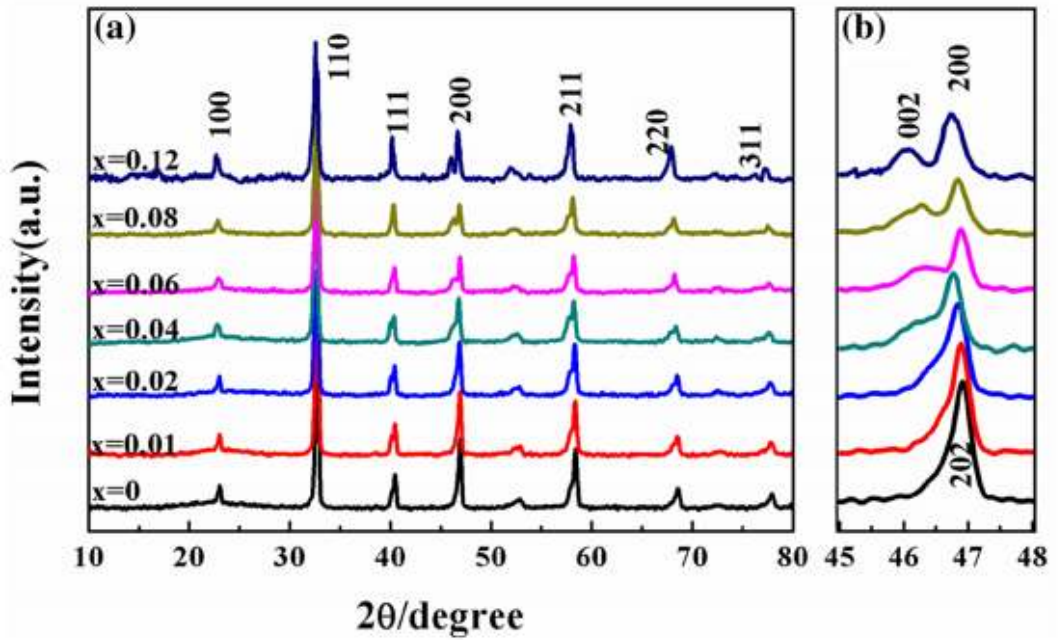


Şekil 1.33. NBT-KBT-BT üçlü sistemine ait faz diyagramı [118].

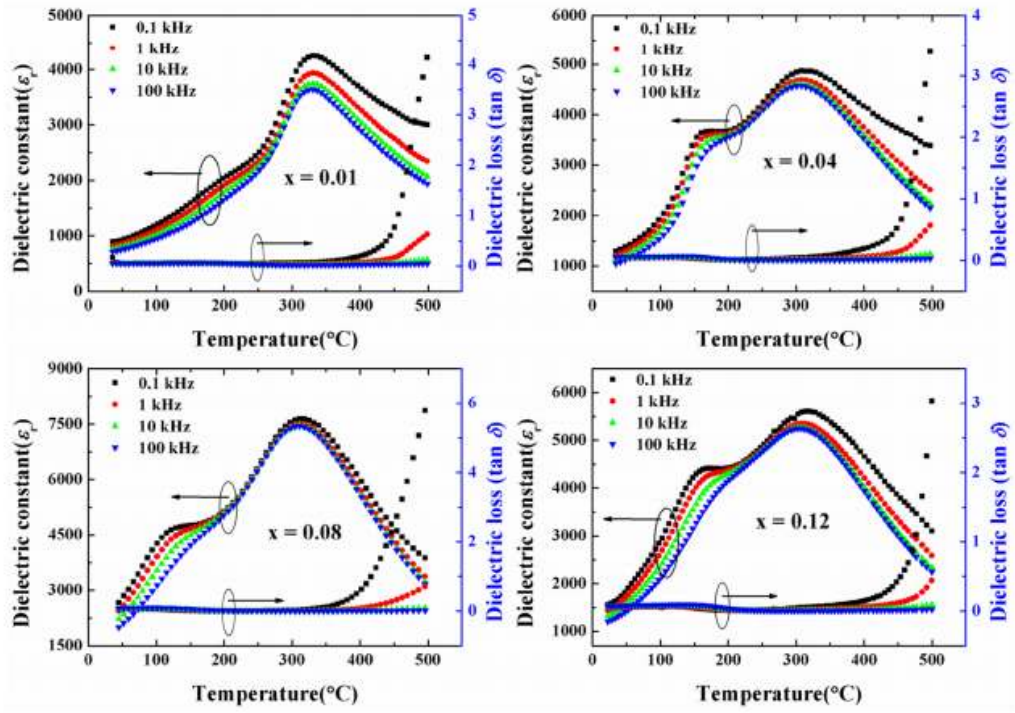
En yüksek özelliklere sahip bileşimlerin MPB bölgesinde olduğunu kanıtlayan diğer bir çalışma Nagata ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, hem BaTiO_3 hem de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BKT) ilavesiyle NBT'nin özellikleri hakkında detaylı bir rapor sunulmuştur. Bu sistemde MPB'nin %85.2 NBT, %2.8 BaTiO_3 ve %12 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ içeren bir bileşimde bulunduğu üçlü faz diyagramı ile tespit edilmiştir [119].

Diğer bir çalışmada, Yang Li ve arkadaşları tarafından katı oksit karıştırma yöntemiyle üretilen $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve 0.12) 3'lü sistemine sahip piezoelektrik seramiklerin kompozisyonel değişime bağlı olarak faz gelişimi, depolarizasyon sıcaklığı ve piezoelektriklik kat sayısı araştırılmıştır. Üretilen seramikler 1150–1200°C aralığında 2 saat sinterlenmiştir. Şekil 1.34'te kompozisyonel değişime bağlı XRD faz analizi sonuçları görülmektedir. XRD grafiğinde, 202 pikinin

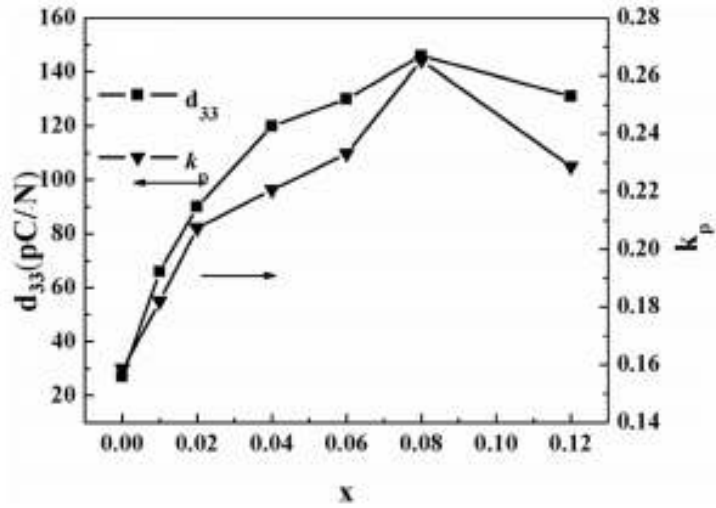
002 ve 200 piklerine ayrılması kompozisyonun MPB bölgesinde olduğunu, yani rombohedral ve tetragonal fazların bir arada bulunduğunu göstermektedir. Şekil 1.35’de farklı oranlarda KBT ve BT içeren kutuplanmış $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ seramiklerine ait sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve tanjant kayıp değerleri gösterilmektedir. Grafiklerden de görülebileceği gibi, ilk olarak $x=0.01$ ile 0.08 aralığında kompozisyon değiştiğinde T_d azalmakta, daha sonra T_d artan KBT ve BT oranıyla daha yüksek sıcaklık değerine ulaşmaktadır. T_d ’deki bu değişim, faz geçişi ile yakından ilişkili olan domain hareket yeteneğiyle ilişkilidir. İyi bilindiği gibi, domain hareketi MPB civarında kolaylaşmakta ve bu da dielektrik ve piezoelektrik özellikleri artırmaktadır. Dielektrik sabiti, diğer kompozisyonlardan çok daha yüksek olan $x=0.08$ MPB kompozisyonunda 2250 civarındadır. Sonuç olarak, MPB bileşiminin $x=0.08$ civarında olduğu şekil 1.36’da piezoelektrik katsayısının maksimum değere ulaşması ile teyit edilebilir [120].



Şekil 1.34. $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait XRD grafikleri [120].



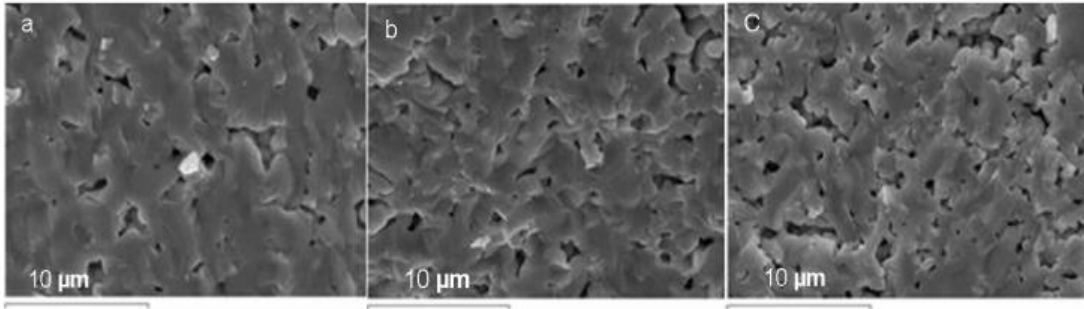
Şekil 1.35. $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ ($x= 0.01, 0.04, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlik ve tanjant kayıp grafikleri [120].



Şekil 1.36. $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarına ait Piezoelektrik sabiti ve elektromekanik eşleşme faktörü değerleri [120].

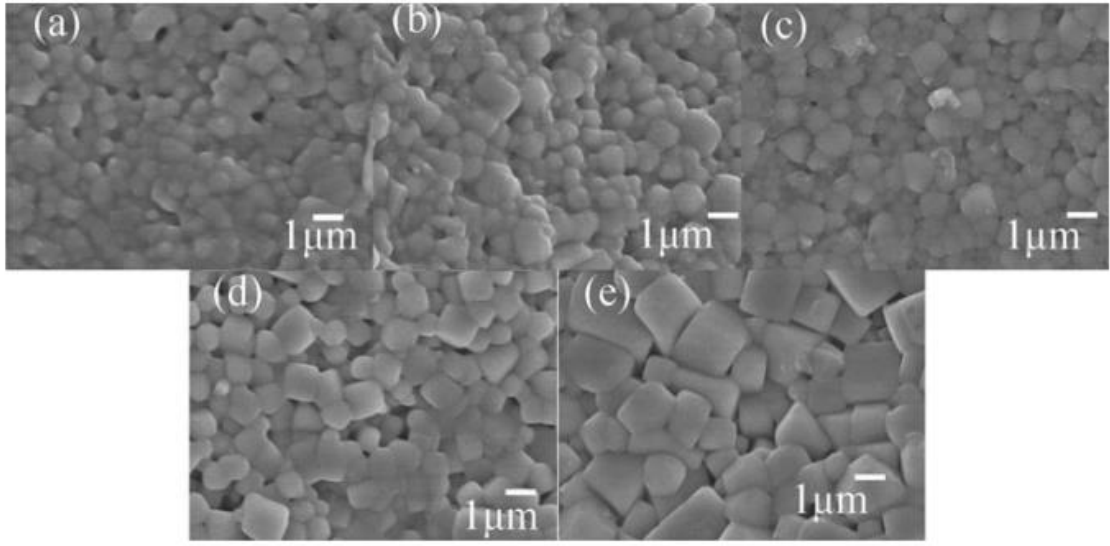
1.7. Kompozisyon ve Mikroyapının Piezoelektrik Özellikler Üzerine Etkisi

Piezoelektrik özellikler üzerine en etkin rolü olan faktörlerden birisi de mikroyapıdır. Mikroyapı gelişimi, kimyasal kompozisyona ve sinterleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Mikroyapı değişiminin piezoelektrik özellikler üzerine etkisini NBT ve katkılı NBT sistemler üzerinden inceleyecek olursak; Şekil 1.37’de NBT sistemine %3, %5 ve %9 oranlarında BT ilavesinin morfoloji üzerine etkisi gösterilmektedir. Farklı kompozisyonlardaki NBT-BT seramikleri 1145°C’de 2 saat boyunca hava ortamında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası seramiklerin ortalama tane boyutları, %3 BT katkısı için 6-7 µm, %5 BT katkısı için 4-5 µm ve %9 BT katkısı için 3-4 µm olarak ölçülmüştür. %3’ten %9’a doğru BT miktarı arttıkça, tane büyüklüğünün azaldığı tespit edilmiştir [121].



Şekil 1.37. NBT-BT seramikleri için kırık yüzey SEM görüntüleri a) %3 BT b) %5 BT c) %9 BT [121].

Şekil 1.38’da Zhang ve arkadaşları tarafından $(1-x)(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ sistemi ve $(x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0)$ kompozisyonlarındaki seramikler üzerine yapılan çalışmada, sinterleme sonrası tane boyutunun, depolarizasyon sıcaklığı, Curie sıcaklığı, dielektrik kayıplar ve dielektrik sabiti üzerine etkisi araştırılmıştır. 1150°C’de 2 saat boyunca sinterlenen seramiklerde $x=0.6$ ’dan 1.0 ’a arttıkça, düzensiz tanelerin kare olanlara dönüştüğü görülmektedir. Tablo 1.3’te numunelerin tane boyutuna bağlı olarak değişen özellikler verilmektedir. Tane boyutunun özellikle $x=0.8$, kompozisyonunu geçtikten sonra artmaya başladığı ve bu artışa bağlı olarak T_d ve T_C değerlerinin artarken dielektrik kayıpların ve dielektrik sabitinin azaldığı tespit edilmiştir [122].



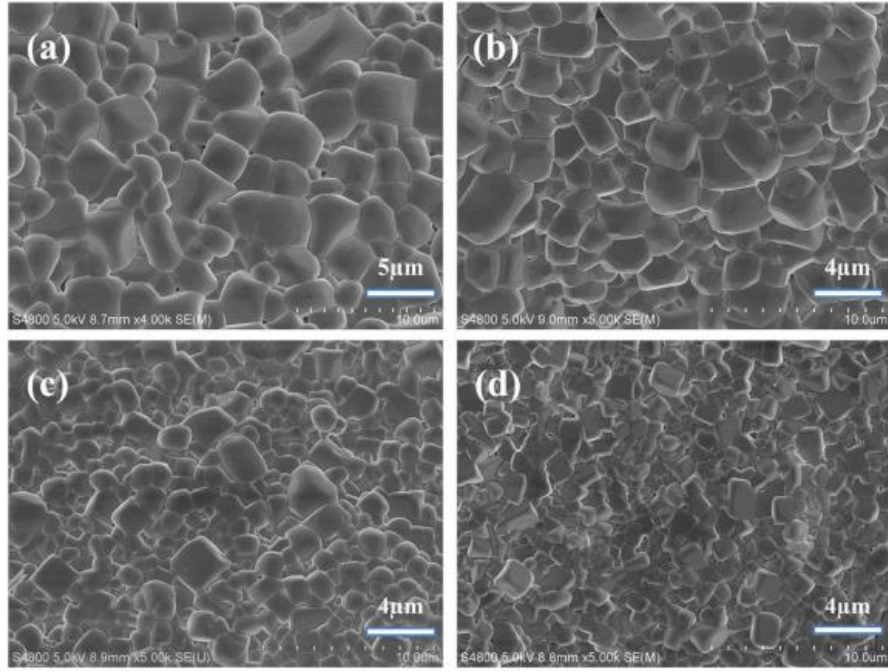
Şekil 1.38. 1150°C'de sinterlenmiş NBT60 (a), NBT70 (b), NBT80 (c), NBT90 (d) ve (e) NBT100 seramiklerin SEM görüntüleri [122].

Tablo 1.3. BCZT-NBT seramiklerinin T_d , T_c , dielektrik özellik ve tane boyut değerleri [122].

Material	T_d (°C)	T_c (°C)	$\tan\delta$ #	ϵ_r #	ϵ_m	Grain Size (nm)
NBT-60	87.42	273.89	0.079	1222	1914	680.64
NBT-70	117.79	289.69	0.062	1345	3181	787.82
NBT-80	114.46	303.21	0.048	1353	3243	677.23
NBT-90	132.02	317.96	0.041	799	3015	950.72
NBT-100	157.30	333.24	0.038	547	1980	1161.86

KBT-BT-NBT üçlü sistemi, yüksek Curie sıcaklıkları, yüksek depolarizasyon sıcaklıkları ve rombohedral-tetragonal MPB bölgesindeki iyi derecede piezoelektrik özellikleri nedeniyle yaygın olarak araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalar genellikle kompozisyon değişiminin ve sinterleme sıcaklıklarının piezoelektrik özellikler ve depolarizasyon sıcaklıkları üzerine etkisidir

Şekil 1.39'de Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ 3'lü sisteminde kompozisyonel değişimin mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. $x=0.01, 0.04, 0.08$ ve 0.12 kompozisyonlarındaki seramiklerde $x=0.01$ 'den ve 0.12 'ye doğru arttıkça tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalma da KBT ve BT'nin yapı içerisinde tane büyümesini bir şekilde inhibe ettiğini göstermektedir [123].



Şekil 1.39. $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$ ($x=0.01, 0.04, 0.08$ ve 0.12) kompozisyonlarındaki seramiklerin SEM görüntüleri [123].

NBT-KBT-BT sistemi üzerine yapılan bir diğer araştırmada Wang ve arkadaşları $(0.95-x)\text{NBT}-x\text{BKT}-0.05\text{BT}$ sisteminde, KBT miktarının değişiminin elektriksel özellikler ve kristal yapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır [124]. Sisteme eklenen KBT, sinterleme sırasında NBT-BT kristal yapı içerisine difüze olarak NBT-KBT-BT katı bir çözeltisini oluşturduğu tespit edilmiştir. Düşük BKT miktarlarında sistemin rombohedral fazda bulunduğu, KBT miktarı arttıkça rombohedral fazdan tetragonal faza geçiş olduğu XRD analizi ile gösterilmiştir. %5 mol BKT ilavesinin piezoelektrik özellikleri önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir [125].

Başka bir çalışmada ise Li ve arkadaşları KBT ve BT oranını sabit tutarak NBT-KBT-BT sistemini araştırmıştır. Rombohedral ve tetragonal fazlarının bir arada bulunduğu MPB bölgesini, $(1-5x)\text{NBT}-4x\text{KBT}-x\text{BT}$ sistemi için $0.024 \leq x \leq 0.030$ aralığında, $(1-3y)\text{NBT}-2y\text{KBT}-y\text{BT}$ sistemi için $0.025 \leq y \leq 0.035$ aralığında tespit etmiştir. Bu bölgede en yüksek piezoelektrik ve dielektrik özellikler elde edildiği sunulmuştur [126].

Lin ve arkadaşları ise KBT-BT-NBT sistemine Lityum katkılanmasının etkisini araştırmıştır. Bu çok bileşenli kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin iyi piezoelektrik (205

pC/N) özellik, yüksek depolarizasyon sıcaklığı (210°C) ve güçlü ferroelektriklik sergilediği bildirilmiştir [127].

Polikristalin ferroelektrik seramiklerin kristalografik olarak yönlendirilmesi ile piezoelektrik özelliklerde önemli derecede artışlar elde edilmektedir. TGG için yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi ile kristalografik yönlendirme ile tek kristal benzeri özellikler elde edilebilmektedir. Çekirdek kontrollü tane büyümesi, çekirdeklerin matris tozu içerisinde büyümesi ile sonuçlanmaktadır. Yönlendirme sırasında yönlendirmeyi kolaylaştırmak için kullanılan çekirdeklerin anizometrik biçiminde olması gerekmektedir. Matrisin içerisinde çekirdeklerin yönlendirilmesi ve büyümesi için tercih edilen ısıtma işlemi sırasında büyüme sıcaklığına kadar kimyasal olarak kararlı olması gerekmektedir [128] .

Rastgele yönlendirilmiş seramiklere göre TGG için yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi ile yönlendirilen piezoelektrik seramiklerde yüksek yoğunluklara ve piezoelektrik özelliklere ulaşılmaktadır. Örneğin, yönlendirilmiş piezoelektriklerin piezoelektrik katsayıları, polikristalin seramiklerden 2 ila 3 kat daha yüksektir ve tekli kristal değerlerinin %90 değerleri kadar yüksektir [128].

TGG için yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi ile kristalografik yönlendirme ile yönlendirilmiş bir malzeme elde etmek için bazı kriterlerin karşılanması gerekmektedir. Bunlar çekirdeklerin matris içerisinde büyümesi için gerekli olan, matris tozlarının termal ve kristalografik özellikleri ve çekirdeklerin büyümesi için uygun termodinamik ve kinetik koşullardır. Yönlendirme derecesi ise matris partiküllerinin tane büyüklüğüne, dağılımına ve çekirdeklerin sayısına bağlıdır. Yönlendirme kalitesi ise çekirdeklerin başlangıç yönüne bağlıdır [128].

Yüksek özelliklere sahip yönlendirilmiş seramik elde etmek için gerekli koşul ise yönlendirmede kullanılan çekirdeklerin, matris tozları ile benzer bir kristal yapıya sahip olması ve kafes parametresi uyumsuzluğunun %15'in altında ayarlanması gerekmektedir. Buradan çıkarılacak sonuç ise, matris için kullanılan tozların, çekirdek kadar başarılı bir yönlendirmede eşit öneme sahip olduğudur [128].

Literatürdeki eksiklikleri inceleyecek olursak; KBT-BT-NBT 3'lü sistemi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda matris tozu detaylı olarak incelenmemiş, matris tozu içerisinde çekirdek eklenerek yönlendirme çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Dar bir kompozisyon aralığında yapılan çalışmalarda faz gelişimlerinin detaylı olarak incelenmediği, mikroyapı gelişiminin elektriksel özelliklerle ilişkilendirilmediği

gözlenmiştir. Ayrıca piezoelektriklik, dielektrik özellikler ve MPB bileşimi KBT-BT-NBT 3'lü sistemi için hala net olarak açıklanamamıştır. Bunlara ilave olarak kalsinasyon ve sinterleme sıcaklarının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri ve sonuçları detaylı olarak açıklanmadan doğrudan sonuçların sunulduğu literatür çalışmalarında tespit edilmiştir. Bu eksiklik faz gelişimi ve yüksek yoğunluklu matris tozu üretimi üzerine temel bir eksiklik olarak görülerek literatürün bu açığı kapatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca KBT-BT-NBT matris tozunun başlangıç tozlarından itibaren nasıl oluştuğu ve reaksiyonların nasıl gerçekleştiği bu 3'lü sistem üzerinde açıklanamamıştır. Bu da matris tozlarının öneminin göz ardı edildiğinin bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır.



2. ARAŞTIRMANIN AMACI

Son yıllarda, PZT, PMN-PT ve PZN-PT gibi ferroelektrik malzemeler, ultra yüksek piezoelektrik özellikleri ($d_{33}=1500$ pC/N) nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bu yüksek özelliklerine rağmen kurşun içerikli piezoseramikler, düşük Curie sıcaklığı ve düşük zorlayıcı alan değerleriyle, yüksek sıcaklık ve yüksek elektrik alan altındaki uygulamalar için uygun değildir. Kurşunun toksik etkileri de göz önüne alındığında, yüksek Curie sıcaklığına, yüksek zorlayıcı alan değerlerine ve yüksek piezoelektrik özelliklere sahip kurşunsuz ferroelektrik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Kurşunsuz NBT içerikli malzemeler, belirli koşullar altında yüksek alan kaynaklı gerinim sergileyebilmektedir. Böyle bir davranış, dizel yakıt enjektörlerinde, mikro pompalarda veya kamera merceklerinde kuvvet ve gerinim üreten tepkileyiciler için çok önemlidir. Buna ek olarak, geniş sıcaklık aralıklarında yüksek geçirgenlik, yüksek kapasiteli kapasitörler için umut vaat etmektedir. PZT'nin yerini alma potansiyeline sahip seramikler geliştirmek için NBT bazlı malzeme sistemlerinin tam olarak anlaşılması gerekmektedir. Bu konu hakkında sorulması gereken bazı sorular vardır; Sıcaklığın kristal yapı ve fonksiyonel özellikler üzerine etkisi nedir? ve NBT'nin olağanüstü elektromekanik özellikleri için altta yatan fiziksel mekanizmalar nelerdir? Bu kapsamda, fonksiyonel özelliklerin, mekanik özelliklerin, kristal yapının ve mikroyapı gelişiminin metodolojik olarak araştırılması büyük önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, KBT-BT-NBT seramiklerinde yapı ve özellik ilişkilerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamak ve yeni kurşunsuz malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktır. Ana hedefler ise şu şekildedir:

1. KBT-BT-NBT'nin kristalografik yapısının anlaşılmasını sağlamak.
2. Kimyasal modifikasyonun KBT-BT-NBT'nin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemek.
3. Piezoelektrik özelliklerdeki değişimleri sıcaklık ve yapısal değişikliklerle ilişkilendirmek.

3. DENEYSEL YÖNTEM

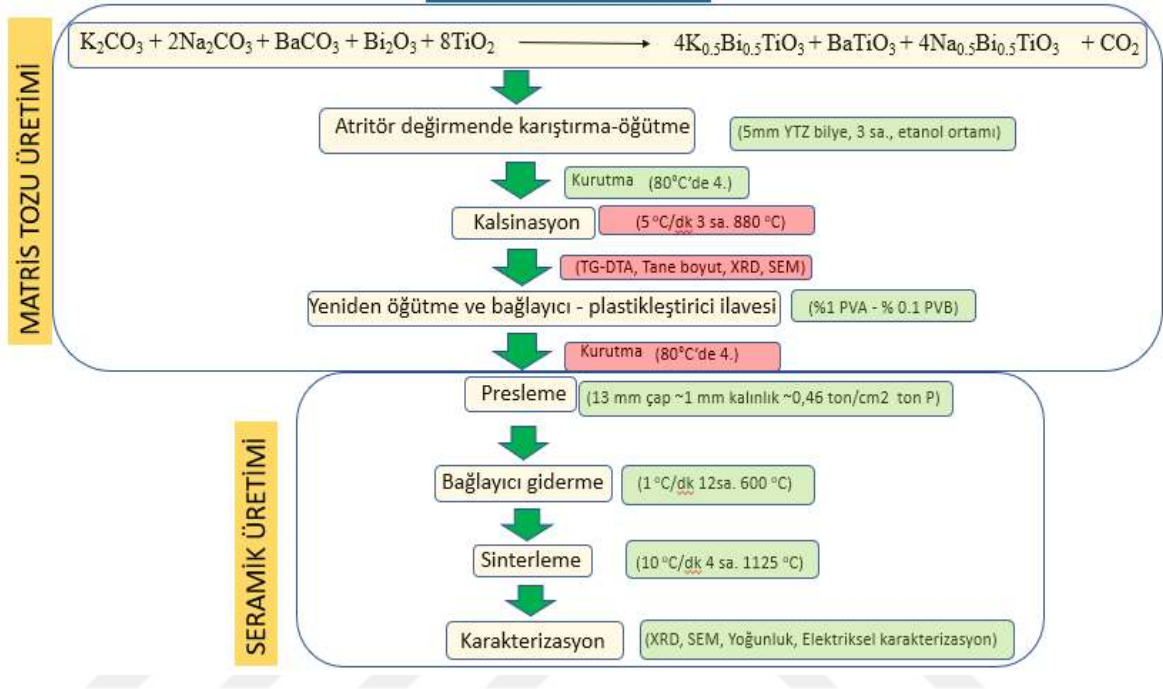
3.1. Seramik Tozların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Matris tozunun üretilmesinde katı hal reaksiyon yöntemi kullanılmıştır. Katı hal karışım oksit reaksiyon yöntemi, çok katyonlu metal oksitlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasının iki sebebi vardır, birincisi kolay uygulanabilir olması, ikincisi ise maliyet olarak diğer üretim yöntemlerin daha uygun olmasıdır. Bu yöntemde; oksitlerin, karbonatların, oksalatların veya farklı metalleri içeren diğer bileşiklerin başlangıç tozları stokiometrik oranlarda mekanik olarak karıştırılarak (bilyeli değirmen, atritör değirmen, agat havan vb.) homojen karışım elde edilir. İstenilen yapıyı elde etmek için oda sıcaklığında atomlar arası difüzyon enerjisi yeterli olmadığından genellikle bu üretim sürecinde yüksek sıcaklıklar gereklidir (500-2000°C). Kafes enerjisinin üstesinden gelmek önemli miktarda enerji gerektirir ve ancak bu şekilde bir katyon veya anyon farklı bir bölgeye yayılarak istenilen kristal yapı elde edilebilir. Bu yöntemle çeşitli oksitler, sülfidler, fosfitler ve diğer bileşikler hazırlanabilmektedir. Katı oksit karıştırma yönteminde reaksiyon sırasında eriyik oluşmadığından, tüm reaksiyonun katı halde, başlangıç bileşenleri arasındaki ara yüz noktasında bir faz sınır reaksiyonu ve daha sonra atomların bileşenler arasındaki difüzyonu ile meydana gelmesi gerekir. Reaksiyon ilerledikçe difüzyon yolları gittikçe uzadığından reaksiyon hızı yavaşlar. Reaksiyona giren parçacıklar arasındaki ara yüz bir bariyer görevi görebilir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için partiküllerin tane boyutu küçültülür ve bu sayede yüzey alanları arttırılmış olduğundan temas eden yüzey sayısı artar ve difüzyon yolu uzunlukları kısaltılmış olur.

Toz sistemlerinde, katı hal reaksiyonun bağlı olduğu parametreler genel olarak şu şekildedir. Partiküllerin boyutu, boyut dağılımı ve şekli; karıştırma süresi, karışımın homojenliği; reaksiyon atmosferi, sıcaklığı ve zamanıdır [129,130].

(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (KBT:BT=2:1) sistemi, x=0,5, x=0,6, x=0,7, x=0,8 ve x=0,9 mol oranlarına göre matris tozlarının üretiminde katı oksit reaksiyon yöntemi kullanılmıştır. Toz sentezi için başlangıç malzemeleri K₂CO₃ (%99, Sigma Aldrich), Na₂CO₃ (%99,9, Sigma Aldrich), BaCO₃ (%99,8, ENTEKNO), Bi₂O₃ (%99,9, Sigma Aldrich), TiO₂ (%99,7, ENTEKNO) ve x=0,5, x=0,6, x=0,7, x=0,8 ve x=0,9 mol oranlarına göre KBT-BT-NBT üretimi için tartılarak atritör değirmende 3 saat boyunca 5 mm YTZ (yitriya stabilize zirkonya) bilye kullanılarak etanol ortamında karıştırılmıştır. Atritör değirmenin tercih edilmesinin sebebi ise bilyeli değirmende

reaksiyonların tamamlanması için geçen süre 8 saat iken atritör değirmende 3 saat sonra reaksiyonun tamamlandığı ve homojen karışım elde edildiği tespit edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra ortamda bulunan alkol döner kurutucuda 80°C’de 4 saat karıştırılarak uzaklaştırılmıştır. Matris tozlarının üretimine ait akım şeması Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1 Matris tozları üretim akım şeması

Kalsinasyon, karbonatlardan, hidroksitlerden, nitratlardan, alkoksitlerden ve diğer metal tuzlarından basit oksit tozlarının üretimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kalsinasyon, malzemelerin uçucu gazlarını, nemini, hidrat suyunu ve organik maddelerini uzaklaştırmak amacıyla, erime noktasının altında, inert gaz kaynağı altında gerçekleştirilen bir ısıtma işlemidir. Son ürün olarak katı oksitlerin elde edilmesinde toz karışımının ısıtılması, reaktanların formuna ve reaktivitesine bağlıdır. İstenilen kristal faza ve partikül özelliklerine ulaşabilmek için kalsinasyon sıcaklığı ve süresi optimize edilmelidir. Ayrıca bu yöntem yüksek saflıkta malzeme üretmek için saflaştırma yöntemi olarak da kullanılabilir. Katı malzemelerin kalsinasyon sürecinde genellikle yüksek sıcaklıklara dayanıklı alümina krezeller kullanılmaktadır.

Farklı kompozisyonlarda üretimi yapılan $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde, kalsinasyon sıcaklıkları termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TG-DTA) (TA Instruments SDT Q 600) cihazı sonuçlarına göre belirlenmiştir. Ölçüm, 10 mg örnek kullanılarak 5°/dk. ısıtma hızı ile

1000°C sıcaklığa çıkılarak yapılmıştır. TG analiz sonucunun eğrisinden kütle kaybının sonlandığı ve DTA analiz sonucunun eğrisinden de endotermik ekzotermik reaksiyonların tamamen bittiği sıcaklık kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi 1300°C'ye kadar çalışma sıcaklığına sahip kutu fırın (Carbolite) ile yapılmıştır.

TG-DTA sonuçları doğrultusunda belirlenen kalsinasyon sıcaklıkları x-ışınları kırınım difraksiyonu (XRD) (Bruker D2 Phaser) cihazı ile yapılan faz analizleri ile herhangi bir ara fazın kalmadığı, saf KBT-BT-NBT perovskit fazının elde edildiği doğrulanmıştır. XRD analizi oda sıcaklığında 10°-80° arasında 2°C/dk. ve 0,02 step tarama hızıyla yapılmıştır. X-ışını radyasyon kaynağı olarak Cu K- α (dalga boyu, 1.5406 Å) kullanılmıştır.

Kalsinasyon sonrası matris tozları aglomera olabilmekte ve bu aglomeraları kırmak için tekrar öğütme yapılması gerekmektedir. Bu işlem 5 mm YTZ (yitriya stabilize zirkonya) bilye kullanılarak etanol ortamında 4 saat atritör değirmende karıştırılarak gerçekleştirilir. Karıştırma işleminden sonra ortamda bulunan alkol döndürmeli kurutucuda 80°C'de 4 saat karıştırılarak uzaklaştırılmıştır. Son olarak, kurutulan sonra toz, 45 μ m'lik bir açıklığa sahip olan bir elek ile elenerek kalan topaklanmaların giderilmesi ve ince toz elde edilmesi sağlanır.

Matris tozlarının tane boyut dağılımı tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Zetasizer) ve Smoluchowski eşitliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için numune, 0,005 gram tozun 10 ml etanol içerisinde 5 dk. ultrasonik banyoda 5 dk. da mekanik karıştırıcı ile karıştırılması ile hazırlanmıştır.

Matris tozlarının morfoloji analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Ultra Plus) analizi ile yapılmıştır. Analiz için numune, 0,005 gram tozun 10 ml etanol içerisinde 5 dk. ultrasonik banyoda karıştırılması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan numune şarjlanmayı engellemek için Altın-Paladyum ile 35 sn. boyunca kaplanmıştır. Morfoloji görüntüleri 5 kV'lık bir hızlanma voltajı altında toplanmıştır.

3.2. Seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonu

Matris tozlarının presleme sırasında sıkı paketlenmesini sağlamak ve kırılma-çatlama gibi fiziksel hataları ortadan kaldırmak için bağlayıcı olarak ağırlıkça %1 PolyVinil Bütral (PVB) ve plastikleştirici olarak ağırlıkça %0,1 DiBütil Ftalat kullanılarak, etanol ortamında 5 mm YTZ (yitriya stabilize zirkonya) bilya ile 3 saat atritör değirmende karıştırılarak gerçekleştirilir. PVB toz formunda olduğundan öncelikle

etanol ortamında 60°C’de 30 dk. mekanik karıştırıcıda karıştırılarak homojen çözelti haline gelmesi sağlanmıştır. Karıştırma işleminden sonra ortamda bulunan alkol döndürmeli kurutucuda 80°C’de 4 saat karıştırılarak uzaklaştırılmıştır. Son olarak, kurutulan sonra toz, 45 µm’lik bir açıklığa sahip olan bir elek ile elenerek seramik üretimi için kullanıma hazır olur.

Üretilen tozlar, seramik üretimi için mekanik pres ile 13 mm çapa sahip kalıplarla hidrolik pres ile 0,46 ton/cm² basınç altında pelet haline getirilir. Pelet şeklinde preslenen seramiklerin bağlayıcı-plastikleştirici giderme işlemi 1°C/dk. ısıtma hızı ile 600°C’de 12 saat kutu fırın (Carbolite) içerisinde gerçekleştirilir.

Farklı kompozisyonlarda üretilen ve preslenen seramiklerin sinterleme sıcaklığının belirlenmesinde TermoMekanik Analiz (TMA) (Shimadzu TMA-60H) cihazı kullanılmıştır. Analiz, 10°C/dk. ısıtma hızı ile 1200°C’de 10 dk. bekleme süresi ile gerçekleştirilmiştir. TMA analizleri ile sıcaklığa bağlı lineer küçülme ve küçülmenin zamana göre türevinin grafikleri çizdirilerek bu eğrilerden seramiklerin en hızlı küçülmeye uğradıkları sıcaklıkların belirlenmesi ile sinterleme sıcaklıklarının tayin edilmesi sağlanmıştır.

TMA analiz sonuçlarına göre sinterleme sıcaklıkları belirlenen seramikler kutu fırın içerisinde 10°C/dk. ısıtma hızı ile 1125°C’de 4 saat bekleme süresi ile sinterlenmiştir. KBT-BT- NBT sisteminde Bi³⁺ ve Na⁺ gibi düşük buharlaşma sıcaklığına sahip iyonların yapıdan uzaklaşarak belirlenen kompozisyon oranlarının değişmesini engellemek için başlangıç tozları ile seramiklerin üzeri kapatılmıştır. Sinterleme işlemi yüksek sıcaklıklara dayanıklı ağızları kapalı alümina krezeler içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Sinterlenen seramiklerin faz analizi x-ışınları kırınım difraksiyonu (XRD) (Bruker D2 Phaser) cihazı ile yapılmıştır. XRD analizi oda sıcaklığında 10°-80° arasında 2°C/dk. ve 0,2 step tarama hızıyla yapılmıştır. X-ışını radyasyon kaynağı olarak Cu K-α (dalga boyu, 1.5406 Å) kullanılmıştır. Ayrıca, XRD analizi ile sistemin üçlü faz diyagramında rombohedral, tetragonal ve MPB (iki fazlı bölge) faz geçişlerinde hangi bölgede olduğu da tespit edilmiştir.

Sinterleme sonrası seramiklerin yoğunluk ölçümleri için geometrik hesaplama ve Arşimet yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk ölçümünde her kompozisyonundan 5’er numune hazırlanmıştır ve ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Geometrik hesaplama ile yoğunluk, ölçümünde pelet numunelerin pres sonrası, CIP sonrası, bağlayıcı giderme

sonrası ve sinterleme sonrası geometrik ölçümleri alınıp yoğunlukları hesaplanmıştır. Teorik yoğunluklar ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$d_{teo} = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{\left(\frac{W_1}{d_1}\right) + \left(\frac{W_2}{d_2}\right) + \left(\frac{W_3}{d_3}\right)}$$

Burada W_1 , W_2 , W_3 sırasıyla KBT, BT ve NBT tozlarının ağırlıkça oranları, d_1 , d_2 ve d_3 ise KBT için $5,95 \text{ g/cm}^3$, BT için $6,02 \text{ g/cm}^3$ ve NBT için $5,98 \text{ g/cm}^3$ olmak üzere yoğunluk değerleridir. Pelet numunelerin yoğunluk oranı geometrik olarak hesaplanan yoğunluğun teorik yoğunluğa oranına göre hesaplanmaktadır ($p (\%) = d_{geo}/d_{teo}$). Sinterleme sonrası ayrıca Arşimet yöntemiyle de yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Arşimet yöntemine göre yoğunluk belirlenmesi, bir sıvıya batırılan cismin yerine geçtiği sıvı ağırlığına eşit miktarda ağırlık kaybetmesi esasına dayanarak gerçekleştirilir. Ölçümler sırasında numune metal bir askı ile sıvı içerisine daldırılır ve $\pm 0,01$ gram hassasiyetteki terazi ile ölçüm yapılır. Yoğunluk ölçümleri esnasında sıvı olarak ise saf su (yoğunluğu 1 g/cm^3) kullanılmıştır.

Sinterlenen ve pelet haline getirilen seramiklerin düz yüzey ve yan yüzey mikroyapı incelemeleri için parlatma ve tane sınırlarının daha belirgin kılabilmek için termal dağlama işlemi yapılmıştır. Parlatma işleminin gerçekleştirilebilmesi için seramikler öncelikle soğuk kalıba alınmıştır. Daha sonraki aşamada parlatma cihazı ile, sırasıyla, Piano parlatma kâğıdı ve 9 mikronluk solüsyon ile 50 sn., Largo parlatma kâğıdı ve 6 mikronluk solüsyon ile 50 sn., Dac parlatma kâğıdı ile 3 mikronluk solüsyon ile 50 sn. ve son olarak Nap parlatma kâğıdıyla 1 mikronluk alümina solüsyon ile 50 sn. olacak şekilde parlatma işlemi yapılmıştır.

Parlatma sonrası seramikler, soğuk kalıp içerisinden manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 50°C 'de 10 dakika tutularak termal dağlama yapılmak üzere alınmıştır. Termal dağlama işlemi 10°C/dk. ısıtma hızı ile 950°C 'de 45 dk. süre ile gerçekleştirilmiştir.

Termal dağlama sonrası seramiklerin düz yüzey ve yan yüzey mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Ultra Plus) analizi ile yapılmıştır. Hazırlanan numune şarjlanmayı engellemek için Altın-Paladyum ile 35 sn. boyunca kaplanmıştır. Morfoloji görüntüleri 5 kV'lık bir hızlanma voltajı altında toplanmıştır. SEM analizi sonrası tanelerin boyut ve dağılımları Image-J görüntü analiz ve düzenleme programı kullanılarak belirlenmiştir.

Elektriksel ölçümler için seramiklerin elektrotlanması gümüş pasta (Sigma Aldrich) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gümüş pasta ile elektrotlanan seramikler 100°C’de 30 dakika boyunca kurlenmiştir. Elektrotlama sonrası seramiklerin ferroelektrik histerezis eğrileri ve deplasman grafikleri Radiant LC-II ferroelektrik test sistemi ile 20-40 kV/cm elektrik alanları altında 100 Hz. frekansta oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Ferroelektrik malzemeler ferroelektrik alanların rastgele yönelmiş olmasından dolayı piezoelektrik özellik göstermediğinden kutuplama işlemi ferroelektrik alanı elektrik alanla aynı yönde hizalamak için seramik numuneye bir direkt akım (DC) uygulanır. Kutuplama işlemi için ise yüksek güç kaynağı (KEITHLEY 2410 (1100V)), hassas sıcaklık kontrolörü (Julabo F32) ve yüksek gerilimli güç amplifikatörü (TREK 609 B) kullanılmıştır. Kutuplama işlemi 2.5 kV/mm elektrik alan altında, 80°C’de, 20 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Kutuplama, yüksek elektrik alan altında yapıldığından, ark oluşmaması için silikon yağ içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Kutuplama sonrası seramiklerin piezoelektriklik kat sayısı (d_{33}) değerleri d_{33} metre (SINOCERA YE2730A) kullanılarak ölçülmüştür.

Seramiklerin dielektrik kat sayısı (ϵ) ve dielektrik kayıp ($\tan. \delta$) değerleri LCR metre (KEYSIGHT, E4980AL), sıcaklık kontrolörü (aixACCT) yüksek voltaj güç kaynağı (TREK 610E) ve aixACCT TF analizör 1000 cihazları ile 25-250°C sıcaklıkları arasında, sıcaklığın fonksiyonu olarak 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekanslarında ölçülmüştür.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Matris Tozunun Faz Gelişimi

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarına göre üretilen tozların $5^\circ C/dk.$ hız ile $25^\circ C - 1000^\circ C$ arasında TG-DTA (TA Q600) analizi ile kalsinasyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

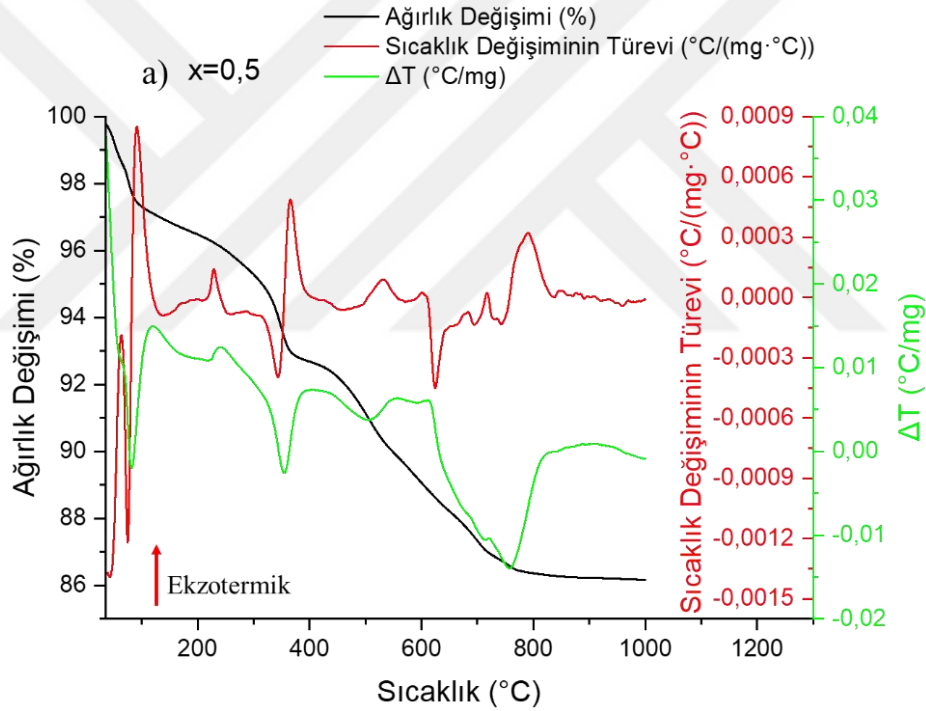
Kalsinasyon sonrası faz oluşumu XRD cihazı ile faz analizi yapılarak belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi ile perovskit faz elde edilmek üzere optimize edilmiştir. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarına göre üretilen, $880^\circ C$ 'de kalsine edilen seramiklerin 0,2 tarama hız ile 10-80, 44-49 ve 65-70 dereceleri arasında XRD (Bruker D2 Phaser) cihazı ile faz analizleri belirlenmiştir.

Şekil 4.1.a'da $x=0,5$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TG-DTA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. TG eğrisine göre $25-183^\circ C$, $183-398^\circ C$ ve $398-796^\circ C$ sıcaklıkları arasında toplamda 3 basamakta kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. İlk aşamada $25-183^\circ C$ sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yüzeye adsorbe olmuş su ve organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [131,132]. Su tutumu başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkali karbonatların yüksek higroskopik davranışı nedeniyle meydana gelmektedir. İkinci aşamada $183-398^\circ C$ sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan kimyasal su ve kalan organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü aşamada $398-796^\circ C$ sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan karbonatların CO_2 olarak buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Buharlaşan CO_2 miktarı %6,9 olarak tespit edilmiştir. Bu değer de kimyasal reaksiyon sonucunda yapıdan uzaklaşması beklenen CO_2 miktarı ile uyumludur.

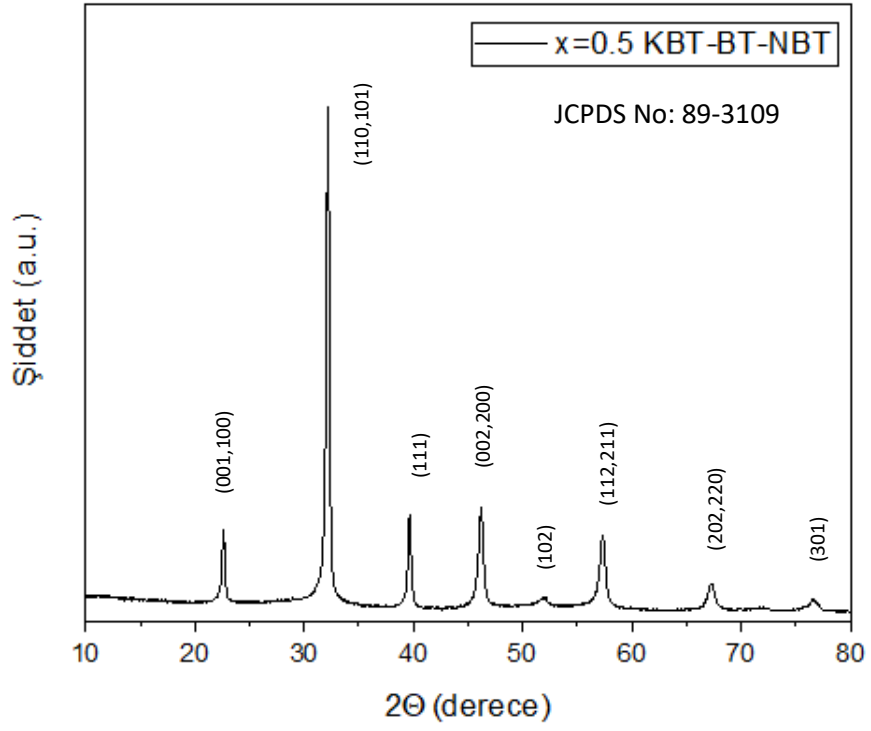
DTA grafiğine göre $80^\circ C$ 'deki endotermik pikin bünyedeki suyun, $100^\circ C$ 'deki ekzotermik pikin ise bazı organiklerin yandığı reaksiyon düşünülmektedir. $260^\circ C$ 'deki ekzotermik küçük pikin bünyedeki bazı kalan organiklerin yandığı ekzotermik reaksiyon, $380^\circ C$ 'deki endotermik pikin ise yapı içerisinde bulunan kimyasal suyun uzaklaştığı reaksiyon olduğu düşünülmektedir. $398^\circ C$ 'de görülen keskin ekzotermik pik ile başlayan $796^\circ C$ 'ye kadar devam eden endotermik ekzotermik reaksiyon piklerine göre KBT-BT-NBT sisteminin ara fazları olan bizmut titanat, alkali polititanat ve piroklor ara fazlarının bu sıcaklıklarda oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı, yapıdaki karbonatların tamamen oksitlere dönüştüğü

855°C'den sonra da KBT-BT-NBT, kararlı olan saf perovskit faz olarak elde edilmiştir. TG-DTA analizinin sonuçlarına göre kütle kaybının olmadığı ve reaksiyonların tamamen bittiği en uygun sıcaklık olan 880°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Saf perovskit fazının elde edilmesi aşağıda sunulmakta olan x-ışınları kırınım difraksiyonu analiz ile de doğrulanmıştır.

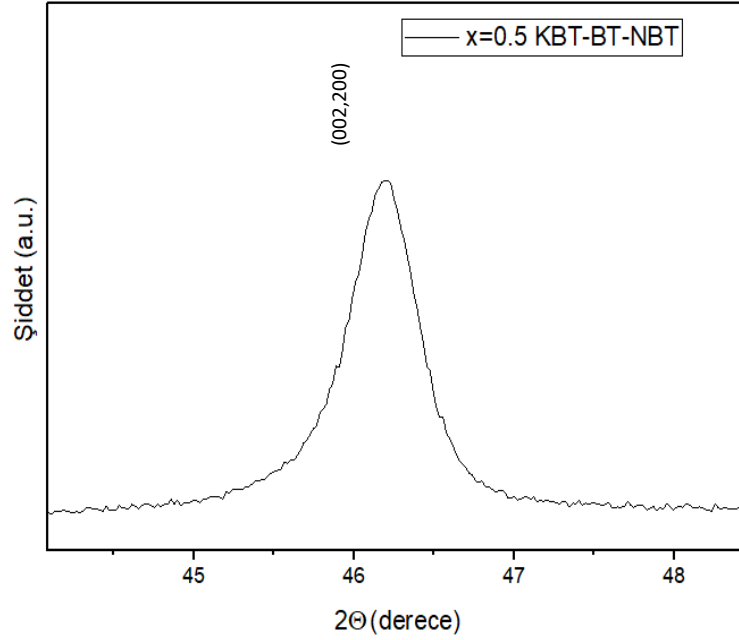
Şekil 4.1.b, 4.1.c ve 4.1.d'de $x=0,5$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup kalsinasyon sonrası faz analizi sonucunda saf perovskit yapı elde edilmiştir.



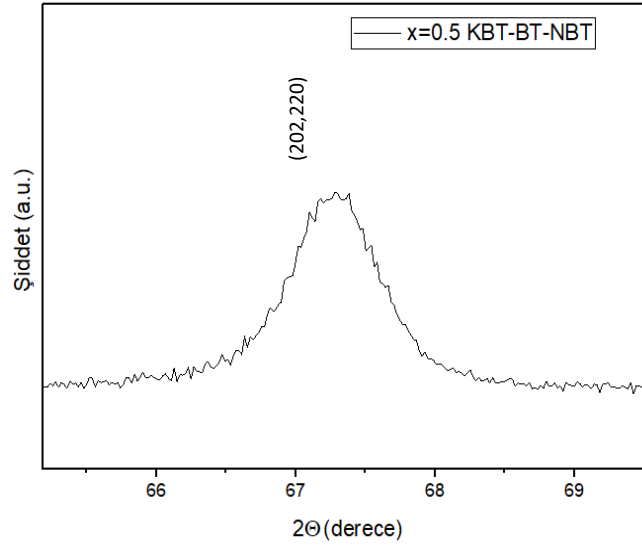
Şekil 4.1.a. Üretim sonrası $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$ kompozisyonunun TG-DTA grafiği



Şekil 4.1.b. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği



Şekil 4.1.c. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği



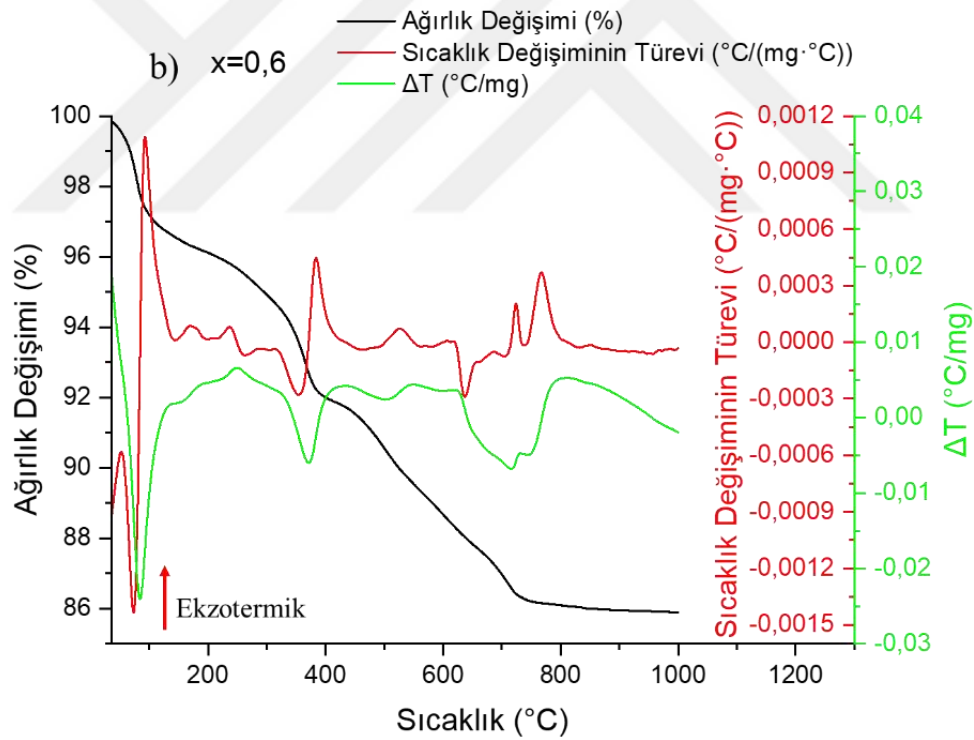
Şekil 4.1.d. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği

Şekil 4.2.a’da $x=0,6$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TG-DTA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. TG eğrisine göre 25-176°C, 176-392°C ve 392-748°C sıcaklıkları arasında toplamda 3 basamakta kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. İlk aşamada 25-176°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yüzeye adsorbe olmuş su ve organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [131,132]. Su tutumu başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkali karbonatların yüksek higroskopik davranışı nedeniyle meydana gelmektedir. İkinci aşamada 176-392°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan kimyasal su ve kalan organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü aşamada 392-748°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan karbonatların CO_2 olarak buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Buharlaşan CO_2 miktarı %6,3 olarak tespit edilmiştir. Bu değer de kimyasal reaksiyon sonucunda yapıdan uzaklaşması beklenen CO_2 miktarı ile uyumludur.

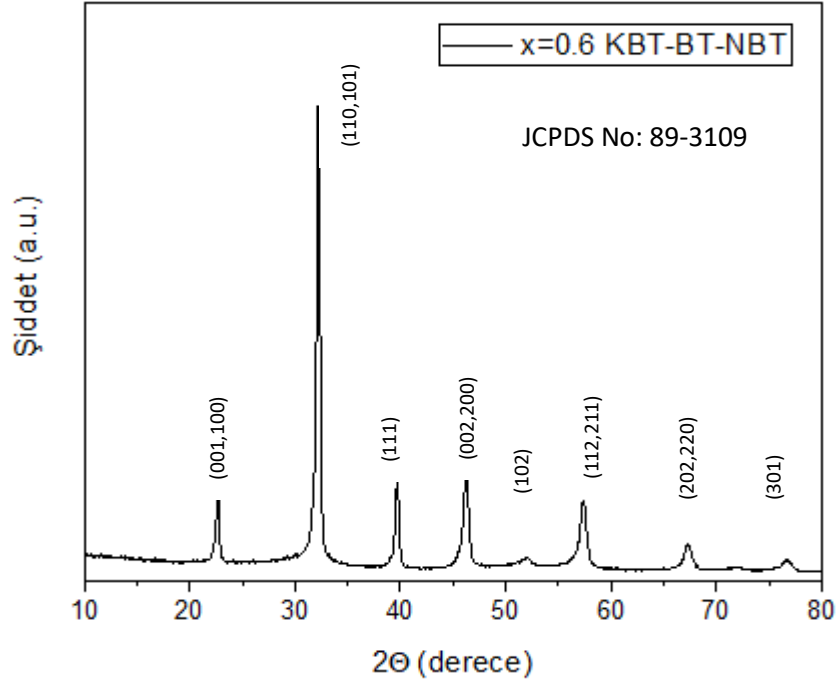
DTA grafiğine göre 76°C’deki endotermik pikin bünyedeki suyun, 110°C’deki ekzotermik pikin ise bazı organiklerin yandığı reaksiyon düşünülmektedir. 248°C’deki ekzotermik küçük pikin bünyedeki bazı kalan organiklerin yandığı ekzotermik reaksiyon, 375°C’deki endotermik pikin ise yapı içerisinde bulunan kimyasal suyun uzaklaştığı reaksiyon olduğu düşünülmektedir. 395°C’de görülen keskin ekzotermik pik ile başlayan 748°C’ye kadar devam eden endotermik ekzotermik reaksiyon piklerine göre KBT-BT-NBT sisteminin ara fazları olan bizmut titanat, alkali polititanat ve piroklor ara fazlarının

bu sıcaklıklarda oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı, yapıdaki karbonatların tamamen oksitlere dönüştüğü 843°C'den sonra da KBT-BT-NBT, kararlı olan saf perovskit faz olarak elde edilmiştir. TG-DTA analizinin sonuçlarına göre kütle kaybının olmadığı ve reaksiyonların tamamen bittiği en uygun sıcaklık olan 880°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Saf perovskit fazının elde edilmesi aşağıda sunulmakta olan x-ışınları kırınım difraksiyonu analiz ile doğrulanmıştır.

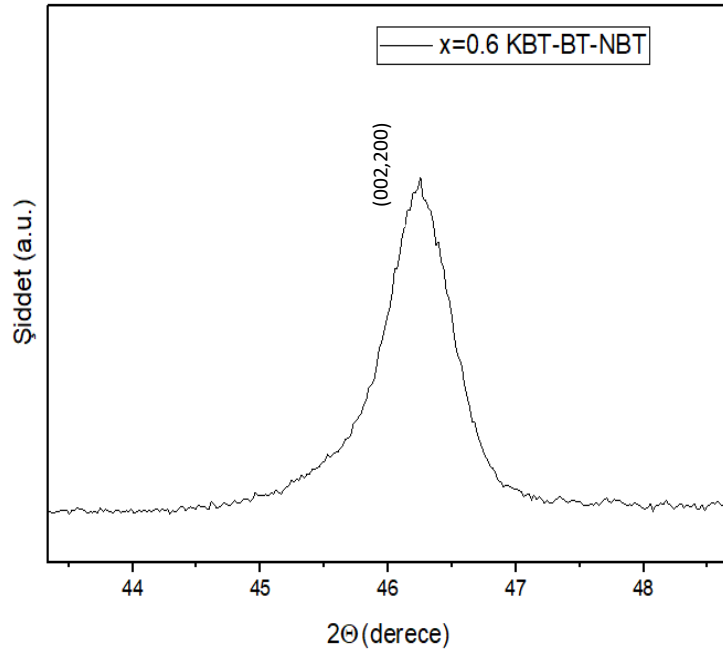
Şekil 4.2.b, 4.2.c ve 4.2.d'de $x=0,6$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup kalsinasyon sonrası faz analizi sonucunda saf perovskit yapı elde edilmiştir.



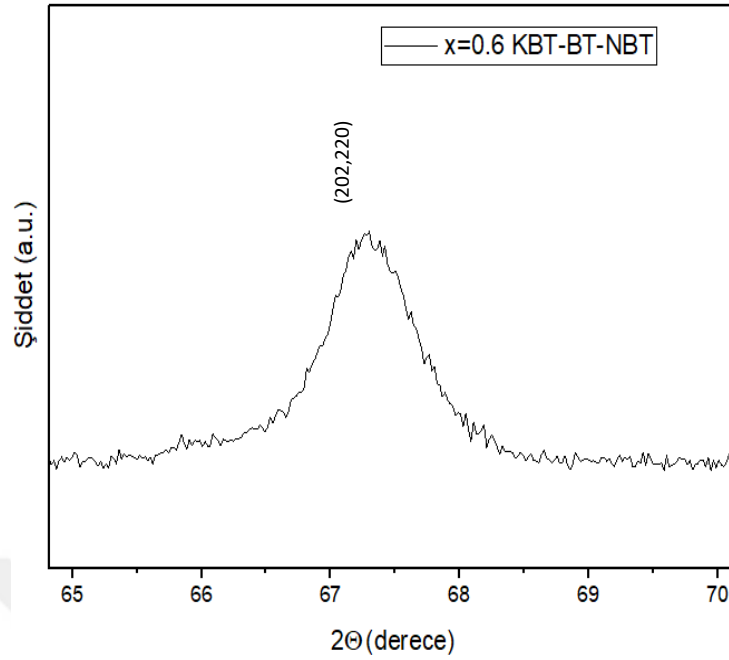
Şekil 4.2.a. Üretim sonrası $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,6$ kompozisyonunun TG-DTA grafiği



Şekil 4.2.b. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği



Şekil 4.2.c. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği



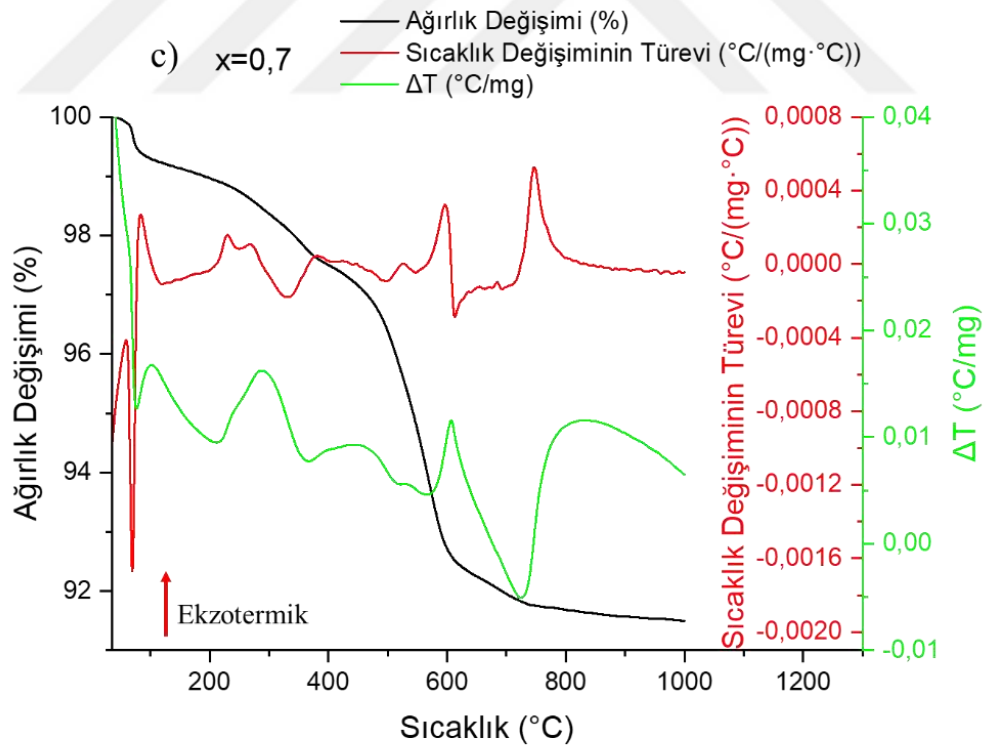
Şekil 4.2.d. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği

Şekil 4.3.a’da $x=0,7$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TG-DTA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. TG eğrisine göre 25-171°C, 171-386°C ve 386-736°C sıcaklıkları arasında toplamda 3 basamakta kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. İlk aşamada 25-171°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yüzeye adsorbe olmuş su ve organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [131,132]. Su tutumu başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkali karbonatların yüksek higroskopik davranışı nedeniyle meydana gelmektedir. İkinci aşamada 171-386°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan kimyasal su ve kalan organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü aşamada 386-748°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan karbonatların CO_2 olarak buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Buharlaşan CO_2 miktarı %5,3 olarak tespit edilmiştir. Bu değer de kimyasal reaksiyon sonucunda yapıdan uzaklaşması beklenen CO_2 miktarı ile uyumludur

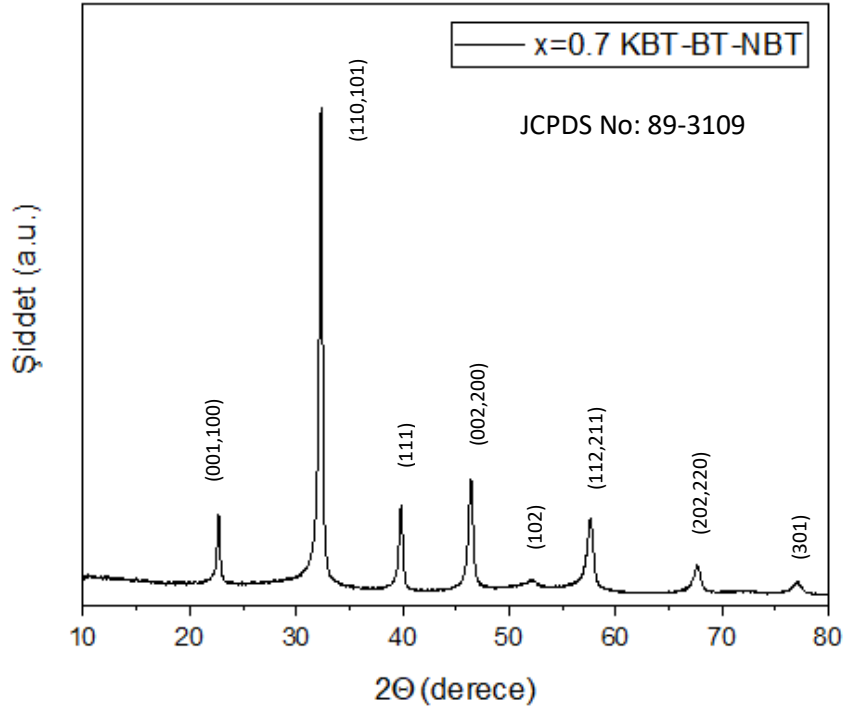
DTA grafiğine göre 72°C’deki endotermik pikin bünyedeki suyun, 102°C’deki ekzotermik pikin ise bazı organiklerin yandığı reaksiyon düşünülmektedir. 245°C ve 285°C’deki ekzotermik küçük piklerin bünyedeki bazı kalan organiklerin yandığı ekzotermik reaksiyon, 371°C’deki endotermik pikin ise yapı içerisinde bulunan kimyasal suyun uzaklaştığı reaksiyon olduğu düşünülmektedir. 590°C’de görülen keskin

ekzotermik pik ile başlayan 736°C'ye kadar devam eden endotermik ekzotermik reaksiyon piklerine göre KBT-BT-NBT sisteminin ara fazları olan bizmut titanat, alkali polititanat ve piroklor ara fazlarının bu sıcaklıklarda oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı, yapıdaki karbonatların tamamen oksitlere dönüştüğü 833°C'den sonra da KBT-BT-NBT, kararlı olan saf perovskit faz olarak elde edilmiştir. TG-DTA analizinin sonuçlarına göre kütle kaybının olmadığı ve reaksiyonların tamamen bittiği en uygun sıcaklık olan 880°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Saf perovskit fazının elde edilmesi aşağıda sunulmakta olan x-ışınları kırınım difraksiyonu analiz ile doğrulanmıştır.

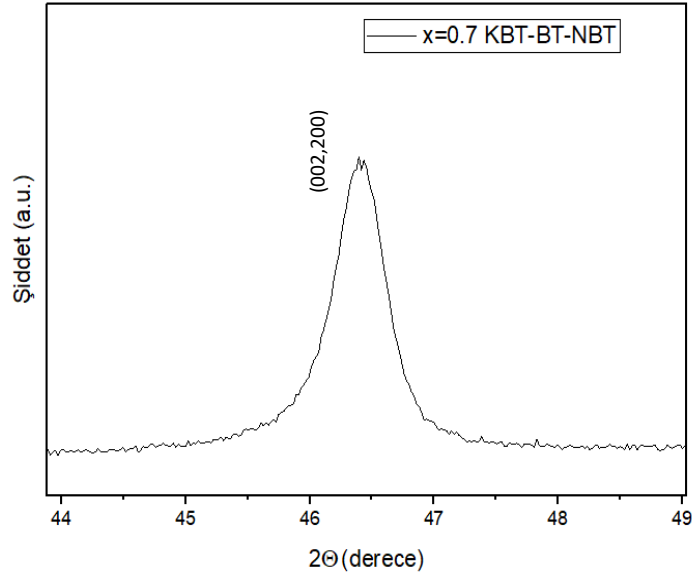
Şekil 4.3.b'de, 4.3.c'de ve 4.3.d'de $x=0,7$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup kalsinasyon sonrası faz analizi sonucunda saf perovskit yapı elde edilmiştir.



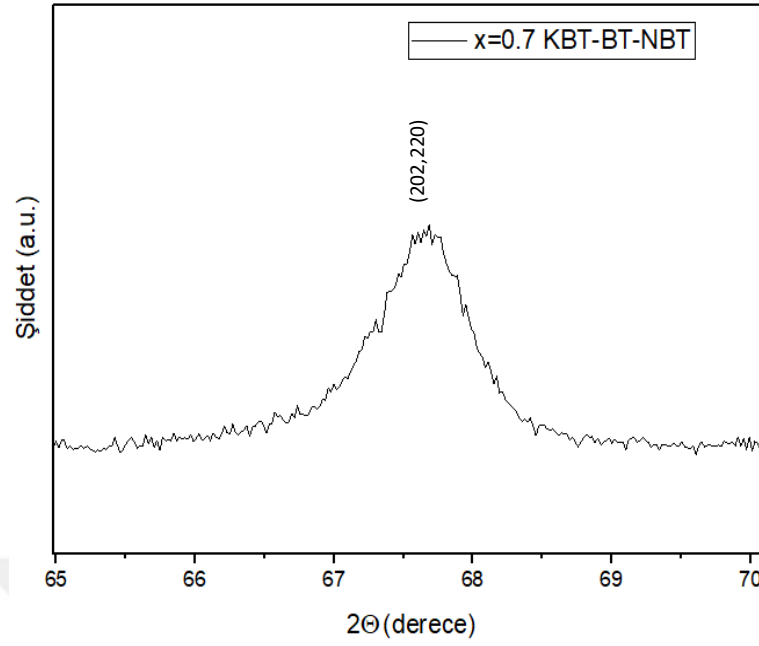
Şekil 4.3.a. Üretim sonrası $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,7$ kompozisyonunun TG-DTA grafiği



Şekil 4.3.b. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği



Şekil 4.3.c 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği



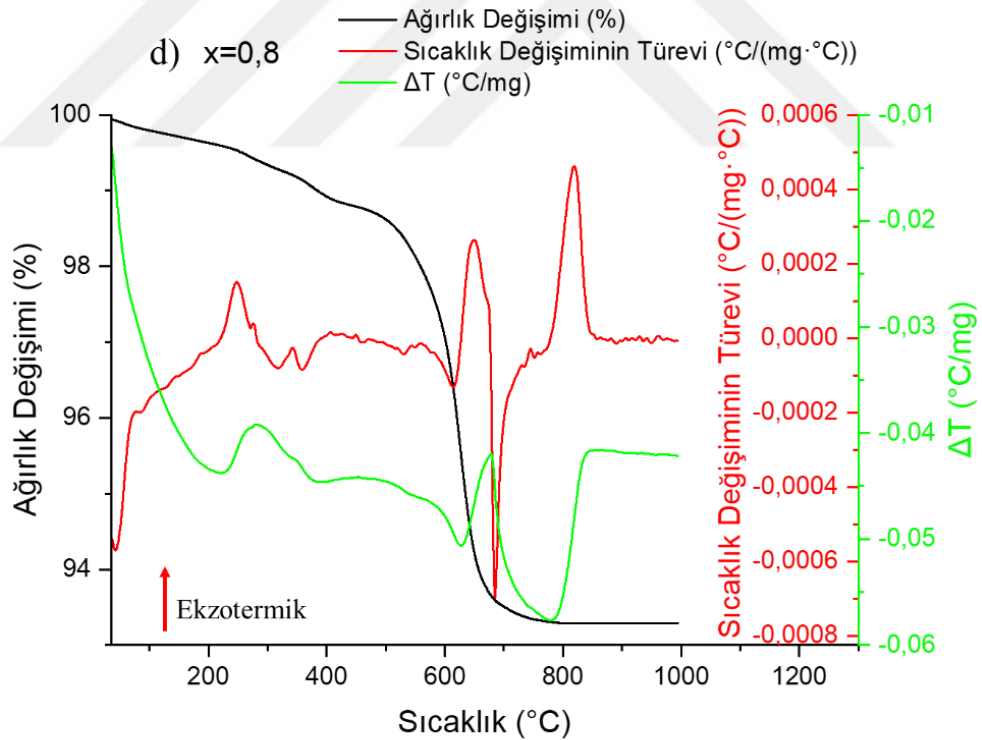
Şekil 4.3.d. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği

Şekil 4.4.a’da $x=0,8$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TG-DTA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. TG eğrisine göre 25-403°C ve 403-796°C sıcaklıkları arasında toplamda 2 basamakta kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. İlk aşamada 25-403°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yüzeye adsorbe olmuş su, kimyasal su ve kalan organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [131,132]. Diğer kompozisyonlarda gözlenen ilk aşamadaki (25-110°C) su ve organiklerin buharlaşmasına ait pikin $x=0,8$ kompozisyonunda gözlenmemesinin sebebi numunenin zaten kurutulmuş olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. İkinci aşamada 398-705°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan karbonatların CO_2 olarak buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Buharlaşan CO_2 miktarı %4,9 olarak tespit edilmiştir. Bu değer de kimyasal reaksiyon sonucunda yapılan uzaklaşması beklenen CO_2 miktarı ile uyumludur.

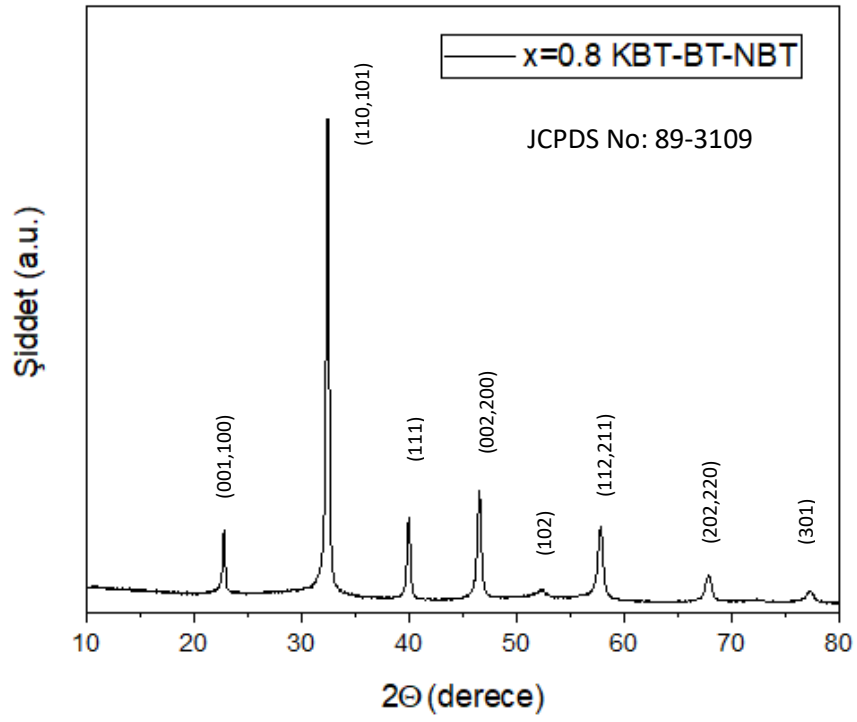
DTA grafiğine göre 70°C’deki endotermik pikin bünyedeki suyun uzaklaştığı reaksiyon olduğu düşünülmektedir. 255°C’deki ekzotermik küçük pikin bünyedeki bazı kalan organiklerin yandığı ekzotermik reaksiyon, 330°C ve 372°C’deki iki küçük endotermik pikin ise yapı içerisinde bulunan kimyasal suyun uzaklaştığı reaksiyonlar olduğu düşünülmektedir. 610°C’de görülen keskin ekzotermik pik ile başlayan 796°C’ye kadar devam eden endotermik ekzotermik reaksiyon piklerine göre KBT-BT-NBT

sisteminin ara fazları olan bizmut titanat, alkali polititanat ve piroklor ara fazlarının bu sıcaklıklarda oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı, yapıdaki karbonatların tamamen oksitlere dönüştüğü 822°C'den sonra da KBT-BT-NBT, kararlı olan saf perovskit faz olarak elde edilmiştir. TG-DTA analizinin sonuçlarına göre kütle kaybının olmadığı ve reaksiyonların tamamen bittiği en uygun sıcaklık olan 880°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Saf perovskit fazının elde edilmesi aşağıda sunulmakta olan x-ışınları kırınım difraksiyonu analiz ile doğrulanmıştır.

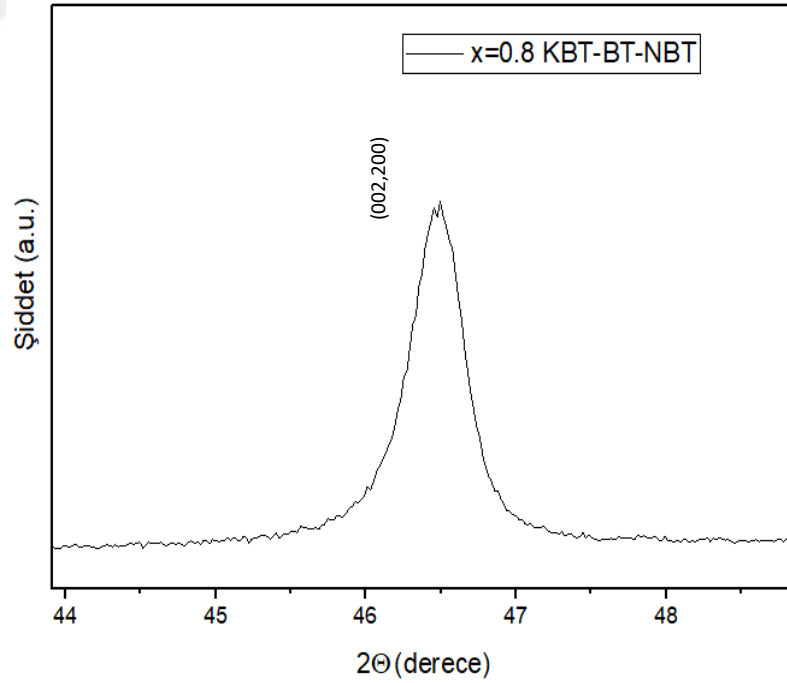
Şekil 4.4.b'de, 4.4.c'de ve 4.4.d'da $x=0,8$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup kalsinasyon sonrası faz analizi sonucunda saf perovskit yapı elde edilmiştir.



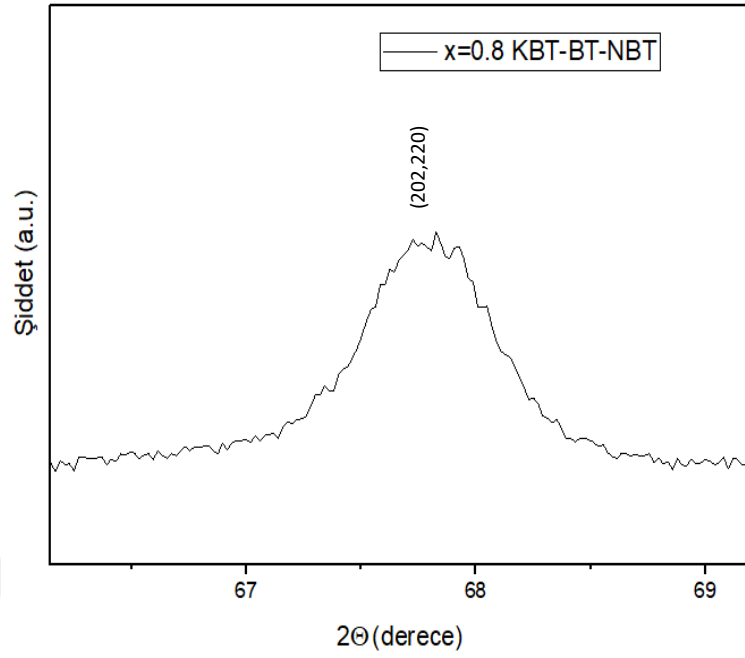
Şekil 4.4.a Üretim sonrası $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,8$ kompozisyonunun TG-DTA grafiği



Şekil 4.4.b. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonun 10-80° aralığında XRD grafiği



Şekil 4.4.c. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonun 44-49° aralığında XRD grafiği



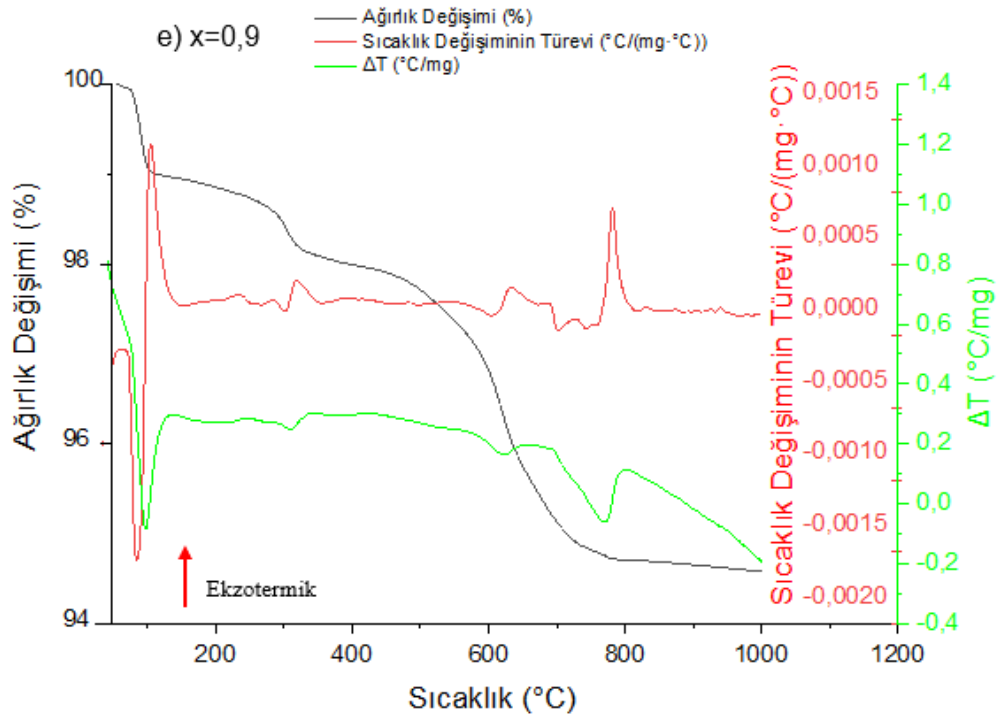
Şekil 4.4.d. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonunun 65-70° aralığında XRD grafiği

Şekil 4.5.a’da $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TG-DTA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. TG eğrisine göre 25-165°C, 165-382°C ve 382-645°C sıcaklıkları arasında toplamda 3 basamakta kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. İlk aşamada 25-165°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yüzeye adsorbe olmuş su ve organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [131,132]. Su tutumu başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkali karbonatların yüksek higroskopik davranışı nedeniyle meydana gelmektedir. İkinci aşamada 165-382°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan kimyasal su ve kalan organiklerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü aşamada 382-645°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı; yapıda bulunan karbonatların CO_2 olarak buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Buharlaşan CO_2 miktarı %4,2 olarak tespit edilmiştir. Bu değer de kimyasal reaksiyon sonucunda yapıdan uzaklaşması beklenen CO_2 miktarı ile uyumludur.

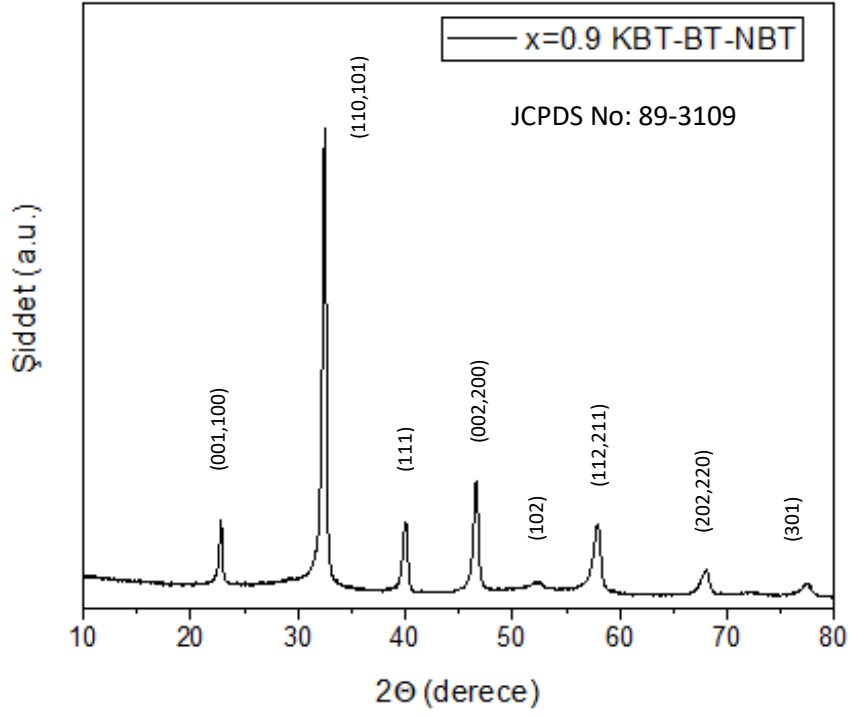
DTA grafiğine göre 95°C’deki endotermik pikin bünyedeki suyun, 106°C’deki ekzotermik pikin ise bazı organiklerin yandığı reaksiyon düşünülmektedir. 251°C ve 264°C’deki ekzotermik küçük piklerin bünyedeki bazı kalan organiklerin yandığı ekzotermik reaksiyon, 385°C’deki endotermik pikin ise yapı içerisinde bulunan kimyasal suyun uzaklaştığı reaksiyon olduğu düşünülmektedir. 625°C’de görülen keskin

ekzotermik pik ile başlayan 645°C'ye kadar devam eden endotermik ekzotermik reaksiyon piklerine göre KBT-BT-NBT sisteminin ara fazları olan bizmut titanat, alkali polititanat ve piroklor ara fazlarının bu sıcaklıklarda oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı, yapıdaki karbonatların tamamen oksitlere dönüştüğü 805°C'den sonra da KBT-BT-NBT, kararlı olan saf perovskit faz olarak elde edilmiştir. TG-DTA analizinin sonuçlarına göre kütle kaybının olmadığı ve reaksiyonların tamamen bittiği en uygun sıcaklık olan 880°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Saf perovskit fazının elde edilmesi aşağıda sunulmakta olan x-ışınları kırınım difraksiyonu analiz ile doğrulanmıştır.

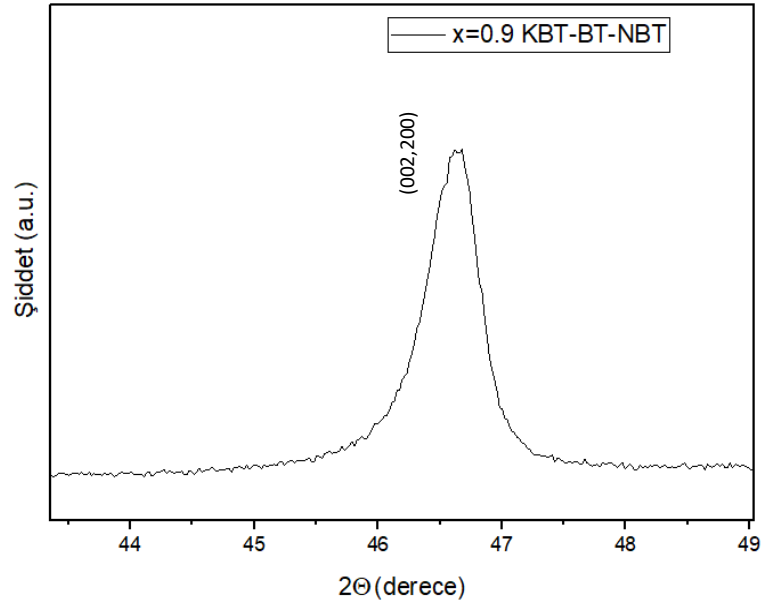
Şekil 4.5.b'de, 4.5.c'de ve 4.5.d'de $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup kalsinasyon sonrası faz analizi sonucunda saf perovskit yapı elde edilmiştir.



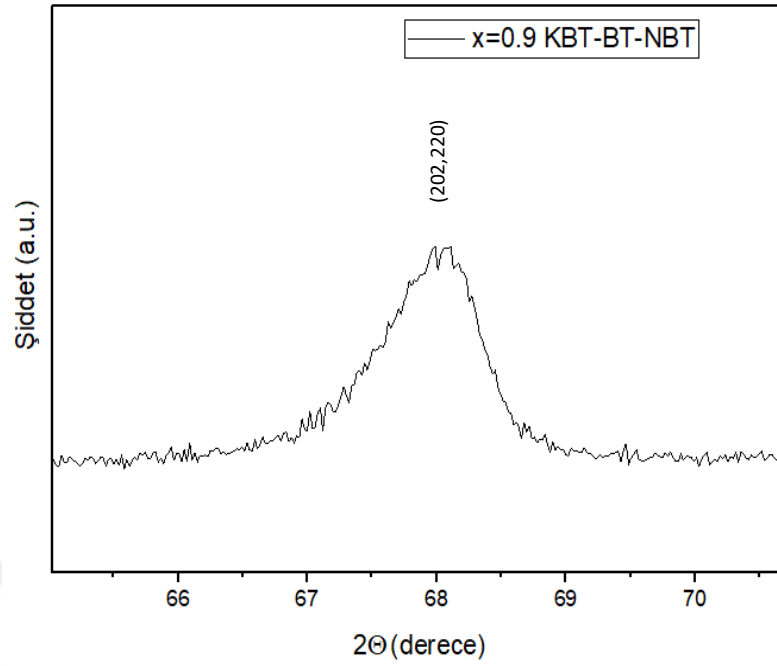
Şekil 4.5.a. Üretim sonrası $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,9$ kompozisyonunun TG-DTA grafiği



Şekil 4.5.b. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun 10-80° aralığında XRD grafiği



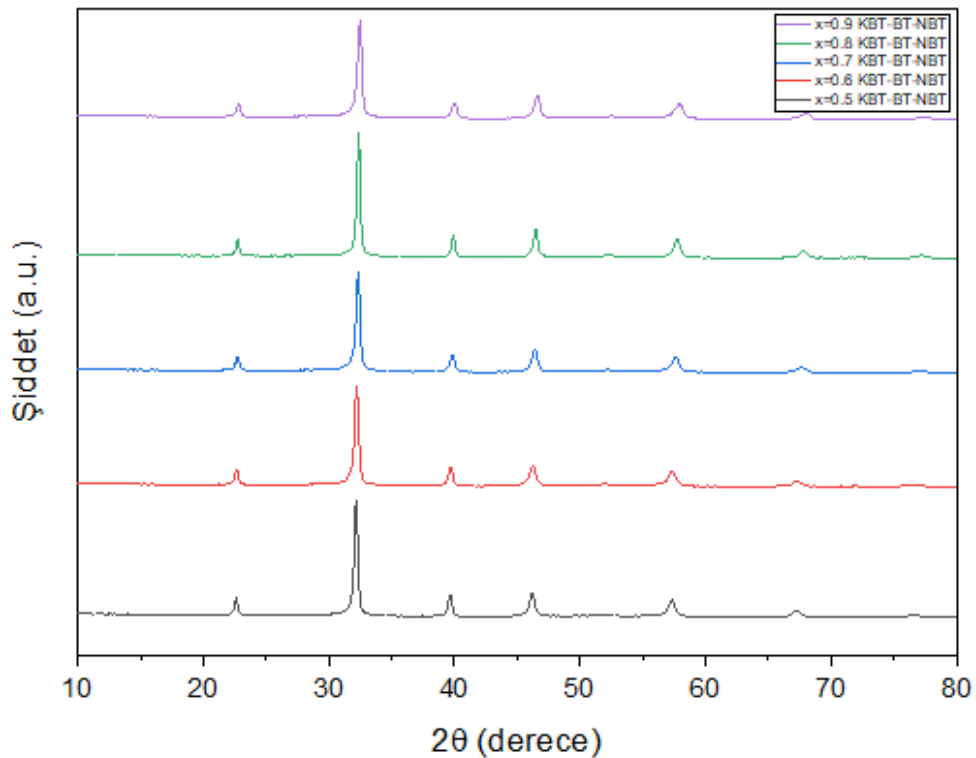
Şekil 4.5.c. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x) (K_0Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun 44-49° aralığında XRD grafiği



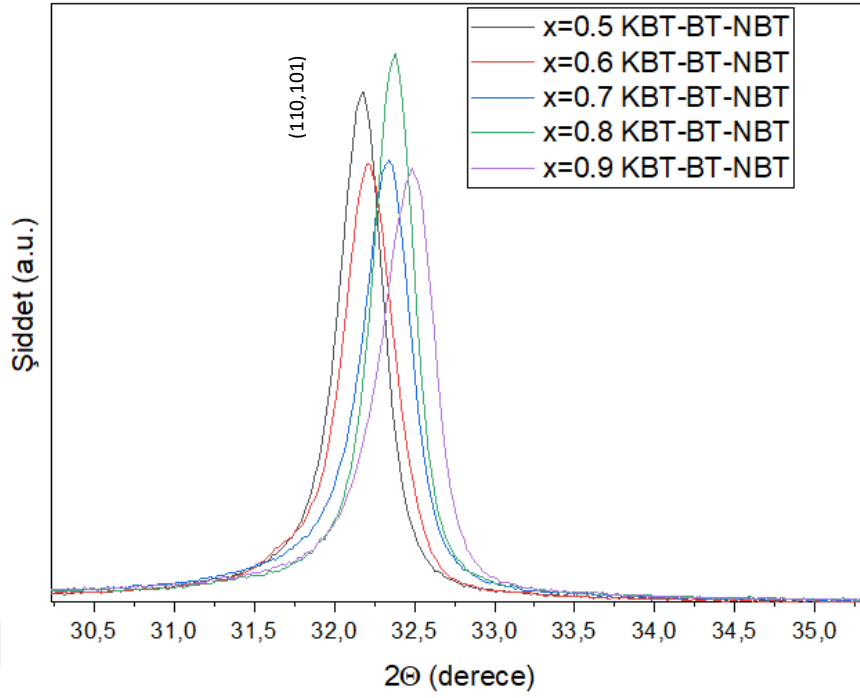
Şekil 4.5.d. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonun 65-70° aralığında XRD grafiği

Yukarıda verilen TG-DTA analiz sonuçlarından saf perovskit fazının oluşum sıcaklığının NBT, BT ve KBT'nin molar oranlarına bağlı olduğu gözlenmektedir. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,9$ kompozisyonuna doğru KBT ve BT oranı azaldıkça reaksiyonun tamamlanmasının yani perovskit fazının oluşumunun daha düşük sıcaklığa (855°C’den 805°C’ye) kaydığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise KBT ve BT’deki potasyum (atom yarıçapı, 280 pm) ve baryum (atom yarıçapı, 268 pm) iyonlarının NBT’deki sodyum (atom yarıçapı, 227 pm) ve bizmut (atom yarıçapı, 230 pm) iyonlarına göre daha büyük olması olabilir [135,136]. Yani büyük iyonların daha yavaş yayılması nedeniyle perovskit fazının oluşum sıcaklığı da daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Bu da reaksiyonun, potasyum ve baryum gibi yavaş yayılım sergileyen türlerin difüzyonu kontrol ettiğini göstermektedir [137]. Ayrıca ara fazların oluşmaya başladığı sıcaklığın, KBT ve BT miktarının azalmasıyla daha yüksek sıcaklıklara kaydığı tespit edilmiştir. Tüm bu bilgiler ışığında kalsinasyon sıcaklığı bütün kompozisyondaki matris tozları için, 5 °C/dk. ısıtma hızı ve 880°C sıcaklıkta 3 saat olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon sonrası her bir kompozisyondaki matris tozu için perovskit fazın oluşumu XRD analizi ile doğrulanmıştır.

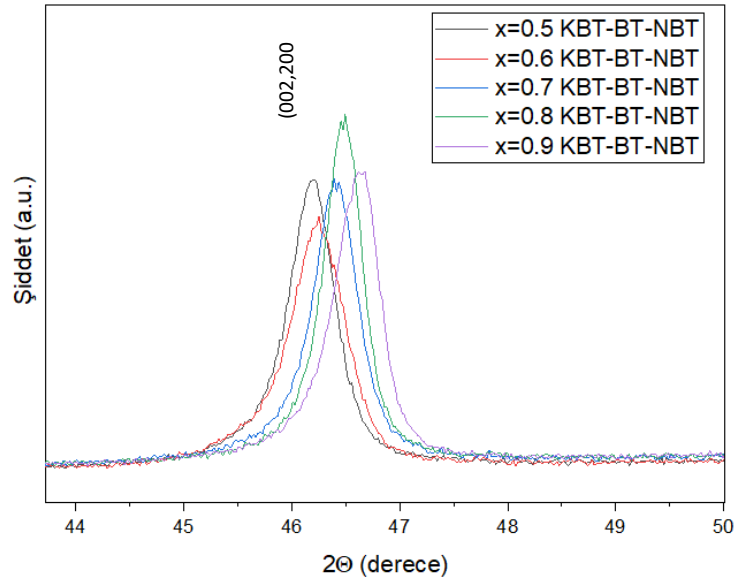
Şekil 4.6.a'da $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiklerini içeren analiz sonuçları sunulmaktadır. XRD grafiğinde $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,9$ kompozisyonuna doğru KBT-BT miktarı azaldıkça XRD kırınım tepe noktalarının konumunun daha yüksek açığa doğru kaydığı tespit edilmiştir. Şekil 4.6.b ve Şekil 4.6.c'deki yakın çekim XRD grafiklerinden, piklerinin bütün kompozisyonlar için daha düşük açıdan daha yüksek açılara doğru kaymaları net olarak görülmektedir. XRD kırınım tepe noktalarının kayması yapı içerisine giren atomların yarı çap büyüklüklerinin birbirlerinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. KBT-BT-NBT sisteminde, K^+ (1.38 Å) ve Ba^{2+} (1.35 Å) atomlarının iyonik yarıçapının Na^+ (1.02 Å) ve Bi^{3+} (1.02 Å) atomunun iyonik yarıçapından daha büyük olması nedeniyle K^+ ve Ba^{2+} 'nin yapıya girmesi birim hücrelerin genişlemesine yol açmakta ve kırınım açısını daha düşük açı yönlerine doğru kaymasına neden olmaktadır [138]. Ayrıca bu durum, farklı mol oranlarında katkılanan KBT ve BT'nin NBT sisteminde yapı içerisinde bulunduğunun bir kanıtı olarak gösterilebilir [139-141].



Şekil 4.6.a. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının 10-80° aralığında XRD grafikleri



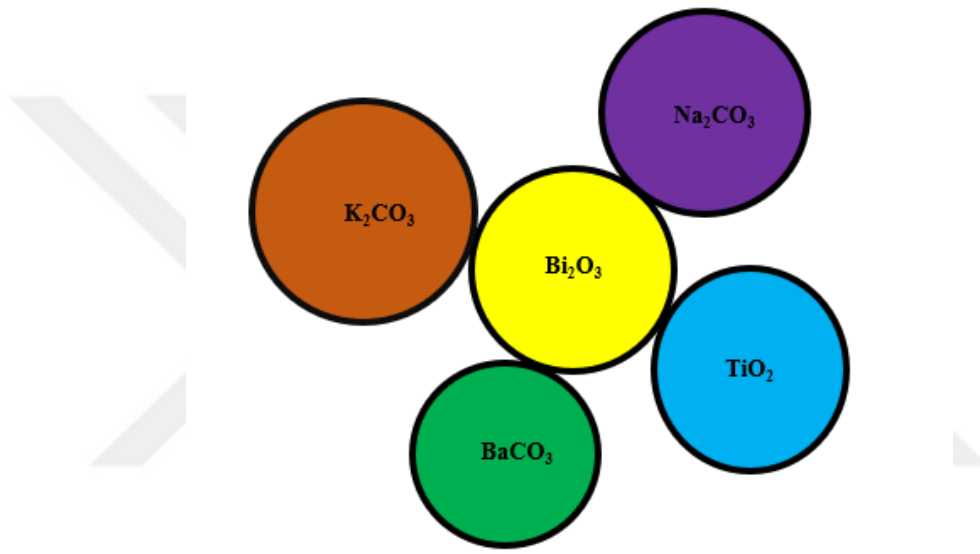
Şekil 4.6.b. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının 30-35° aralığında XRD grafikleri



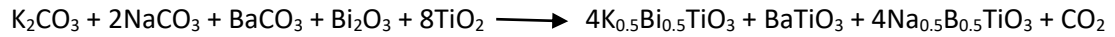
Şekil 4.6.c. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının 44-49° aralığında XRD grafikleri

Şekil 4.7’de katı hal reaksiyon üretim yöntemi kullanılarak üretilen $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması gösterilmektedir. Öncelikle başlangıç malzemesi olarak kullanılan K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $BaCO_3$, Bi_2O_3 ve TiO_2 homojen bir şekilde karıştırılır. Şekil 4.7.b’de gösterilen

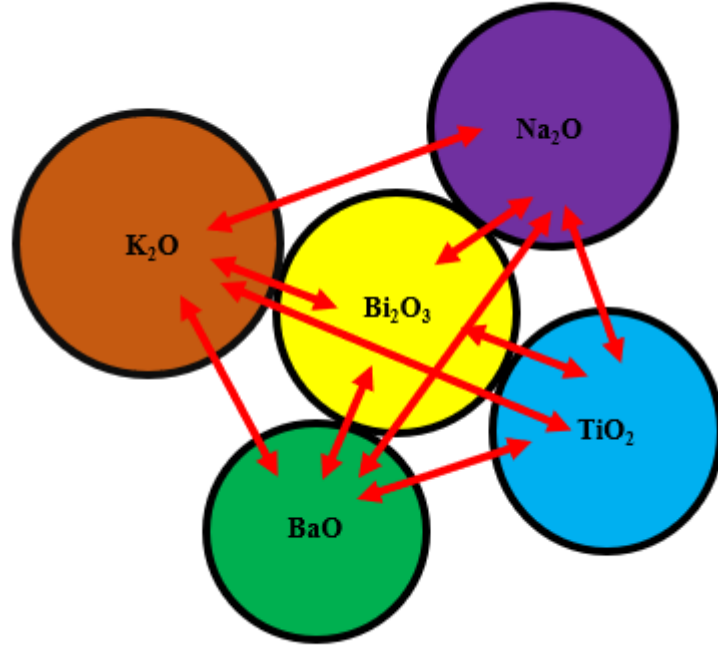
reaksiyon mekanizmasına göre yapıda bulunan karbonatlar ısıtılma işlemi ile yapıdan karbon dioksitin uzaklaşmasıyla oksitlerine dönüştürülerek KBT-BT-NBT 3'lü sistemi oluşturulur. Daha sonra Şekil K_2O , Na_2O , BaO , Bi_2O_3 ve TiO_2 tozlarının ısıtılma işlemi ile birbirleri arasında difüzyonu başlar. Difüzyonun başladığı ve KBT-BT-NBT sisteminin ilk oluştuğu bölge gösterilmektedir. Burada önemli olan partikül büyüklüğüdür. Partikül boyutu büyüdükçe tanelerin birbirleri arasındaki difüzyon yolu uzayacağından reaksiyon yavaşlayarak oluşum süresi uzamaktadır. Atomların birbirleri arasındaki difüzyonu tamamlandığında ise KBT-BT-NBT perovskit yapısı elde edilmiş olur.



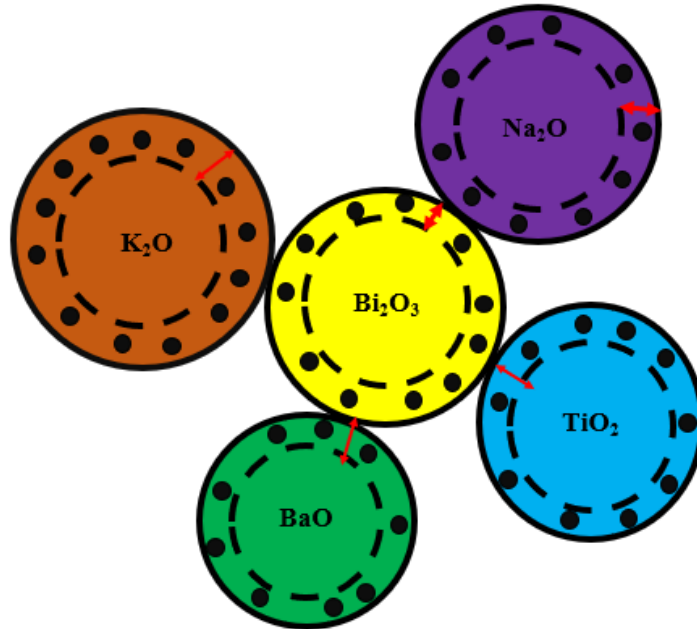
Şekil 4.7. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($KBT:BT=2:1$) sistemine ait olası oluşum mekanizması



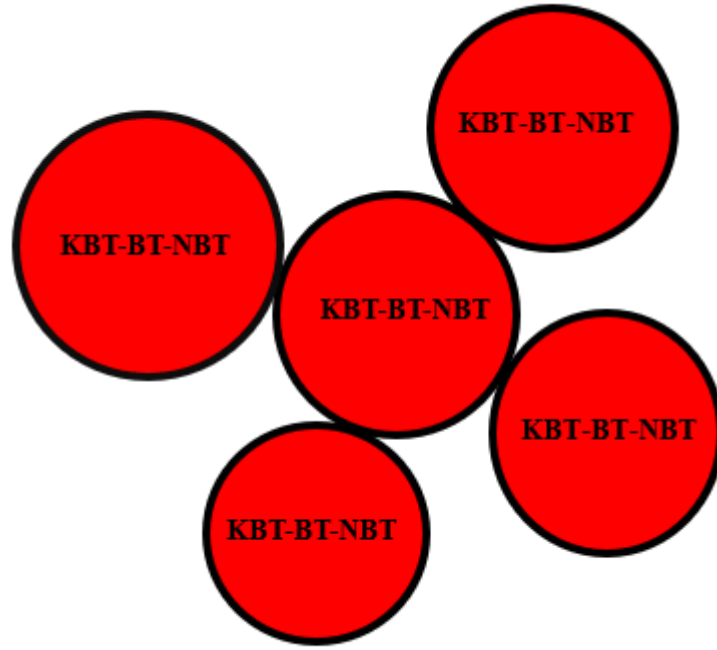
Şekil 4.7.b. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($KBT:BT=2:1$) sisteminde son ürüne ait reaksiyon mekanizması



Şekil 4.7. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($KBT:BT=2:1$) sistemine ait olası oluşum mekanizması



Şekil 4.7. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($KBT:BT=2:1$) sistemine ait olası oluşum mekanizması

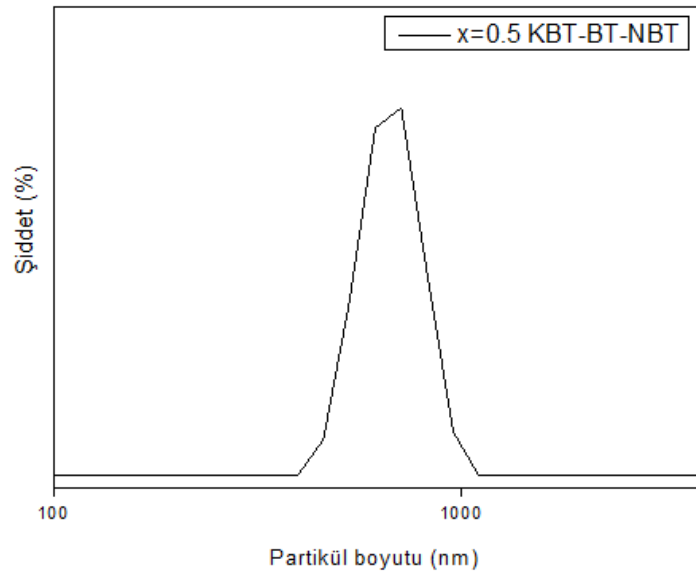


Şekil 4.7. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait olası oluşum mekanizması

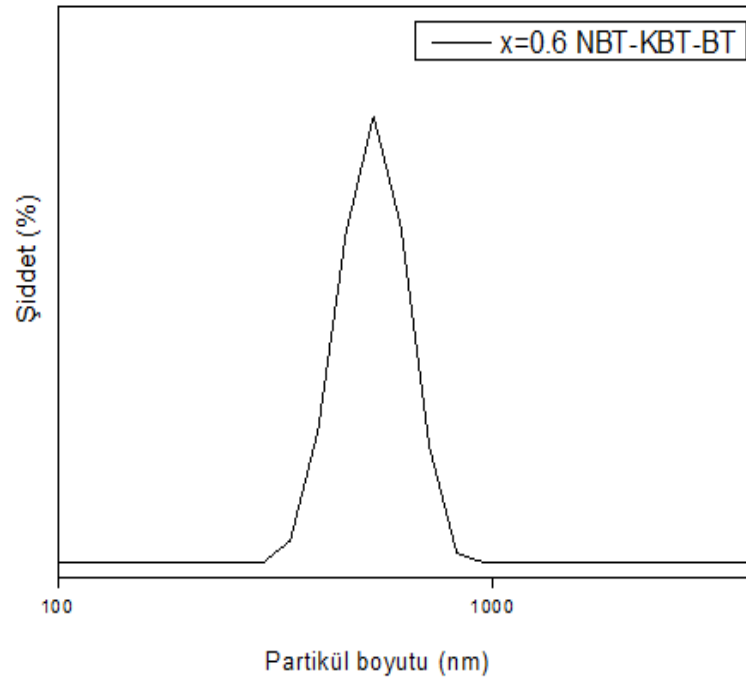
4.2.Üretilen Tozların Tane Şekli ve Boyutlarının İncelenmesi

Kalsinasyon sonrası bir diğer toz özelliği olan tane boyut dağılımı incelendiğinde $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 oranı ve $x=0.5$, $x=0.6$, $x=0.7$, $x=0.8$ ve $x=0.9$ mol oranlarında matris tozlarının tane boyut dağılımı grafikleri Şekil 4.8’de sunulmuştur.

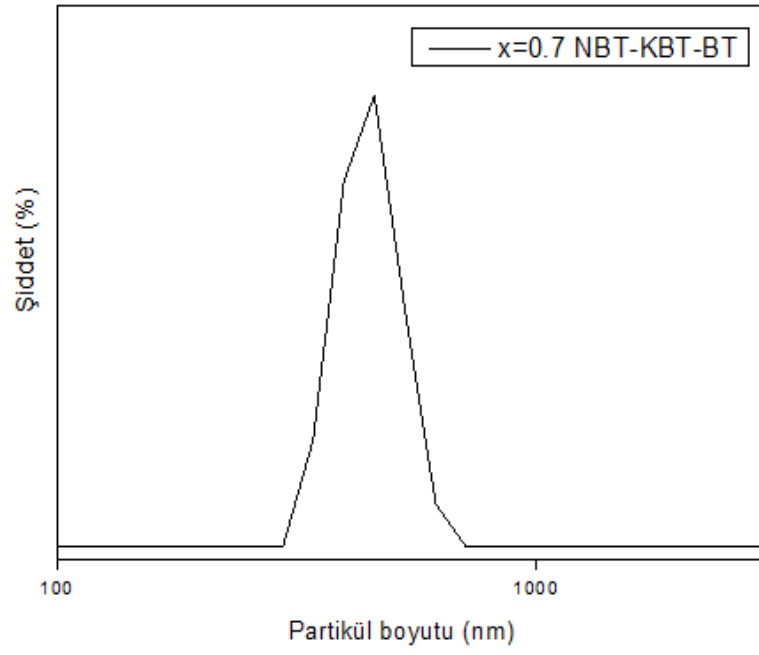
Şekil 4.8’de $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonundaki tozların d_{50} değerleri sırasıyla 554 nm, 483 nm, 452 nm 628 nm ve 427 nm olarak ölçülmüştür.



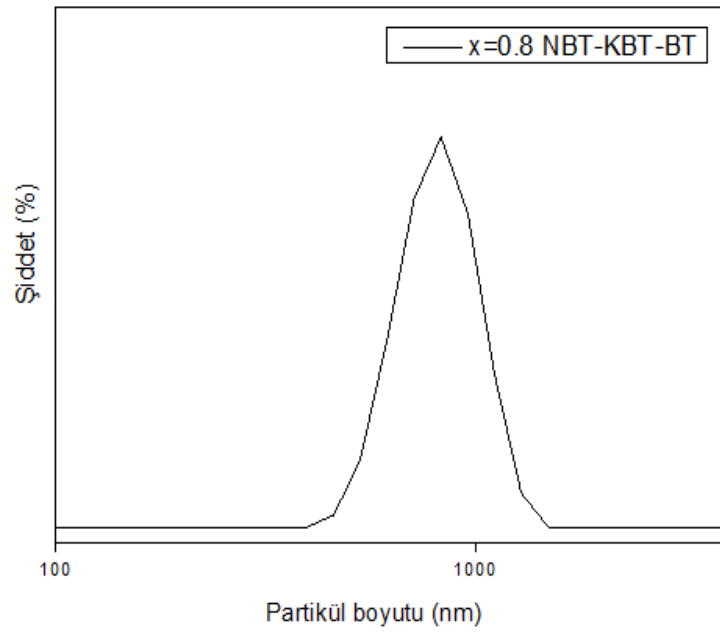
Şekil 4.8.a. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)$ - $xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği



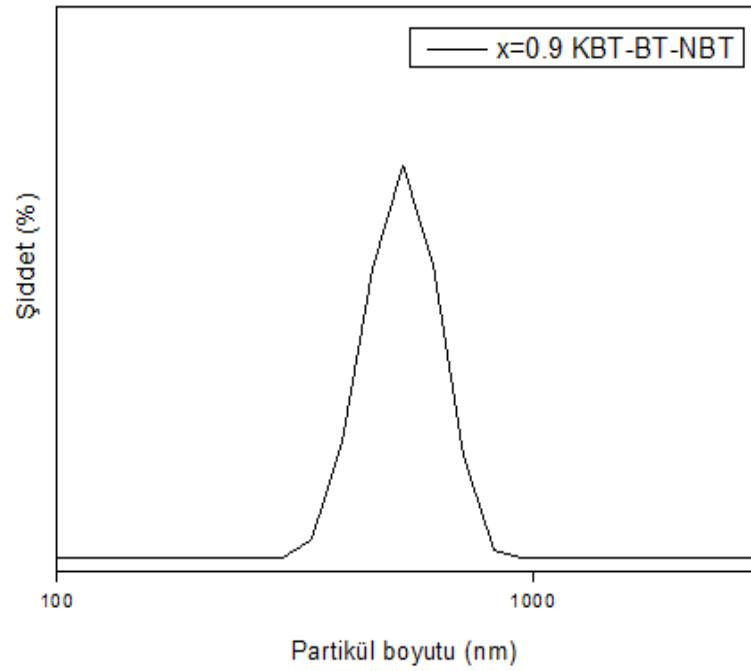
Şekil 4.8.b. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)$ $(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)$ - $xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği



Şekil 4.8.c. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği



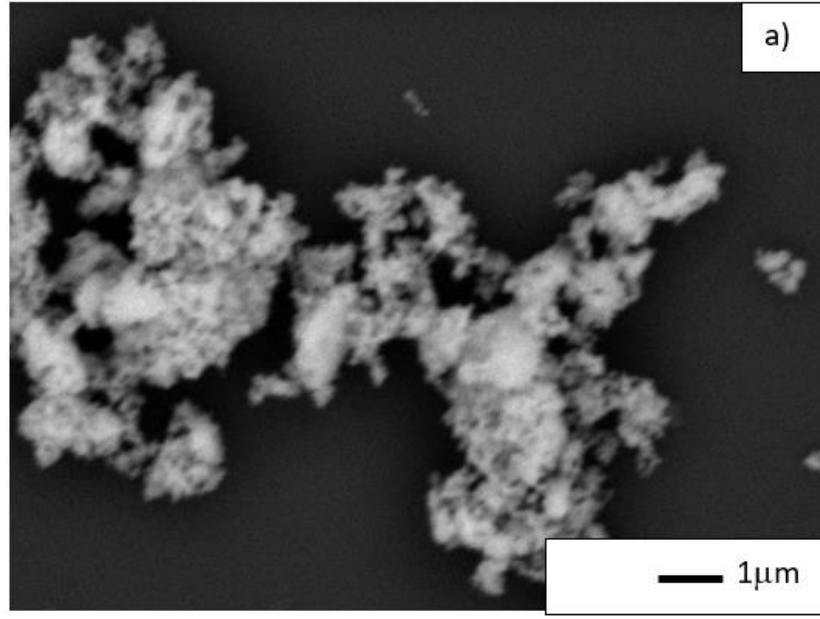
Şekil 4.8.d. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyona ait tane boyut dağılımı grafiği



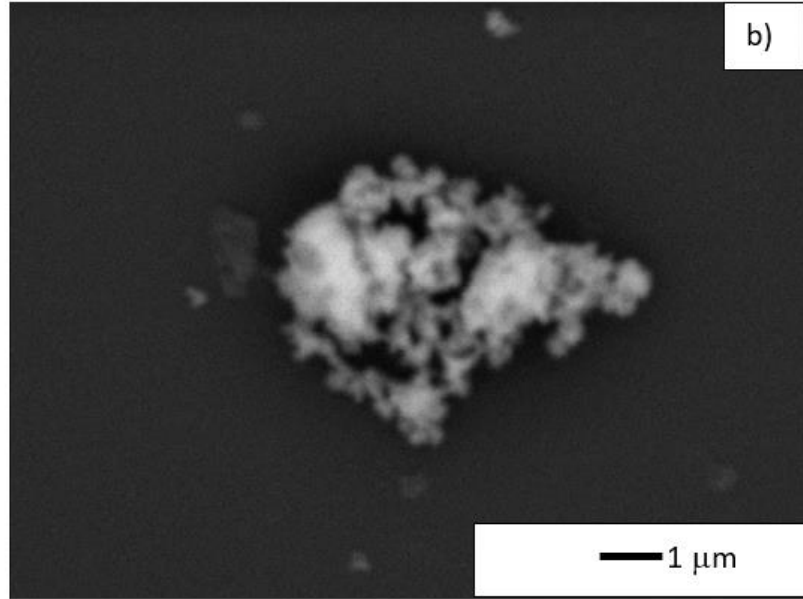
Şekil 4.8.e. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılımı grafiği

Yukarıdaki tane boyut analizi sonuçlarından $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarında matris tozlarının mikron altı boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Farklı kompozisyonlardaki tozların mikron altı elde edilmesinin önemi, daha sonraki aşamalarda bu tozlar matris tozu olarak kullanılacağından, yönlendirilecek malzeme ile difüzyonu arttırarak yönlendirme verimini yükseltme açısından önemlidir.

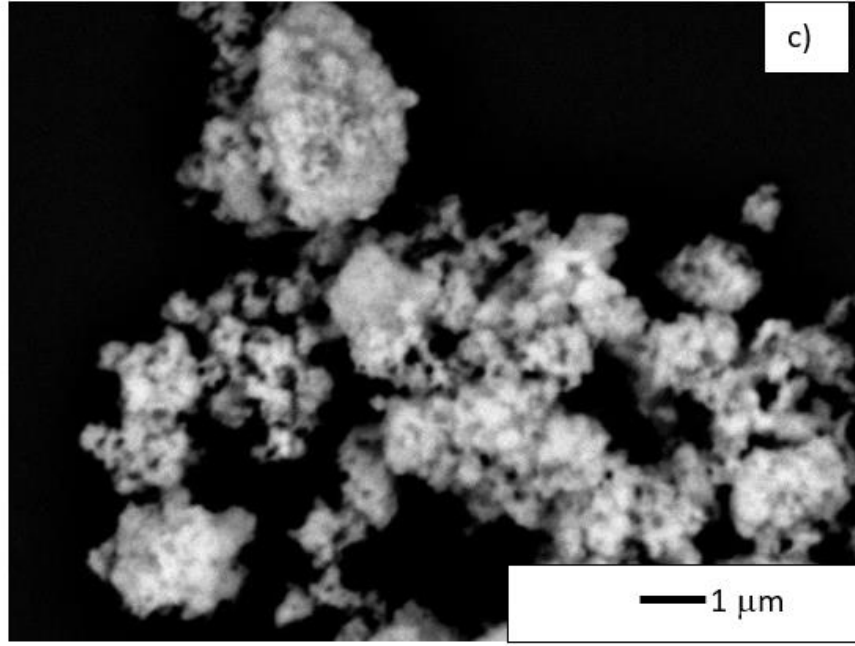
Kalsinasyon sonrası tozların morfoloji analizi yapılmıştır. Buna göre $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 oranı ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarında matris tozlarına ait SEM analizi görüntüleri Şekil 4.9'da sunulmuştur. Yukarıdaki şekillere göre matris tozlarının homojen tane boyut dağılımına, eş eksenli morfolojiye ve mikron altı boyuta sahip olduğu anlaşılmaktadır.



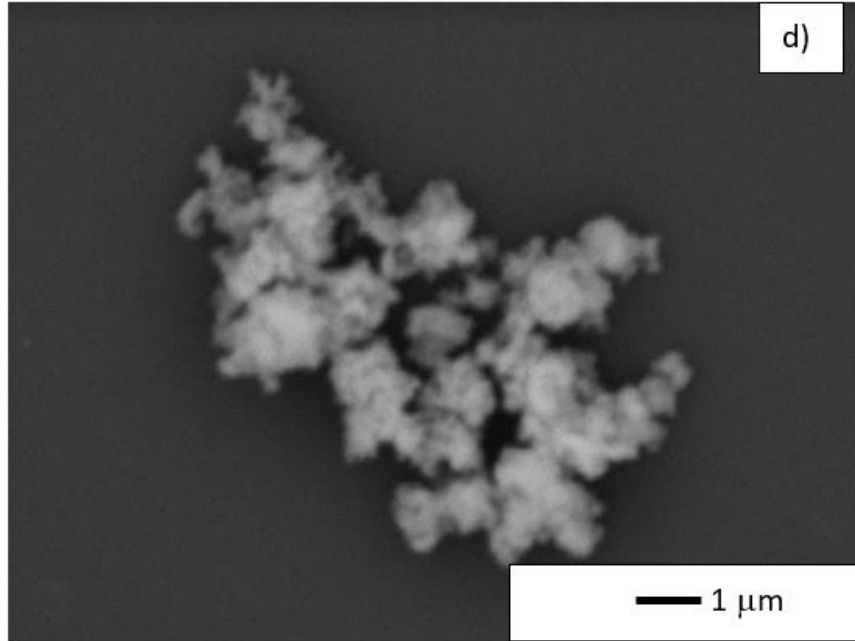
Şekil 4.9.a. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait SEM görüntüsü



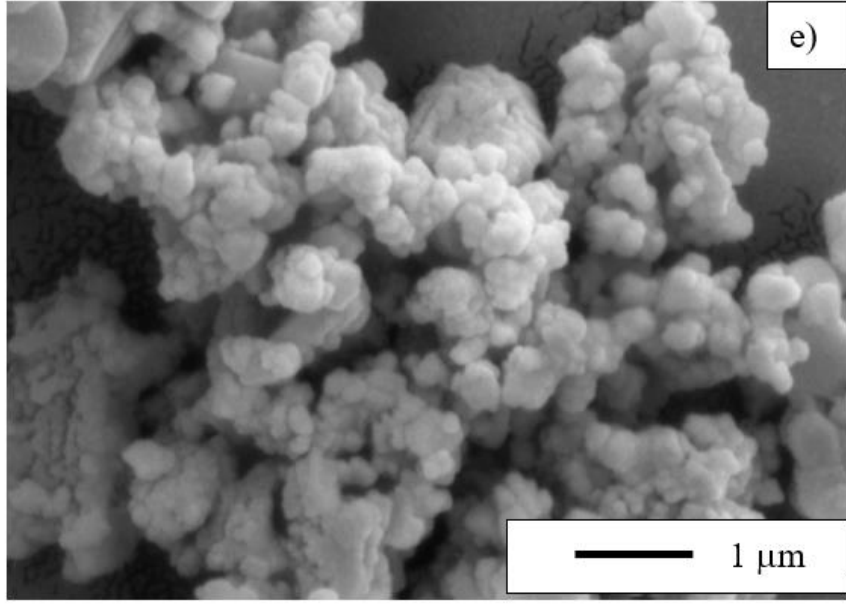
Şekil 4.9.b. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 4.9.c. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 4.9.d. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 4.9.e. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait SEM görüntüsü

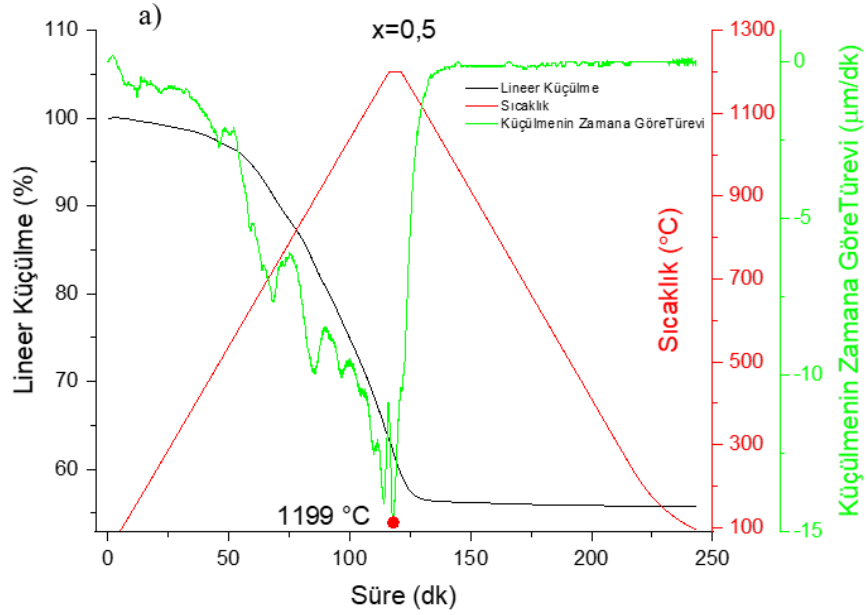
4.3. Üretilen Tozların Sinterlenme Davranışlarının İncelenmesi

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarına göre üretilen, seramiklerin 25-1200°C dereceleri arasında TMA cihazı sinterleme sıcaklıkları belirlenmiştir. Farklı kompozisyonlardaki seramiklerin TMA analiz sonuçları Şekil 4.10’da sunulmuştur. Seramiklerin en hızlı küçülmeye uğradıkları sıcaklıklar ile bu malzemelerin sinterleme sıcaklıkları tespit edilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme, kalsine edilmiş partiküller arasındaki gözeneklerin küçülmesiyle, partikül büyümesi ve bitişik partiküller arasında kuvvetli bağ oluşumudur. Toz bir bağlayıcı ile karıştırılır ve daha sonra bir hidrolik pres kullanarak bir topak formunda sıkıştırılır ve seramik haline getirilir. Sinterleme, malzemeyi sıkı bir şekilde paketlenmiş tanecikler ve rasgele dağılmış kristalografik yönelimi güçlü, yoğun bir seramik gövdeye dönüştürür. Yüzeyle ilişkili fazla enerjinin azaltılması sinterleme işleminin itici gücüdür. Katı/buhar arayüzü, katı/katı arayüz haline gelir ve tane büyüme mekanizması numuneye yoğunlaşma sağlar. Sinterleme sıcaklığı genellikle kalsinasyon sıcaklığından daha yüksek, ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda uygulanmaktadır [142].

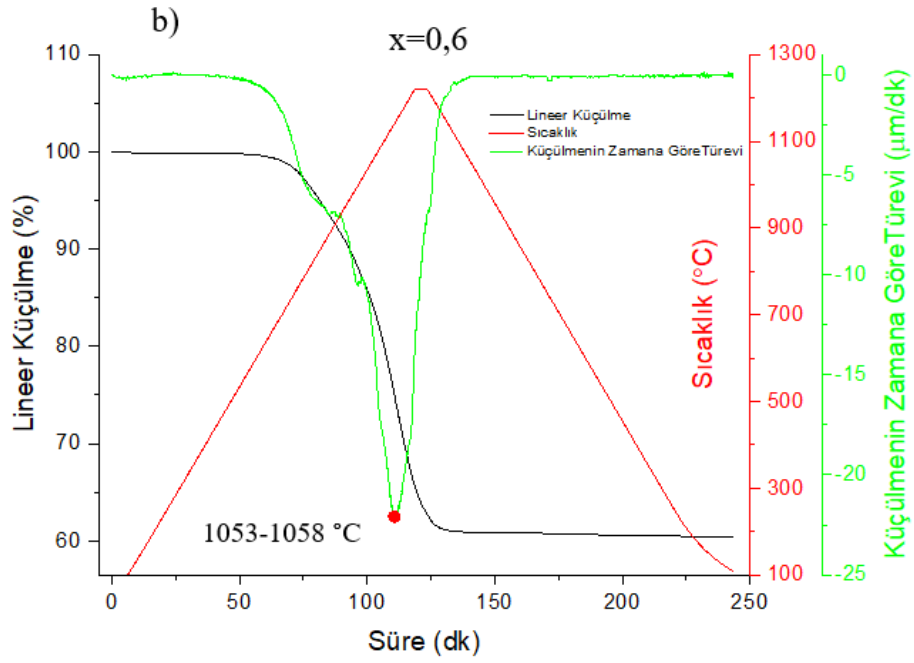
Şekil 4.10.a’da $x=0,5$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TMA eğrilerini içeren analiz sonucu

gösterilmektedir. Küçülmenin zamana göre türevi eğrisine göre en hızlı küçülmenin meydana geldiği sıcaklık 1199°C olarak belirlenmiştir.



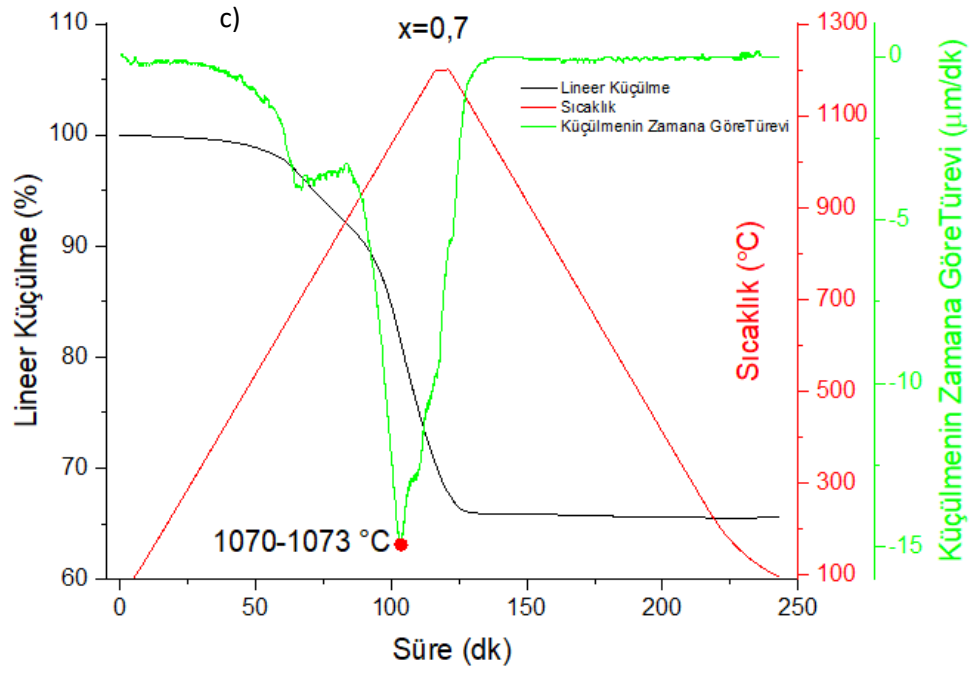
Şekil 4.10.a. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait TMA grafiği

Şekil 4.10.b'de $x=0,6$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TMA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. Küçülmenin zamana göre türevi eğrisine göre en hızlı küçülmenin meydana geldiği sıcaklık 1053-1058°C olarak belirlenmiştir.



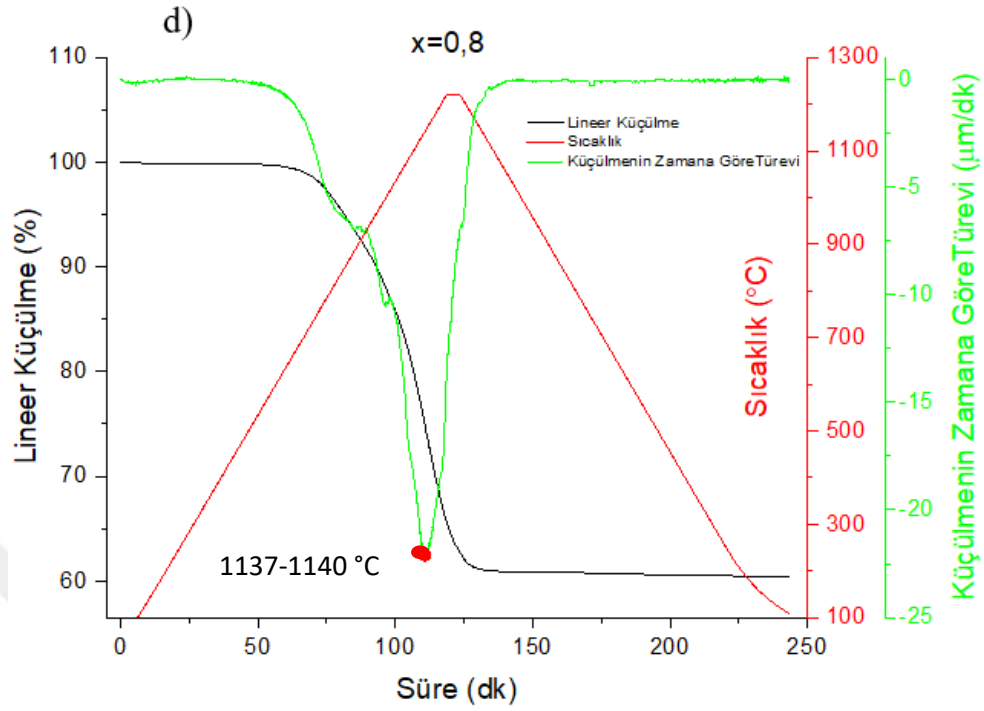
Şekil 4.10.b. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait TMA grafiği

Şekil 4.10.c'de $x=0,7$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TMA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. Küçülmenin zamana göre türevi eğrisine göre en hızlı küçülmenin meydana geldiği sıcaklık 1070-1073°C olarak belirlenmiştir.



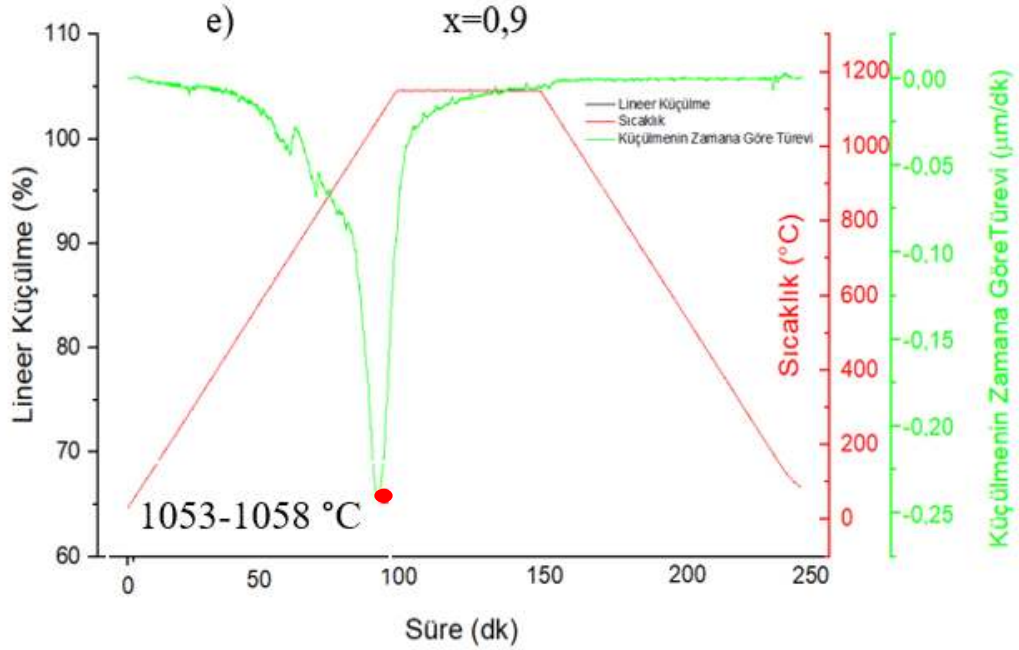
Şekil 4.10.c. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-}x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait TMA grafiği

Şekil 4.10.d'de $x=0,8$ kompozisyonundaki $(1-x)(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-}x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TMA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. Küçülmenin zamana göre türevi eğrisine göre en hızlı küçülmenin meydana geldiği sıcaklık 1137-1140°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10.d. 880 °C'de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait TMA grafiği

Şekil 4.10.e'de $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait TMA eğrilerini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. Küçülmenin zamana göre türevi eğrisine göre en hızlı küçülmenin meydana geldiği sıcaklık 1053-1058°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10.e. 880 °C’de kalsine edilmiş $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait TMA grafiği

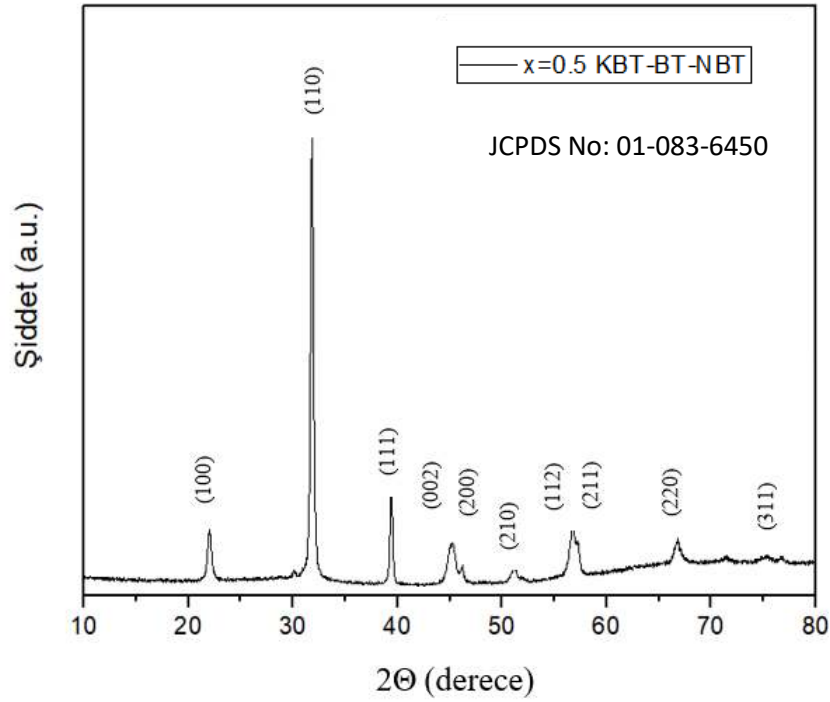
Yukarıdaki analiz sonuçlarına göre $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının hızlı küçülmeye uğradığı sıcaklıklar belirlenmiştir. Yapılan ısıtma işlem çalışmaları ve yoğunluk ölçümleri sonucunda farklı kompozisyonlardaki seramiklerin sinterleme sıcaklığı bizmut buharlaşmasını engellemek ve yoğunluğu optimize etmek üzere 1125°C’de 4 saat olarak belirlenmiştir

4.4. Üretilen Seramiklerde Faz Gelişimi

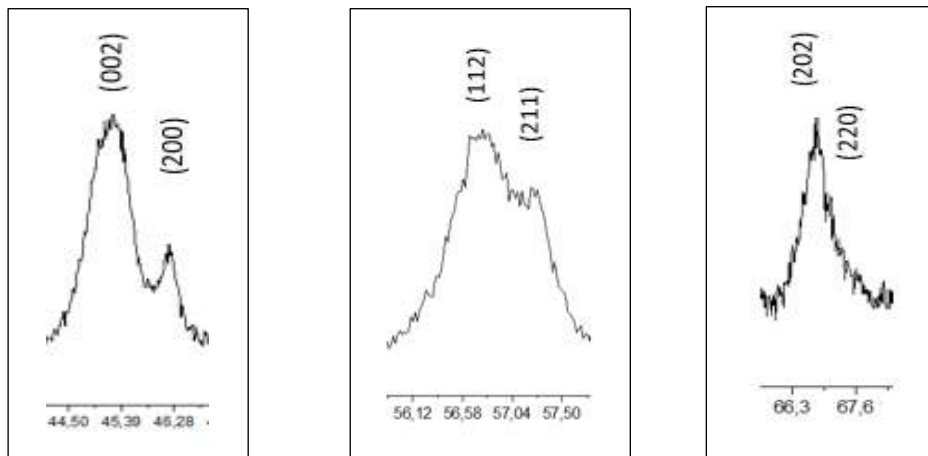
. $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarına göre üretilen, 1125°C’de 4 saat sinterlenen seramiklerin 0,2 tarama hızı ile 10-80 dereceleri arasında XRD (Bruker D2 Phaser) cihazı ile faz analizleri belirlenmiştir.

Şekil 4.11.a’da $x=0,5$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup saf perovskit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.11.b’de, sinterleme sonrası faz analizi sonucunda 44-46 dereceleri arasında (002) pikinin (002) ve (200) piklerine, 56-58 dereceleri arasında (112) pikinin (112) ve (211) piklerine, 66-68 dereceleri arasında (220)

pikinin (220) ve (202) piklerine ayrıldığı gözlenmiştir [13,124,143]. Bu da $x=0,5$ kompozisyonunun MPB bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. (002) pikinin şiddetinin (200) pikinin şiddetinden ve (112) pikinin şiddetinin (211) pikinin şiddetinden daha yüksek olması da MPB bölgesinde kompozisyonun tetragonal bölgeye daha yakın olduğunu göstermektedir.

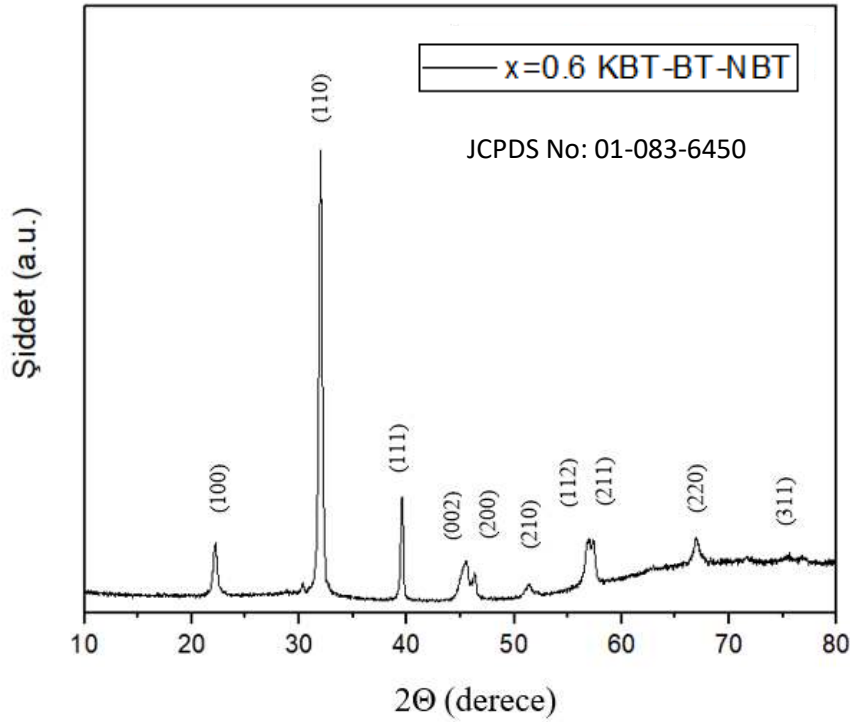


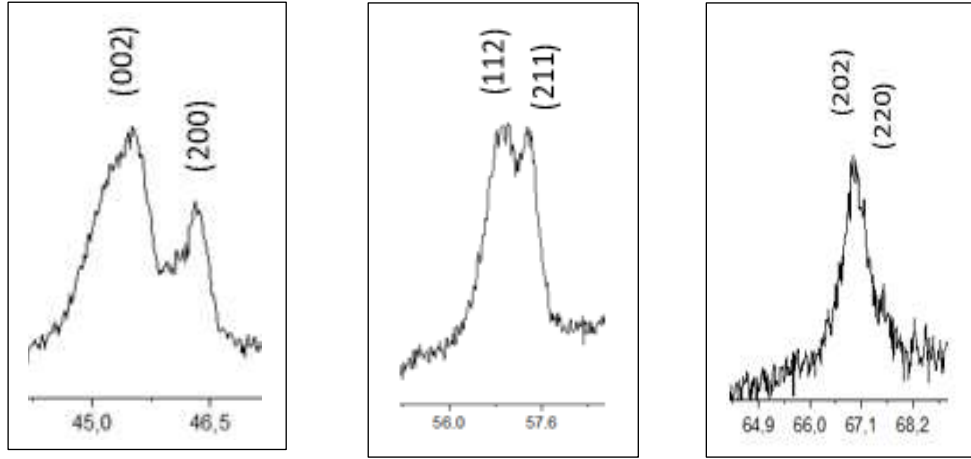
Şekil 4.11.a. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği



Şekil 4.11.b. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği

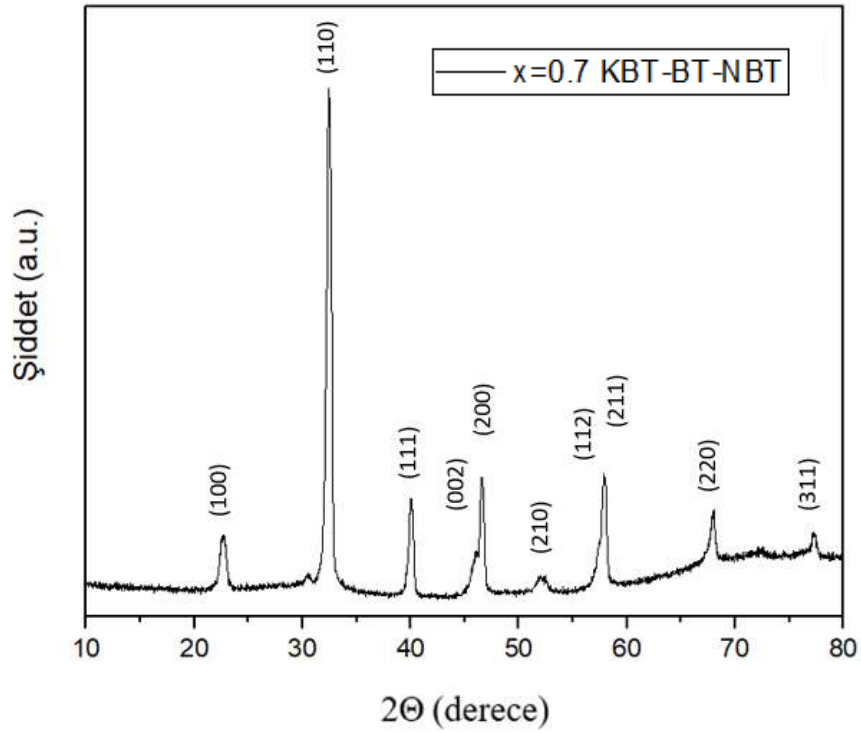
Şekil 4.11.c’de $x=0,6$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup saf perovskit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.11.d’de, sinterleme sonrası faz analizi sonucunda 44-46 dereceler arasında (002) pikinin (002) ve (200) piklerine, 56-58 dereceler arasında (112) pikinin (112) ve (211) piklerine, 66-68 dereceler arasında (220) pikinin (220) ve (202) piklerine ayrıldığı gözlenmiştir [13,124,143]. Bu da $x=0,6$ kompozisyonunun MPB bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. (002) pikinin şiddetinin (200) pikinin şiddetinden ve (112) pikinin şiddetinin (211) pikinin şiddetinden daha yüksek olması da MPB bölgesinde kompozisyonun tetragonal bölgeye daha yakın olduğunu göstermektedir.



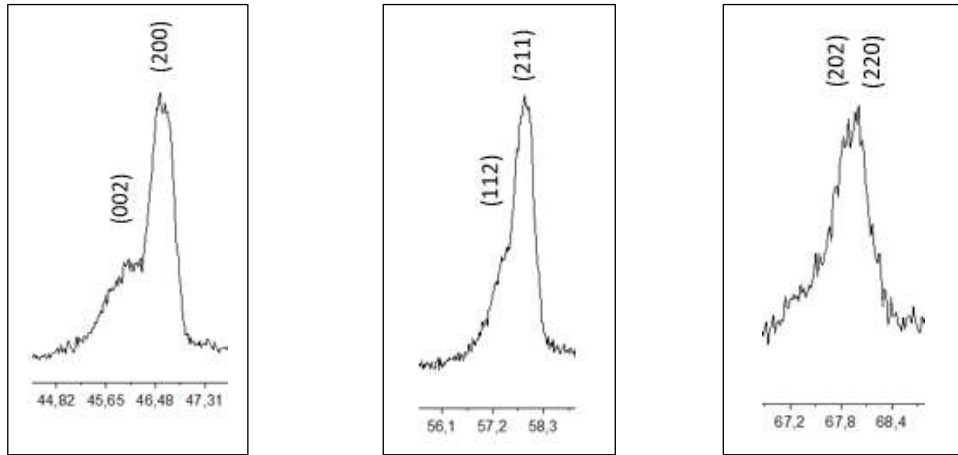


Şekil 4.11.d. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait 44-46°, 56-58° ve 66-68° arasındaki XRD grafiği

Şekil 4.11.e’de $x=0,7$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup saf perovskit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.11.f’de, sinterleme sonrası faz analizi sonucunda 44-46 dereceler arasında (002) pikinin (002) ve (200) piklerine, 56-58 dereceler arasında (112) pikinin (112) ve (211) piklerine, 66-68 dereceler arasında (220) pikinin (220) ve (202) piklerine ayrıldığı gözlenmiştir [13,124,143]. Bu da $x=0,7$ kompozisyonunun MPB bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. (202) pikinin şiddetinin (002) pikinin şiddetinden ve (211) pikinin şiddetinin (112) pikinin şiddetinden daha yüksek olması da MPB bölgesinde kompozisyonun rombohedral bölgeye daha yakın olduğunu göstermektedir.



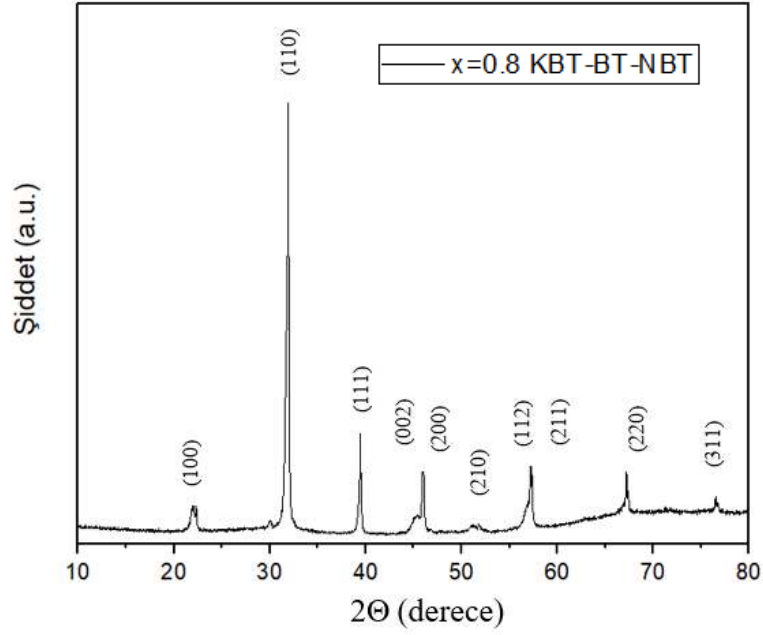
Şekil 4.11.e. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği



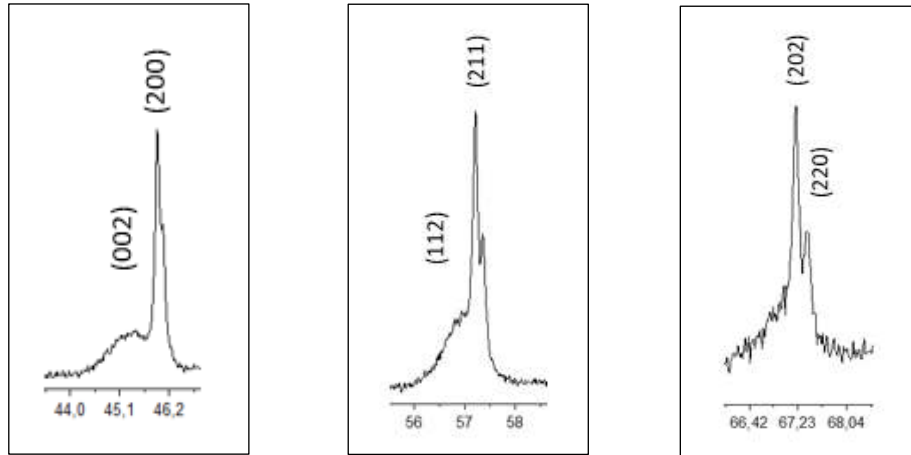
Şekil 4.11.f. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği

Şekil 4.11.g’de $x=0,8$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup saf perovskit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.11.h’de, sinterleme sonrası faz analizi sonucunda $44-46$ dereceler arasında (002) pikinin (002) ve (200) piklerine, $56-58$

dereceler arasında (112) pikinin (112) ve (211) piklerine, 66-68 dereceler arasında (220) pikinin (220) ve (202) piklerine ayrıldığı gözlenmiştir [13,124,143]. Bu da $x=0,8$ kompozisyonunun MPB bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. (202) pikinin şiddetinin (002) pikinin şiddetinden ve (211) pikinin şiddetinin (112) pikinin şiddetinden daha yüksek olması da MPB bölgesinde kompozisyonun rombohedral bölgeye daha yakın olduğunu göstermektedir.

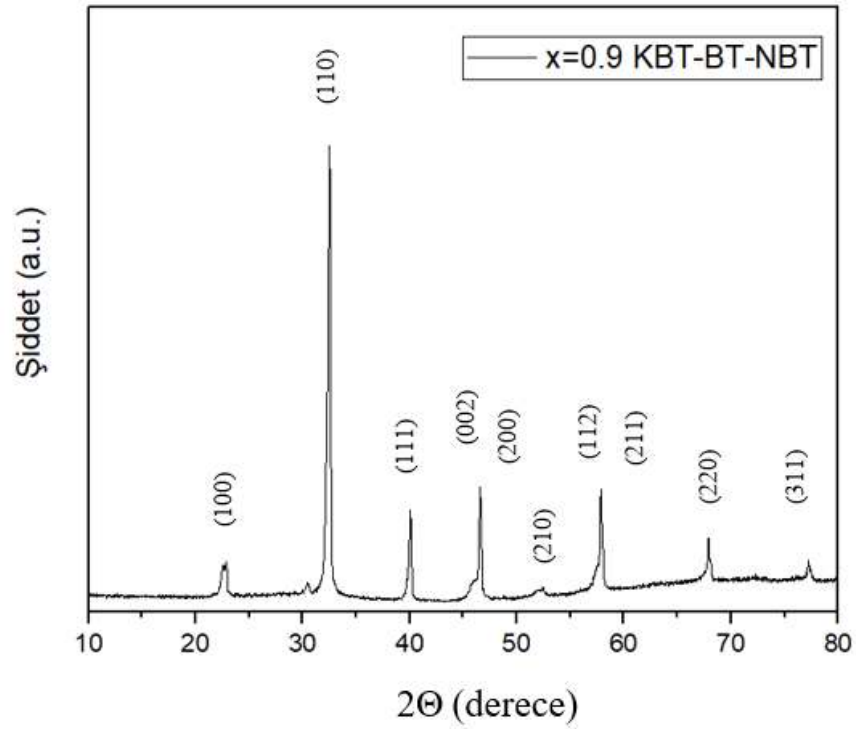


Şekil 4.11.g. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği

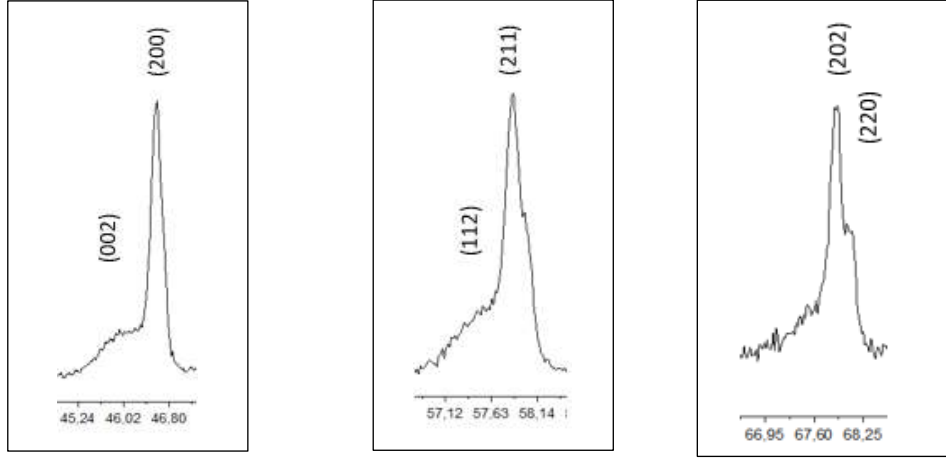


Şekil 4.11.h. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği

Şekil 4.11.1'da $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiğini içeren analiz sonucu gösterilmektedir. XRD grafiğinde herhangi bir amorf ve safsızlık fazı gözlenmemiş olup saf perovskit yapı elde edilmiştir. Şekil 4.11.i'de, sinterleme sonrası faz analizi sonucunda 44-46 dereceler arasında (002) pikinin (002) ve (200) piklerine, 56-58 dereceler arasında (112) pikinin (112) ve (211) piklerine, 66-68 dereceler arasında (220) pikinin (220) ve (202) piklerine ayrıldığı gözlenmiştir [13,124,143]. Bu da $x=0,9$ kompozisyonunun MPB bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. (202) pikinin şiddetinin (002) pikinin şiddetinden ve (211) pikinin şiddetinin (112) pikinin şiddetinden daha yüksek olması da MPB bölgesinde kompozisyonun rombohedral bölgeye daha yakın olduğunu göstermektedir.

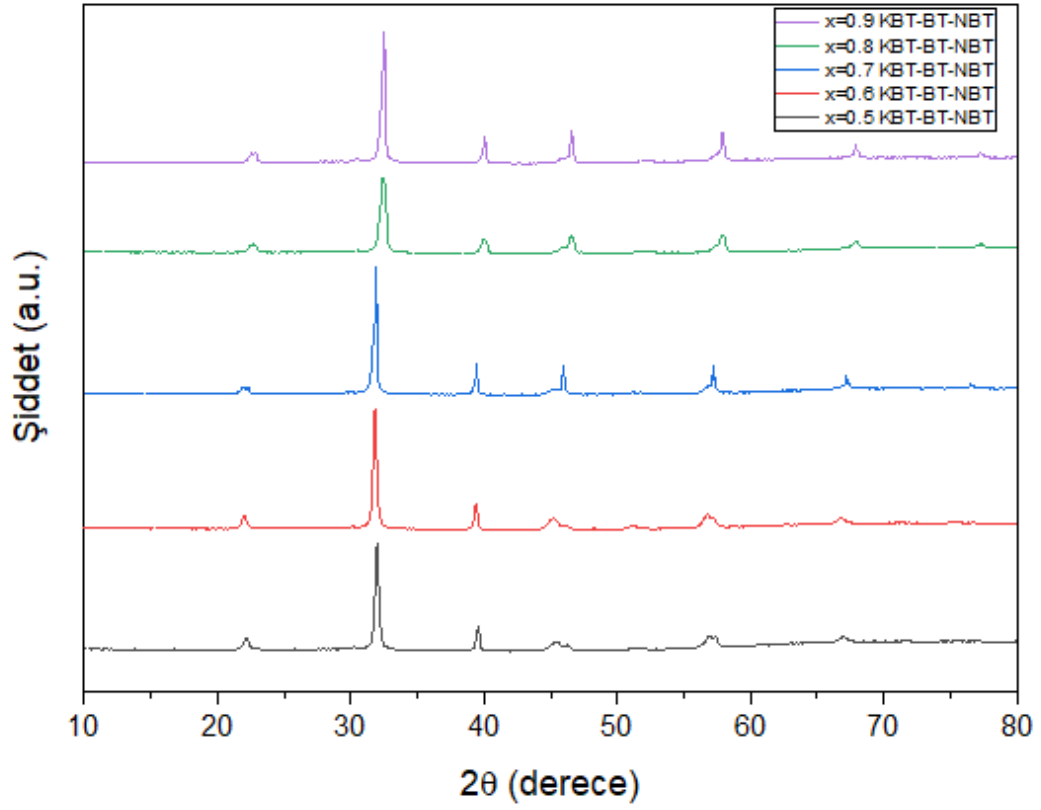


Şekil 4.11.i. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait $10-80^\circ$ arasındaki XRD grafiği

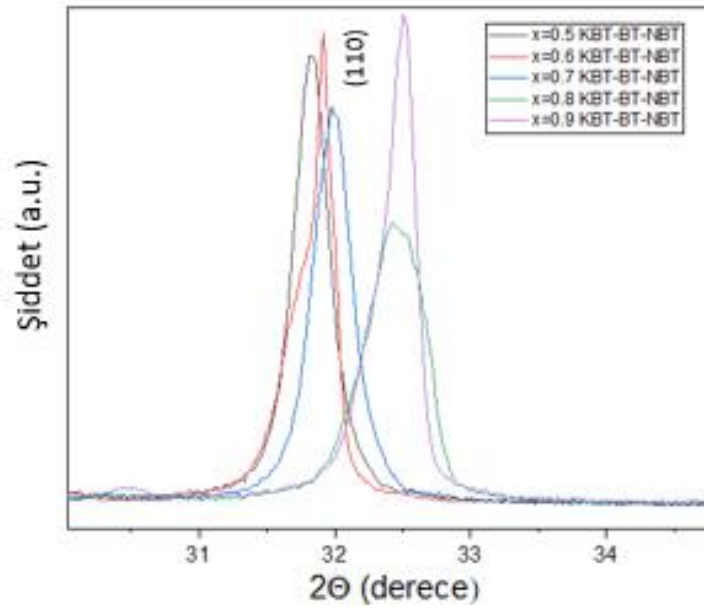


Şekil 4.11.i. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait $44-46^\circ$, $56-58^\circ$ ve $66-68^\circ$ arasındaki XRD grafiği

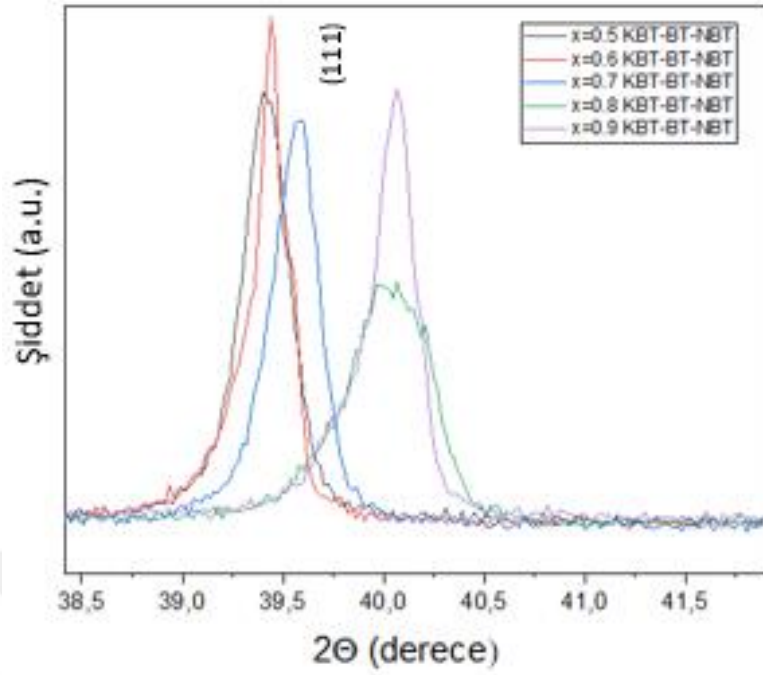
Şekil 4.12.a'da $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait XRD grafiklerini içeren analiz sonuçları sunulmaktadır. XRD grafiğinde $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,9$ kompozisyonuna doğru KBT-BT miktarı azaldıkça XRD kırınım tepe noktalarının konumunun daha yüksek açılara doğru kaydığı tespit edilmiştir. Şekil 4.12.b ve Şekil 4.12.c'deki yakın çekim XRD grafiklerinden, (110) ve (111) piklerinin bütün kompozisyonlar için daha düşük açıdan daha yüksek açılara doğru kaymaları net olarak görülmektedir. XRD kırınım tepe noktalarının kayması yapı içerisine giren atomların yarı çap büyüklüklerinin birbirlerinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. KBT-BT-NBT sisteminde, K^+ (1.38 Å) ve Ba^{2+} (1.35 Å) atomlarının iyonik yarıçapının Na^+ (1.02 Å) ve Bi^{+3} (1.02 Å) atomunun iyonik yarıçapından daha büyük olması nedeniyle K^+ ve Ba^{2+} 'nin yapıya girmesi birim hücrelerin genişlemesine yol açmakta ve kırınım açısını daha düşük açı yönlerine doğru kaymasına neden olmaktadır [138]. Ayrıca bu durum, farklı mol oranlarında katılan KBT ve BT'nin NBT sisteminde yapı içerisinde bulunduğunun bir kanıtı olarak da gösterilebilir [139-141].



Şekil 4.12.a. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının XRD grafikleri



Şekil 4.12.b. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının 30-35° arasındaki XRD grafikleri



Şekil 4.12.c. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarının $38-42^\circ$ arasındaki XRD grafikleri

Tablo 4.1’de $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonundaki $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait tetragonal ve rombohedral fazların oranları sunulmuştur. Tetragonal ve rombohedral fazların % miktarları, XRD analiz sonuçlarından, (002) rombohedral ve (200) tetragonal kırınım tepe noktalarının şiddetleri ölçülerek belirlenebilmektedir [144].

Aşağıdaki denklem ile faz miktarları şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Tetragonal (\%)} = 002_{\text{tetra}} / (I_{\text{Rombo}} + I_{\text{Tetra}})$$

Tablo 4.1. Sinterlenmiş $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının % faz miktarları

Kompozisyon	Tetragonal faz (%)	Rombohedral faz (%)
$x=0,5$	66.6	33.4
$x=0,6$	62.5	37.5
$x=0,7$	48.6	51.4
$x=0,8$	43.8	56.2
$x=0,9$	39.3	60.7

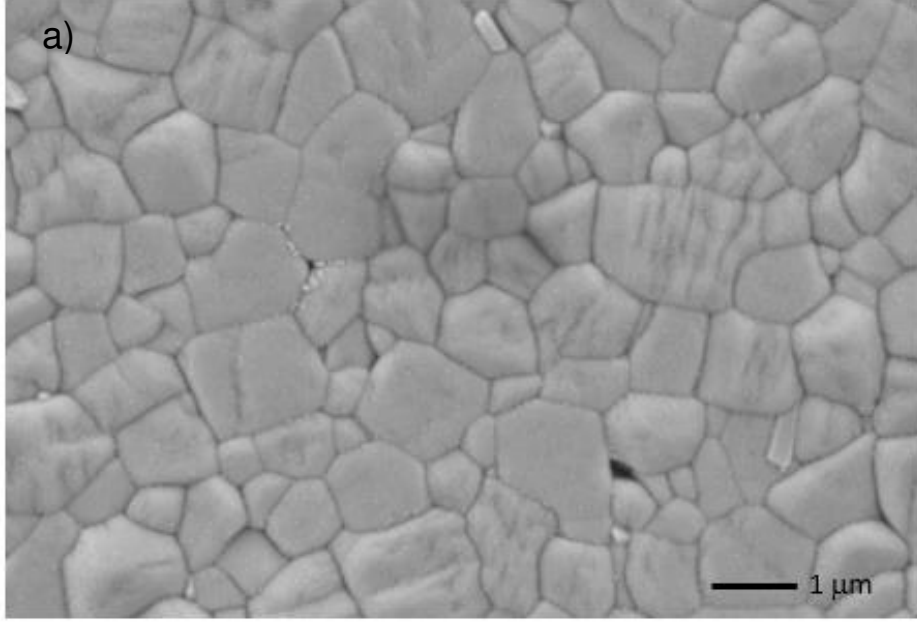
4.5. Üretilen Seramiklerde Mikroyapı Gelişimi

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi, $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ mol oranlarına göre üretilen, $1125^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen seramiklerin yoğunlukları geometrik ölçüm ve Arşimet metoduyla belirlenmiştir.

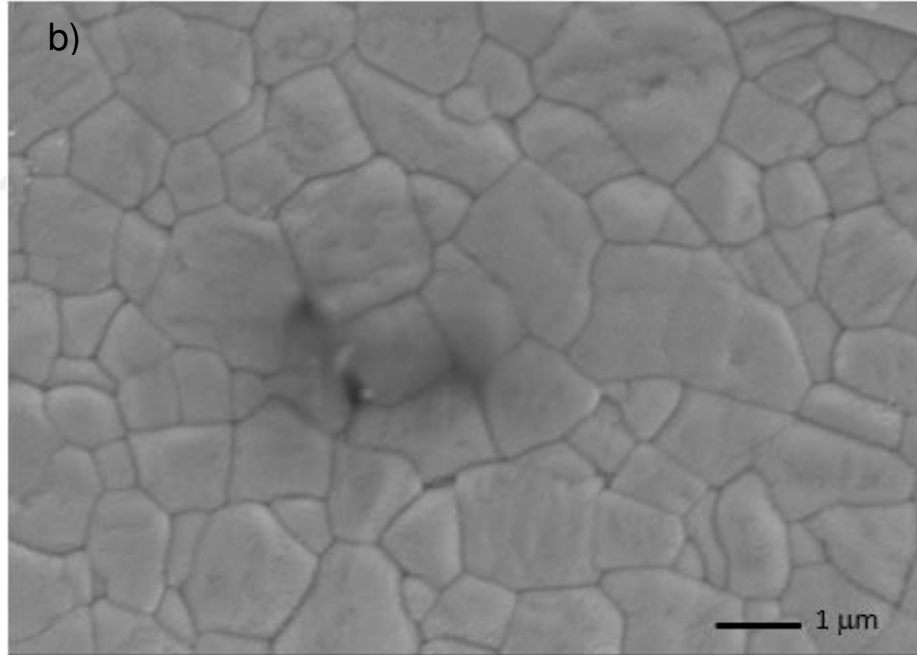
Sinterleme sonrası $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında, pelet haline getirilmiş matris tozlarına ait SEM analizi görüntüleri ve Image-J tane boyut dağılım histogramları da Şekil 4.13'de sunulmuştur. SEM görüntülerine göre tanelerin kompakt yapıda, homojen bir şekilde dağıldığı görülmekte ve tane sınırları belirgin şekilde analiz edilebilmektedir.

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0,5$ kompozisyonuna geometrik ölçüm sonuçları sırası ile mekanik presleme sonrası; $3,664 \text{ g/cm}^3$, soğuk izostatik presleme sonrası; $3,921 \text{ g/cm}^3$, bağlayıcı giderme sonrası $4,117 \text{ g/cm}^3$, sinterleme sonrası; $5,777 \text{ g/cm}^3$ ve göreceli yoğunluk değeri; % 96,166 olarak hesaplanmıştır.

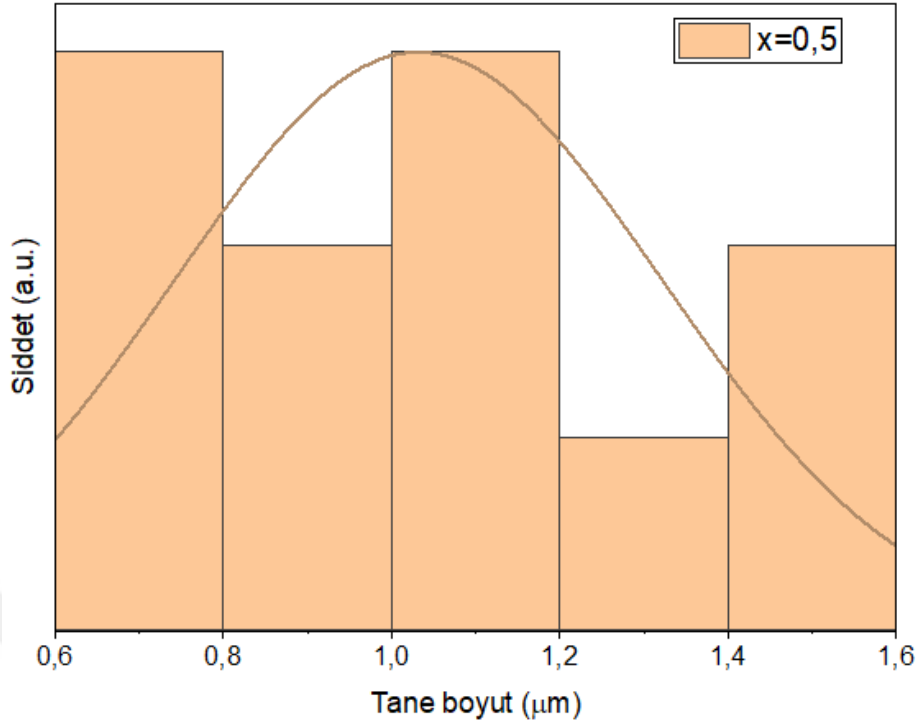
Şekil 4.13.a ve 4.31.b'de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$ kompozisyonuna ait düz yüzey ve yan yüzey görüntüleriyle birlikte Şekil 4.11.c'de tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Morfoloji analizinden seramiklerin yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip olduğu ve tane boyut dağılımı analizinden, tane boyutlarının ortalama $1.048 \mu m$ boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.a. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ düz yüzey SEM görüntüsü



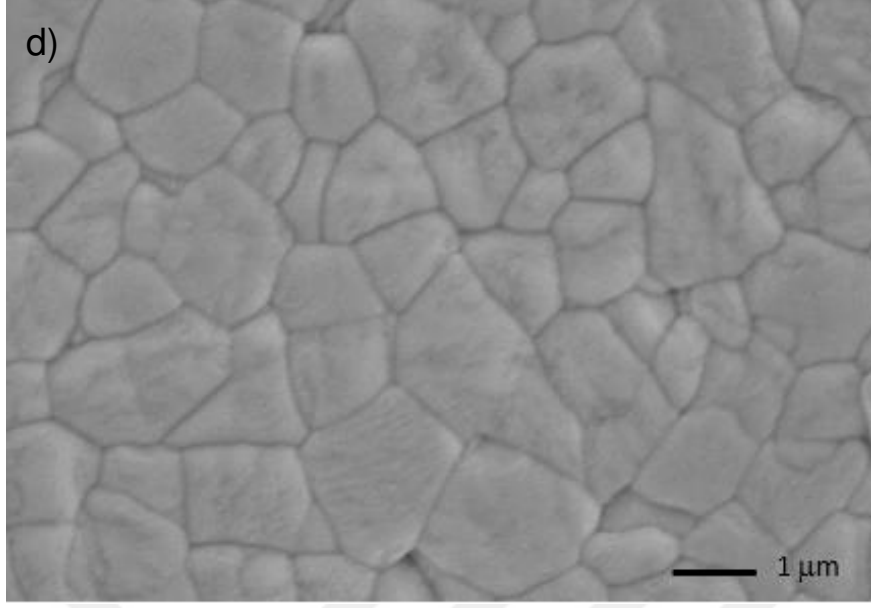
Şekil 4.13.b. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ yan yüzey SEM görüntüsü



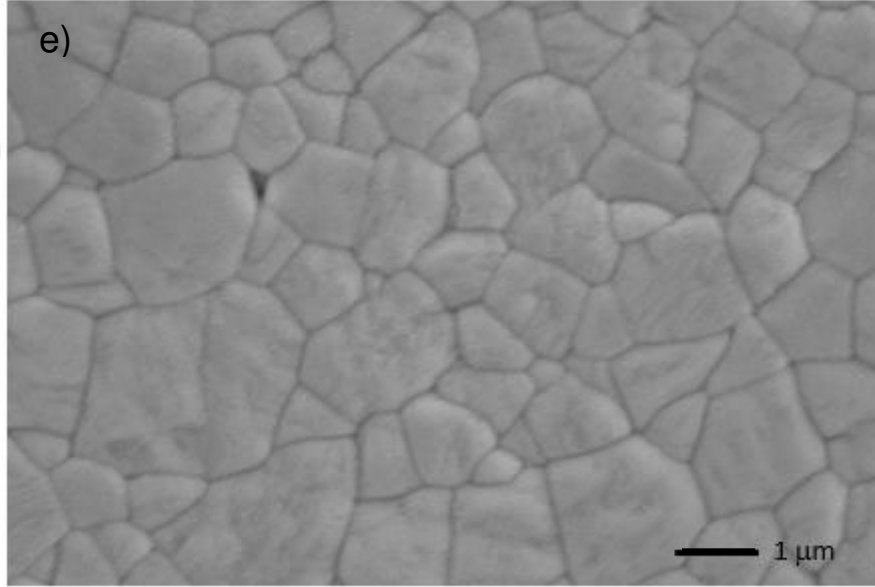
Şekil 4.13.c. $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı

$(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0,6$ kompozisyonuna geometrik ölçüm sonuçları sırası ile mekanik presleme sonrası; 3,647 g/cm³, soğuk izostatik presleme sonrası; 3,925 g/cm³, bağlayıcı giderme sonrası 4,123 g/cm³, sinterleme sonrası; 5,781 g/cm³ ve göreceli yoğunluk değeri; % 96,350 olarak hesaplanmıştır.

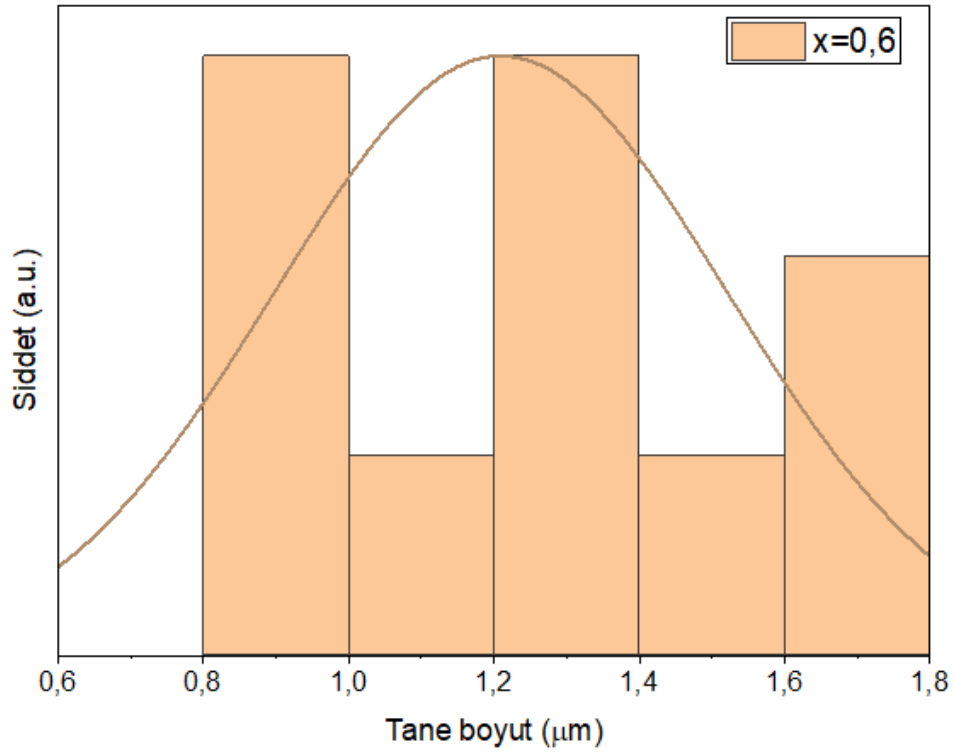
Şekil 4.13.d ve 4.13.e'de $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,6$ kompozisyonuna ait düz yüzey ve yan yüzey görüntüleriyle birlikte Şekil 4.11.f'de tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Morfoloji analizinden seramiklerin yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip olduğu ve tane boyut dağılımı analizinden, tane boyutlarının ortalama 1.269 μm boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.d. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ düz yüzey SEM görüntüsü



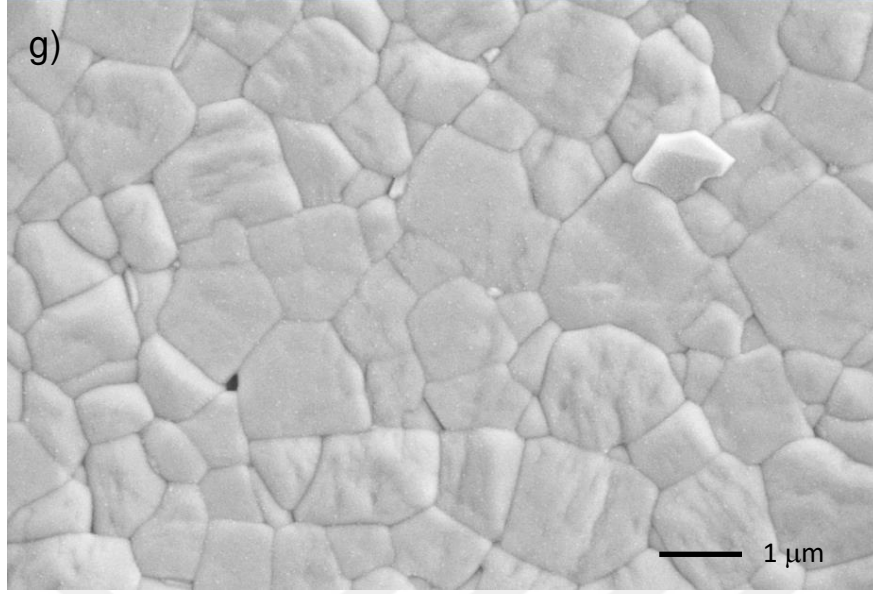
Şekil 4.13.e. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ yan yüzey SEM görüntüsü



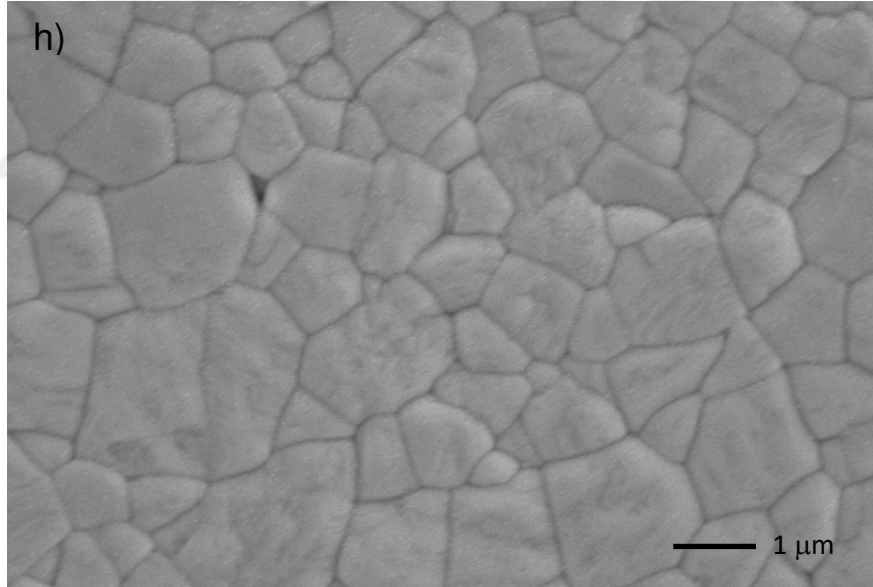
Şekil 4.13.f. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0.7$ kompozisyonuna geometrik ölçüm sonuçları sırası ile mekanik presleme sonrası; $3,652 \text{ g/cm}^3$, soğuk izostatik presleme sonrası; $3,928 \text{ g/cm}^3$, bağlayıcı giderme sonrası $4,132 \text{ g/cm}^3$, sinterleme sonrası; $5,782 \text{ g/cm}^3$ ve göreceli yoğunluk değeri; % 96,366 olarak hesaplanmıştır.

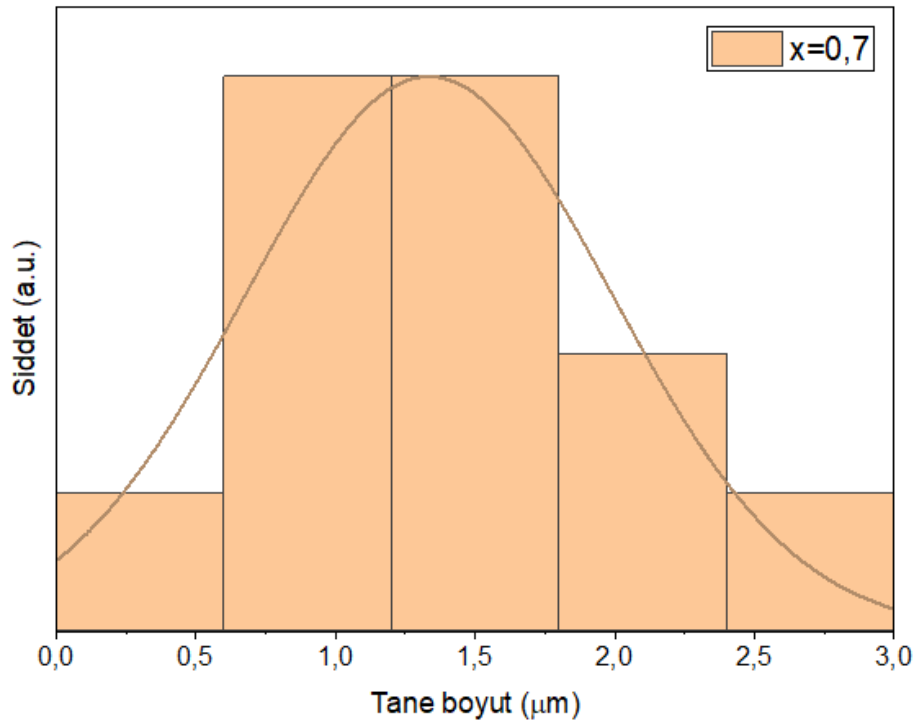
Şekil 4.13.g ve 4.13.h’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,7$ kompozisyonuna ait düz yüzey ve yan yüzey görüntüleriyle birlikte Şekil 4.11.1’da tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Morfoloji analizinden seramiklerin yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip olduğu ve tane boyut dağılımı analizinden, tane boyutlarının ortalama $1.417 \mu\text{m}$ boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.g. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ düz yüzey SEM görüntüsü



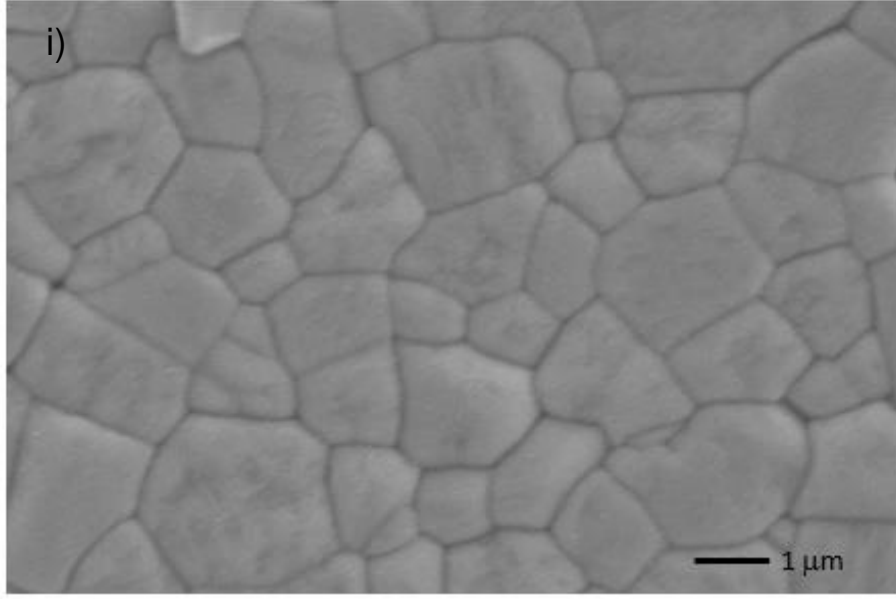
Şekil 4.13.h. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ yan yüzey SEM görüntüsü



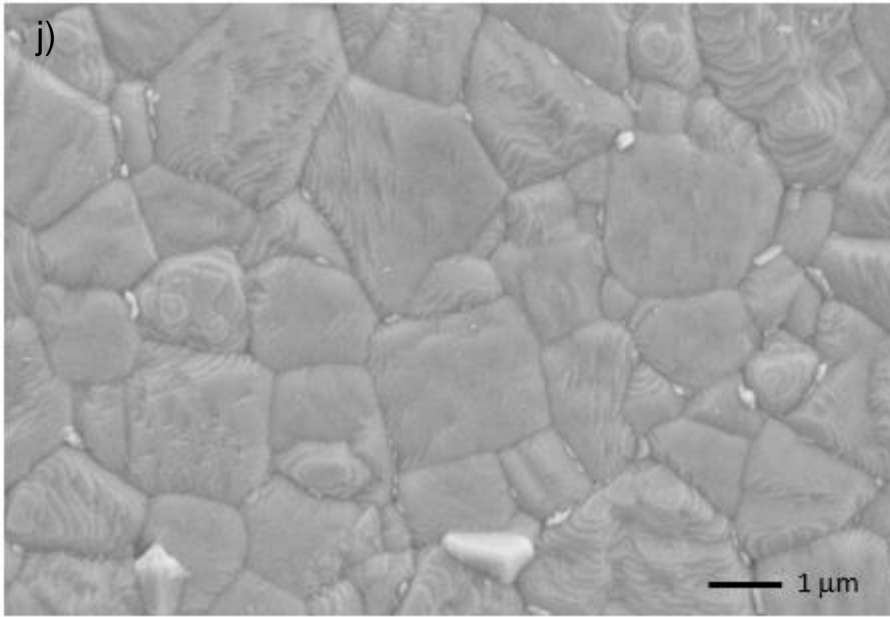
Şekil 4.11.i. $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı

$(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0,8$ kompozisyonuna geometrik ölçüm sonuçları sırası ile mekanik presleme sonrası; $3,657 \text{ g/cm}^3$, soğuk izostatik presleme sonrası; $3,934 \text{ g/cm}^3$, bağlayıcı giderme sonrası $4,145 \text{ g/cm}^3$, sinterleme sonrası; $5,889 \text{ g/cm}^3$ ve göreceli yoğunluk değeri; % 97,150 olarak hesaplanmıştır.

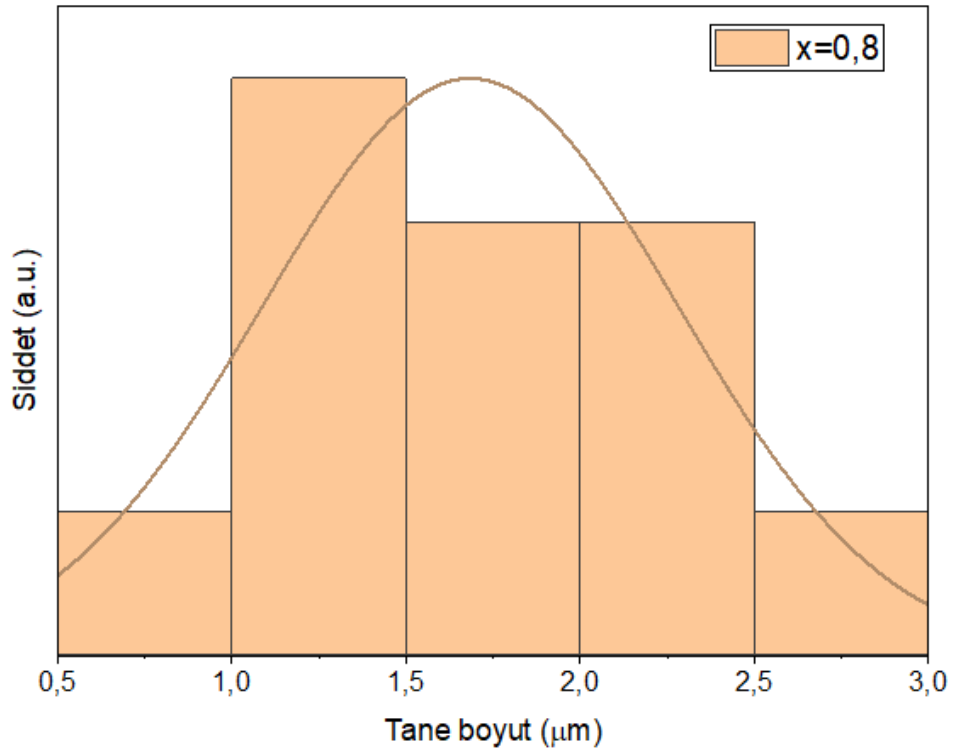
Şekil 4.13.i ve 4.13.j'de $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,8$ kompozisyonuna ait düz yüzey ve yan yüzey görüntüleriyle birlikte Şekil 4.11.k'de tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Morfoloji analizinden seramiklerin yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip olduğu ve tane boyut dağılımı analizinden, tane boyutlarının ortalama $1,638 \mu\text{m}$ boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.i. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ düz yüzey SEM görüntüsü



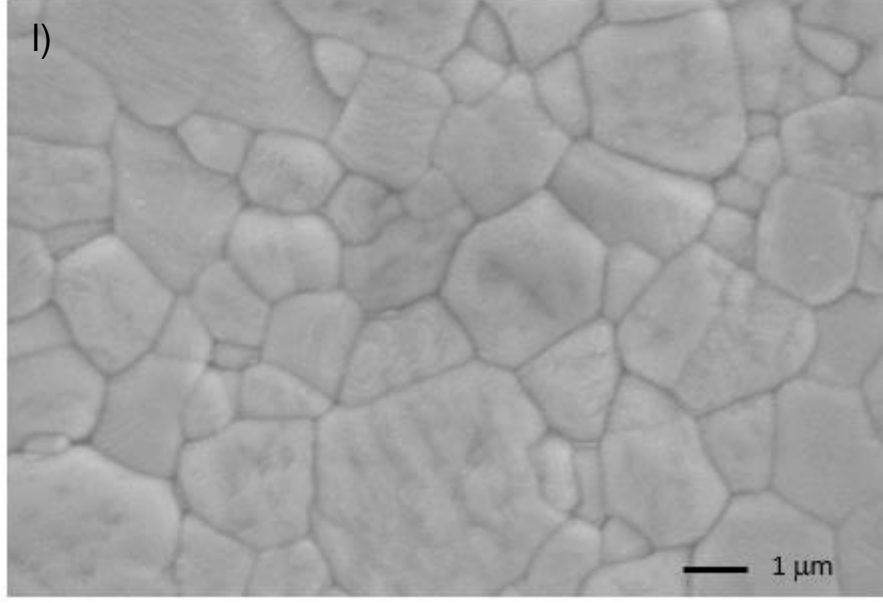
Şekil 4.13.j. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ yan yüzey SEM görüntüsü



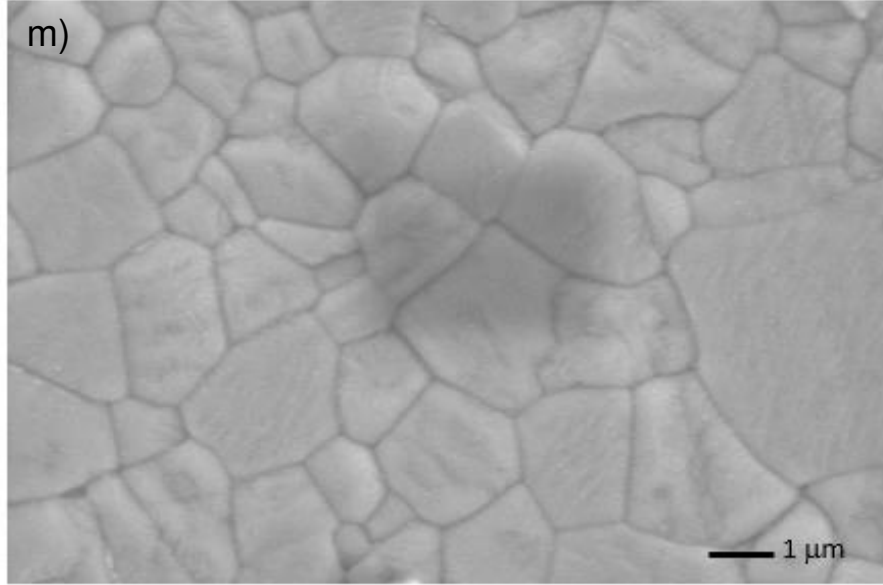
Şekil 4.13.k. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sisteminde $x=0,9$ kompozisyonuna geometrik ölçüm sonuçları sırası ile mekanik presleme sonrası; $3,653 \text{ g/cm}^3$, soğuk izostatik presleme sonrası; $3,926 \text{ g/cm}^3$, bağlayıcı giderme sonrası $4,134 \text{ g/cm}^3$, sinterleme sonrası; $5,882 \text{ g/cm}^3$ ve göreceli yoğunluk değeri; % 97,033 olarak hesaplanmıştır.

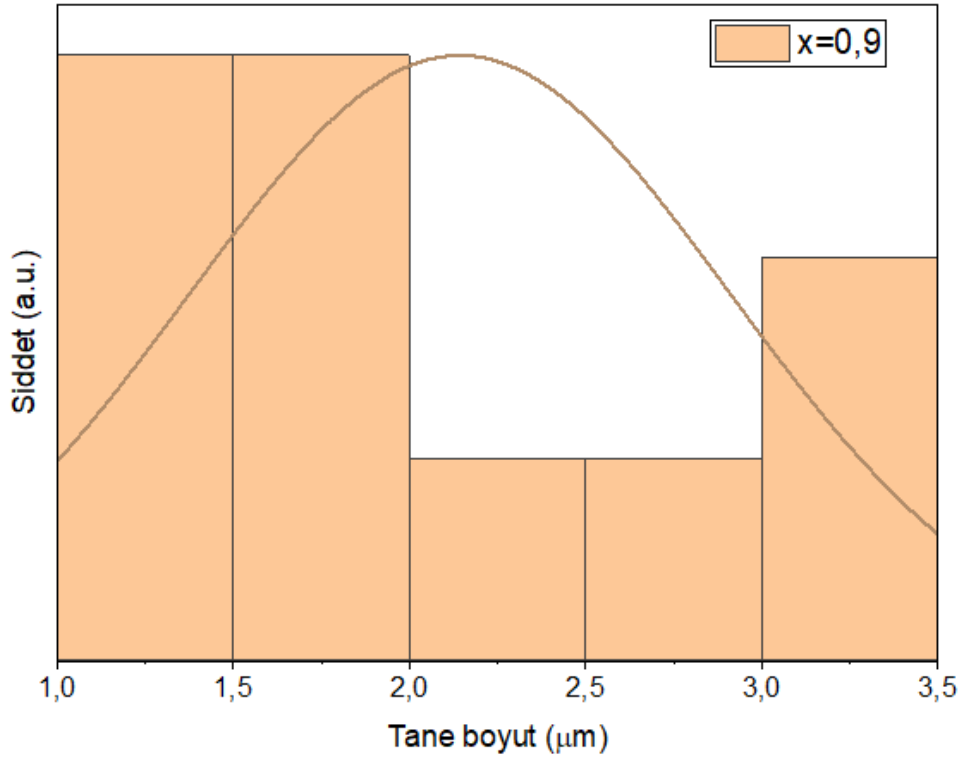
Şekil 4.13.l ve 4.13.m’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,9$ kompozisyonuna ait düz yüzey ve yan yüzey görüntüleriyle birlikte Şekil 4.11.n’de tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Morfoloji analizinden seramiklerin yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip olduğu ve tane boyut dağılımı analizinden, tane boyutlarının ortalama $2.243 \mu\text{m}$ boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13.l. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ düz yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.13.m. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ yan yüzey SEM görüntüsü



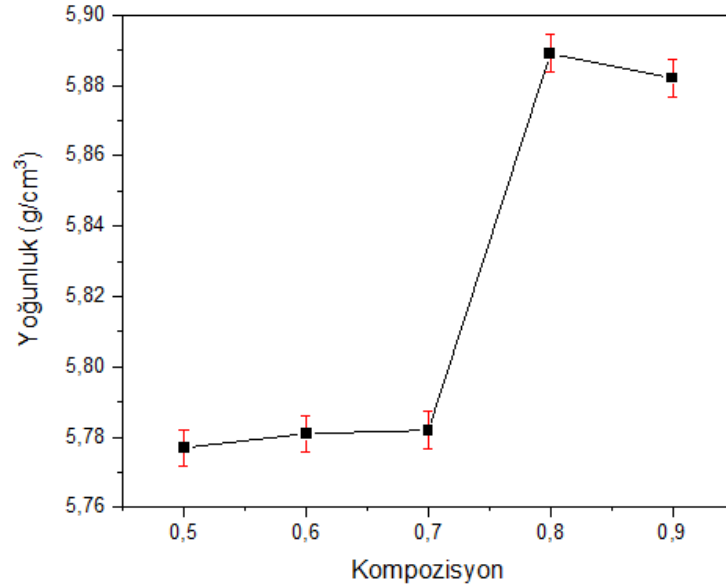
Şekil 4.13.n. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonuna ait tane boyut dağılım histogramı

Tablo 4.2.'de farklı kompozisyonlarda üretilen $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait mekanik presleme sonrası, soğuk izostatik presleme sonrası, bağlayıcı giderme sonrası, sinterleme sonrası geometrik ölçüm sonuçları ve göreceli yoğunluk sonuçları sunulmaktadır. Mekanik presleme sonrası yoğunlukların oldukça düşük olduğu ($3,664-3,657 \text{ g/cm}^3$), soğuk izostatik presleme ile partiküllerin paketlenmesi artarak yoğunluğun arttığı ($3,921-3,934 \text{ g/cm}^3$) ve bağlayıcı giderme işlemi ile organiklerin uzaklaşarak seramiklerin paketlenmesinin biraz daha artarak ($4,117-4,145 \text{ g/cm}^3$) yoğunluk kazandığı gözlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra seramiklerin nihai yoğunluklarına ulaştığı ve $x=0,5$ ($5,777 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonundan $x=0,8$ ($5,889 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonuna doğru yoğunluk artışı olduğu ve $x=0,9$ ($5,882 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonunda yoğunlukta düşüş olduğu tespit edilmiştir. Kompozisyonlar arasındaki bu artış ve azalışın sebebi MPB bölgesinde farklı oranlarda rombohedral ve tetragonal faz içeriyor olması partiküllerin paketlenmesini etkileyerek yoğunlukların değişmesine neden olabilir.

Tablo 4.2. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) a) $x=0,5$, b) $x=0,6$ c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının geometrik yoğunluk ölçüm sonuçları.

YOĞUNLUK					
Kompozisyon	Mekanik pres	Soğuk izostatik pres	Bağlayıcı giderme sonrası	Sinterleme	Göreceli Yoğunluk (% T.Y.)
X=0.5	3,644 g/cm ³	3,921 g/cm ³	4,117 g/cm ³	5,777 g/cm ³	% 96,166
X=0.6	3,647 g/cm ³	3,925 g/cm ³	4,123 g/cm ³	5,781 g/cm ³	% 96,350
X=0.7	3,652 g/cm ³	3,928 g/cm ³	4,132 g/cm ³	5,782 g/cm ³	% 96,366
X=0.8	3,657 g/cm ³	3,934 g/cm ³	4,145 g/cm ³	5,889 g/cm ³	% 97,150
X=0.9	3,653 g/cm ³	3,926 g/cm ³	4,134 g/cm ³	5,882 g/cm ³	% 97,033

Şekil 4.14'teki grafikte kompozisyona bağlı yoğunluk değerleri gösterilmektedir. Bu grafikten geometrik yoğunluk değişimleri daha net görülebilmekte ve $x=0.8$ kompozisyonunda maksimum yoğunluğa ulaşıldığı tespit edilmektedir.



Şekil 4.14. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarına karşılık geometrik yoğunluk değişim grafiği

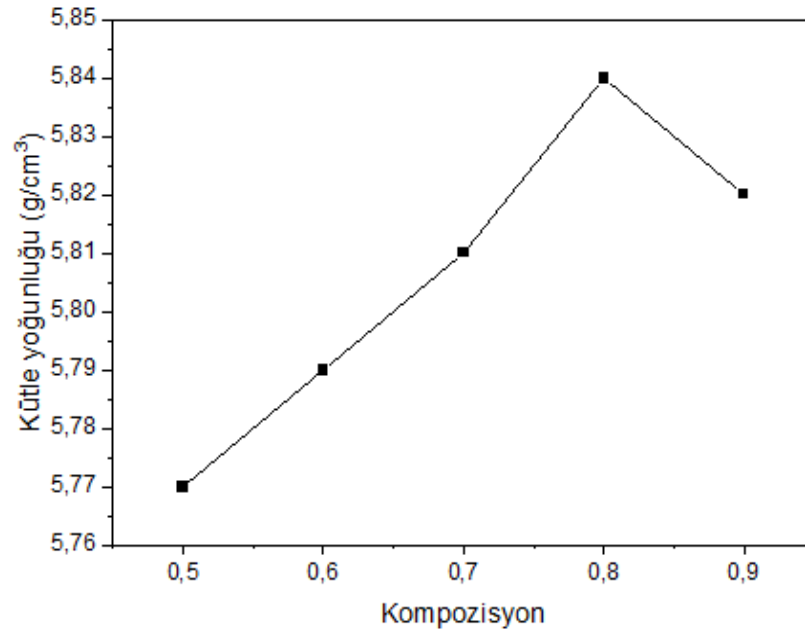
Tablo 4.3'de farklı kompozisyonlarda üretilen $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemine ait kütle yoğunluğu, % su emme, görünür

gözeneklilik ve göreceli yoğunluk sonuçları sunulmaktadır. Kütle yoğunluklarının $x=0,5$ ($5,77 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonundan $x=0,8$ ($5,84 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonuna doğru artarken % su emme ve görünür gözeneklilik değerlerinin azaldığı, $x=0,9$ ($5,79 \text{ g/cm}^3$) kompozisyonunda yoğunlukta düşüş ile birlikte % su emme ve görünür gözeneklilikte artış olduğu tespit edilmiştir. Kompozisyonlar arasındaki bu artış ve azalışın sebebi MPB bölgesinde farklı oranlarda rombohedral ve tetragonal faz içeriyor olması partiküllerin paketlenmesini etkileyerek yoğunlukların ve gözeneklilik değerlerinin değişmesine neden olabilir.

Tablo 4.3. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($KBT:BT=2:1$) $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarının Arşimet yoğunluk ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	W_{kuru}	W_w	W_{sol}	Kütle yoğunluğu (g/cm^3)	Göreceli Yoğunluk (% T.Y.)
X=0.5	0,938	0,779	0,951	5,77	96,16
X=0.6	0,953	0,782	0,951	5,79	96,11
X=0.7	0,962	0,782	0,953	5,81	96,23
X=0.8	0,964	0,784	0,956	5,84	97,33
X=0.9	0,947	0,780	0,952	5,82	97,01

Şekil 4.15'teki grafikte kompozisyona bağlı kütle yoğunluğu değerleri ve görünür gözeneklilik değerleri gösterilmektedir. Bu grafikten geometrik yoğunluk değişimleri daha net görülebilmekte ve $x=0.8$ kompozisyonunda maksimum yoğunluğa ve minimum görünür gözeneklilik değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$ kompozisyonlarına karşılık kütle yoğunluğu grafiği

Her bir kompozisyon için gerçekleştirilen geometrik ve Arşimet yoğunluk ölçüm sonuçlarına göre, $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,8$ kompozisyonuna doğru yoğunluğun arttığı $x=0,9$ kompozisyonunda ise yoğunluğun azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek yoğunluk, $5,84 \text{ g/cm}^3$ Arşimet yoğunluğu, $5,889 \text{ g/cm}^3$ geometrik yoğunluk ve %97,15 teorik yoğunluk ile $x=0,8$ KBT-BT-NBT kompozisyonuna aittir.

Tablo 4.4'te $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında üretilen seramiklerin kompozisyona bağlı ortalama tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Bu tabloya göre, $x=0,5$ 'ten $x=0,9$ kompozisyonuna doğru KBT ve BT miktarı azaldıkça tanelerin büyüdüğü tespit edilmiştir. Bunun sebebi KBT ve BT'nin NBT içerisinde çözünerek tane büyümesini engellemiş olması olabilir ve daha önce yapılan çalışmalarda da buna benzer bulgular elde edilmiştir [145-147].

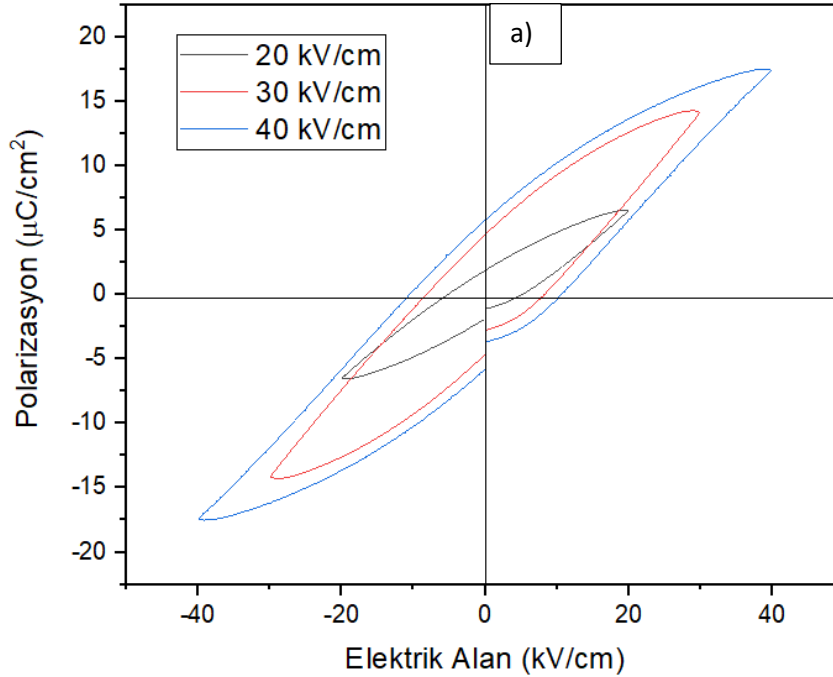
Tablo 4.4. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarındaki seramiklerin ortalama tane boyut dağılımları

Kompozisyon	X=0,5	X=0,6	X=0,7	X=0,8	X=0,9
Ortalama tane boyut dağılımı (μm)	1.048	1.269	1.417	1.638	2.243

4.6. Üretilen Seramiklerin Dielektrik Özellikleri

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında üretilen $1125^\circ C$ 'de 4 saat sinterlenen seramiklerin 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis eğrileri Şekil 4.16'da, kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Zorlayıcı alan değerlerinin tüm seramiklerde 50 kV/cm değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu değer seramiklerin yumuşak piezoelektrik özellik sergilediğinin ve daha kolay kutuplanabilir olduklarının bir işareti olabilir. Literatür sonuçlarına göre ise saf NBT seramiğinin kalıcı polarizasyonu $38 \mu C/cm^2$ ve zorlayıcı elektrik alanı ise 73 kV/cm olarak tespit edilmiştir [148].

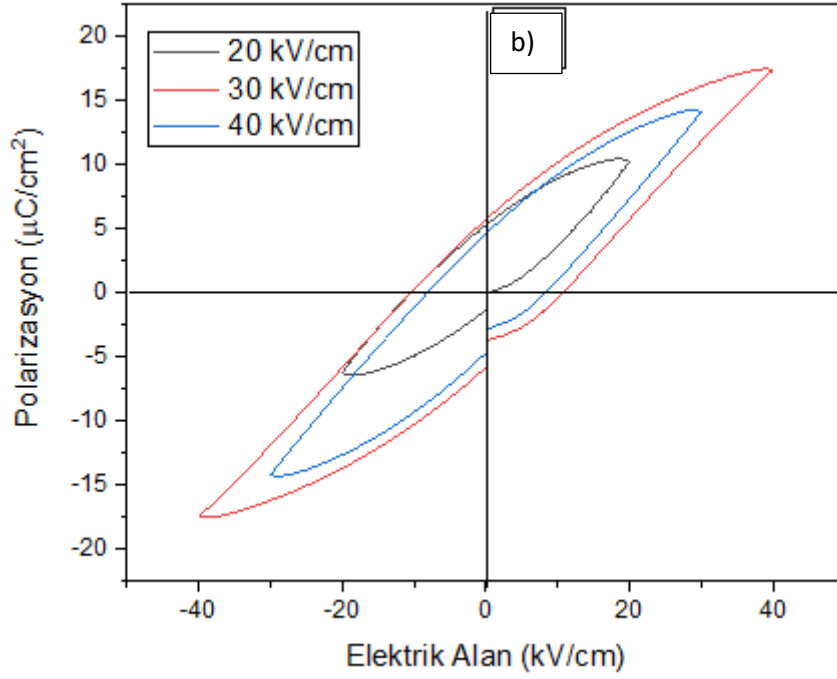
Şekil 4.16.a'da $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$ kompozisyonunda 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerden bu kompozisyon için kalıcı polarizasyon değeri $6,06 \mu C/cm^2$, zorlayıcı alan değeri 11,08 kV/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16.a. Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun histerezis grafikleri

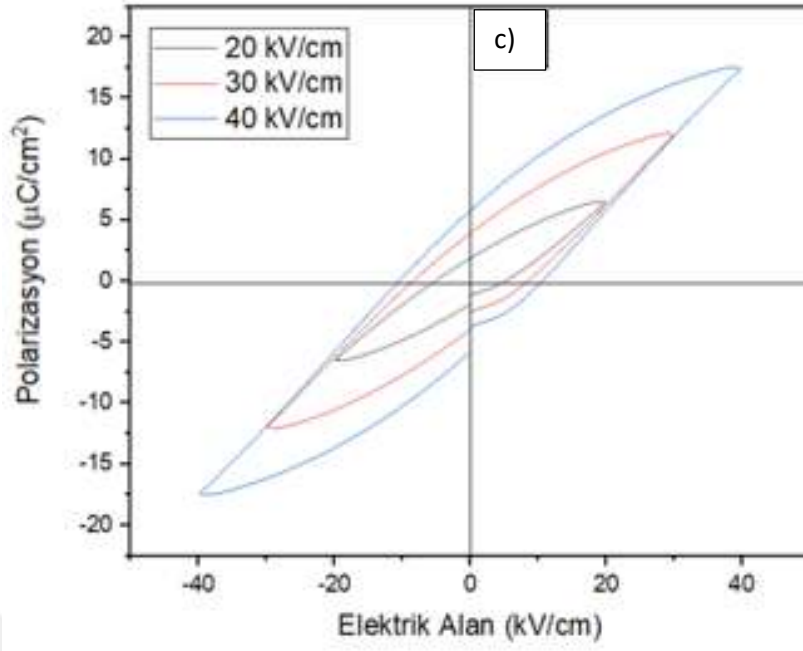
Şekil 4.16.b'de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,6$ kompozisyonunda 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis

eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerden bu kompozisyon için kalıcı polarizasyon değeri 5,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, zorlayıcı alan değeri 11,12 kV/cm olarak ölçülmüştür.



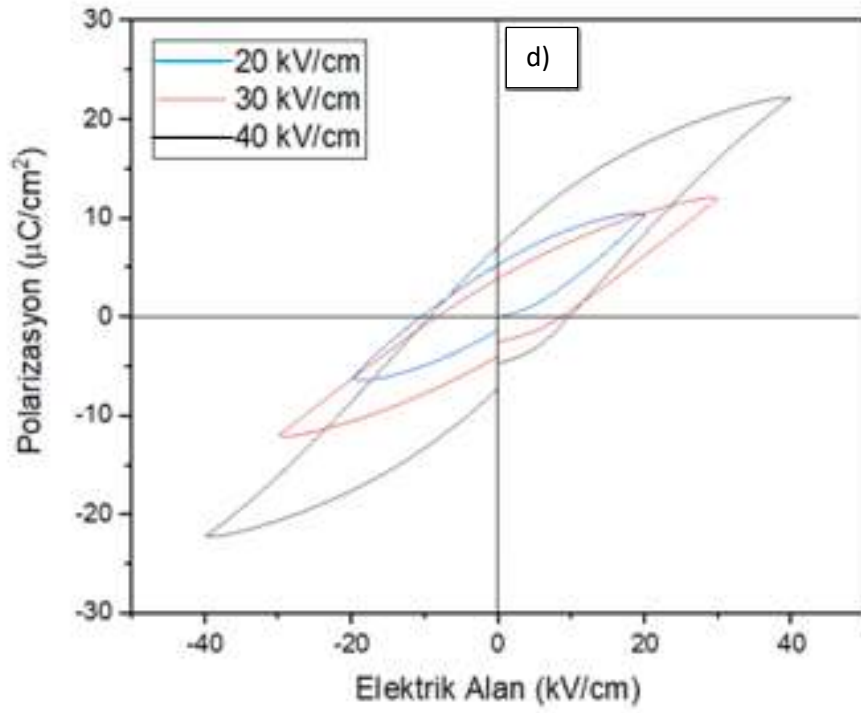
Şekil 4.16.b. Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-}x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun histerezis grafikleri

Şekil 4.16.c’de $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-}x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,7$ kompozisyonunda 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerden bu kompozisyon için kalıcı polarizasyon değeri 6,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, zorlayıcı alan değeri 10,92 kV/cm olarak ölçülmüştür.



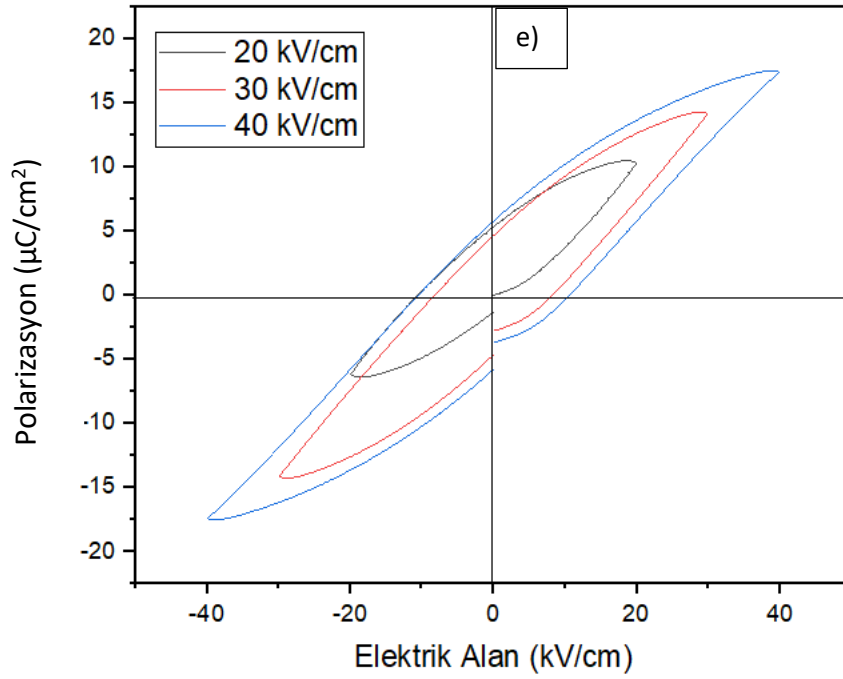
Şekil 4.16.c. Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun histerezis grafikleri

Şekil 4.16.d'de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,8$ kompozisyonunda 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerden bu kompozisyon için kalıcı polarizasyon değeri $8,1 \mu C/cm^2$, zorlayıcı alan değeri $9,96 kV/cm$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16.d. Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonunun histerezis grafikleri

Şekil 4.16.e’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,9$ kompozisyonunda 20kV, 30kV ve 40 kV elektrik alan altında histerezis eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerden bu kompozisyon için kalıcı polarizasyon değeri $6,1 \mu C/cm^2$, zorlayıcı alan değeri 11,28 kV/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16.e. Farklı elektrik alanlar altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun histerezis grafikleri

Tablo 4.5'te $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında 40 kV elektrik alan altında kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri gösterilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,8$ kompozisyonuna doğru kalıcı polarizasyon değerinin arttığı zorlayıcı alan değerinin azaldığı, $x=0,9$ kompozisyonunda kalıcı polarizasyon değerinin tekrar azalarak zorlayıcı alan değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun MPB bölgesinde farklı oranlarda tetragonal ve rombohedral fazlar içeren kompozisyonların KBT ve BT miktarına bağlı olarak farklı domain davranışı sergilemesinden kaynaklanıyor olabilir.

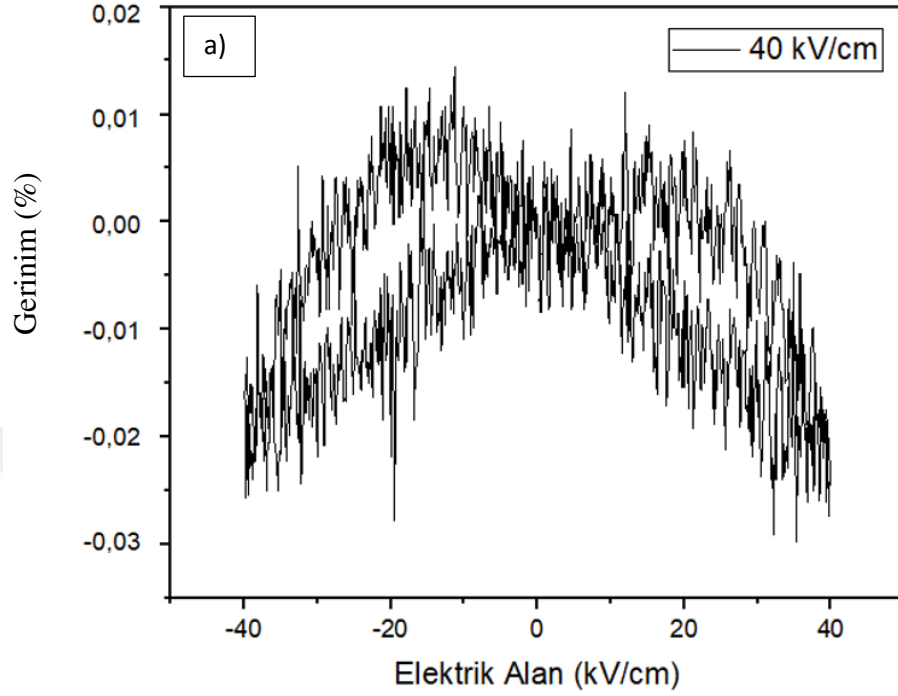
Tablo 4.5. 40 kV/cm elektrik alan altında (1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ KBT:BT=2:1 1 x=0,5 , x=0,6 , x=0,7 , x=0,8 , x=0,9 kompozisyonlarının doygunluk polarizasyonu, kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri

Kompozisyon	X= 0.5	X= 0.6	X= 0.7	X= 0.8	X= 0.9
Kalıcı polarizasyon (μC/cm ²)	6,06	5,9	6,2	8,1	6,1
Zorlayıcı alan (kV/cm)	11,08	11,12	10,92	9,96	11,28

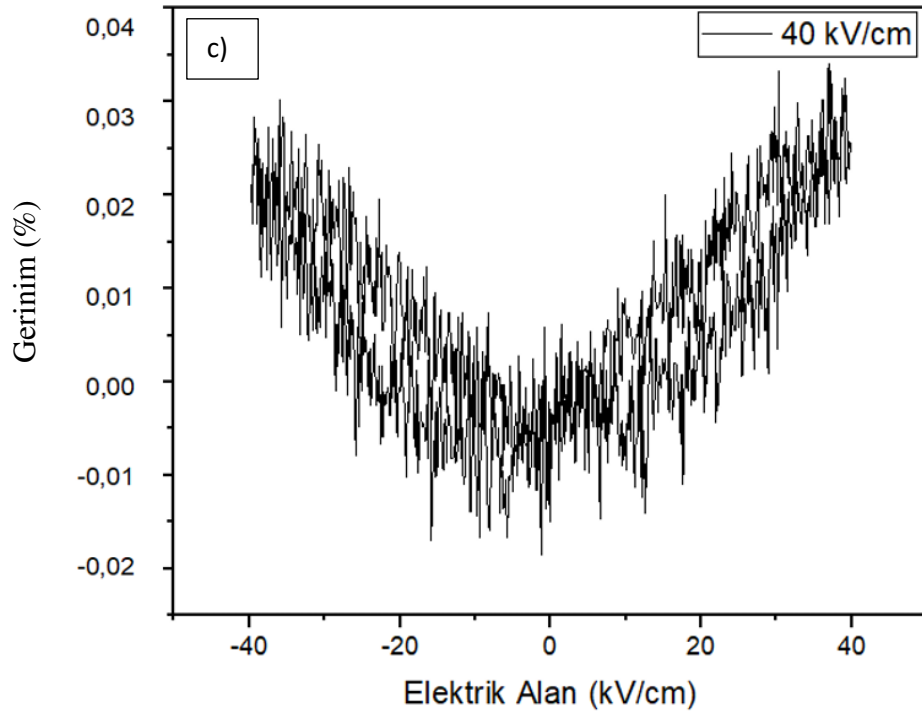
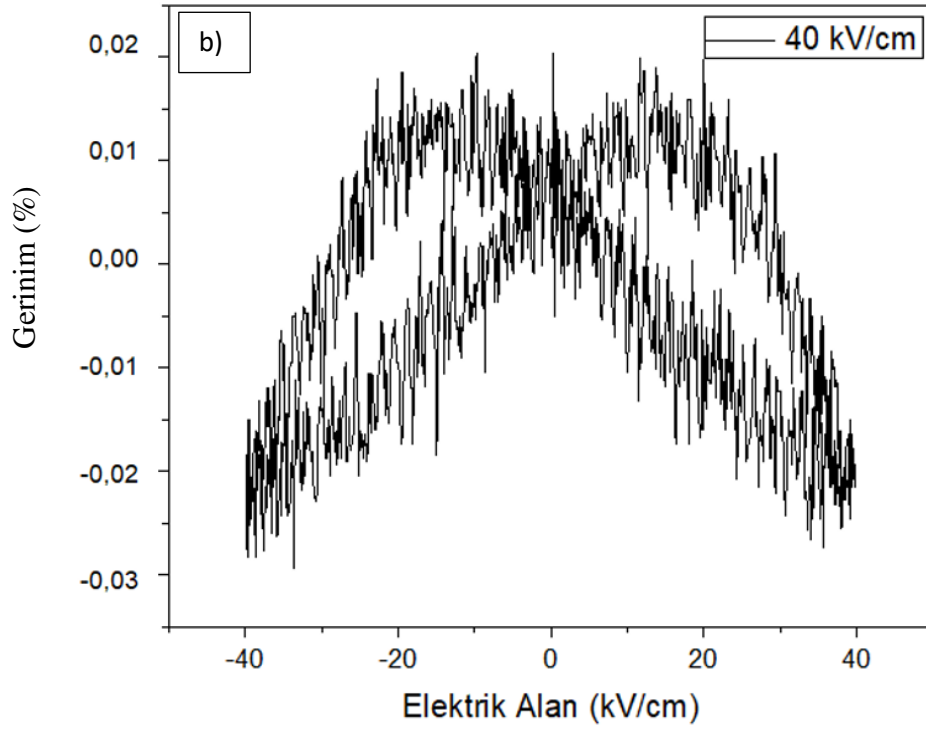
Uygulanan elektrik alan altında bütün kompozisyonlarda histerezis eğrilerinin tam olarak doygunluğa ulaşamadığı tespit edilmiş ve 45 kV/cm'lik bir elektrik alan altında, elektrik iletkenliği artarak ve ölçüm esnasında numunelerin kırıldığı gözlenmiştir. Bu numuneler 45 kV/cm'de yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması nedeniyle, numune tam olarak doygunluğa ulaşamadığı düşünülmektedir. Histerezis eğrilerinin şeklinin, uygulanan elektrik alanının büyüklüğüne bağlı olarak, özellikle düşük elektrik alan altında önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Ayrıca bütün kompozisyonlarda histerezis eğrilerinde sıfır elektrik alan altında kopmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Bunun sebebi ise domainlerin sabit bir elektrik alanı altında veya sıfır elektrik alanı altında kritik boyuttan daha fazla büyümesinden kaynaklanabilir. Domainlerin kritik boyutun üstünde bir değere kadar büyümesi bazen tersine yönlendirilmiş alanlara hükmedecek ölçüde olabildiğinden sıfır voltaj altında ters polarizasyonda histerezis eğrisinin sapmasına sebep olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir durum ise seramiklerin elektrik alan altında yorulmasından kaynaklanıyor olabilir ancak bu etki belli çevrim sayısından sonra ancak değerlendirilebilir [149].

Şekil 4.17'de (1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (KBT:BT=2:1) sistemi ve x=0,5, x=0,6, x=0,7, x=0,8 ve x=0,9 kompozisyonlarındaki seramiklere ait bipolar gerinim–elektrik alan eğrileri, tablo 4.6'da % gerinim değerleri sunulmuştur. Yüzde gerinim verileri 40 kV/cm elektrik alan altında elde edilmiştir. Bipolar eğriler ferroelektrik malzemelere özgü tipik kelebek şekli sergilemektedir. KBT ve BT miktarı

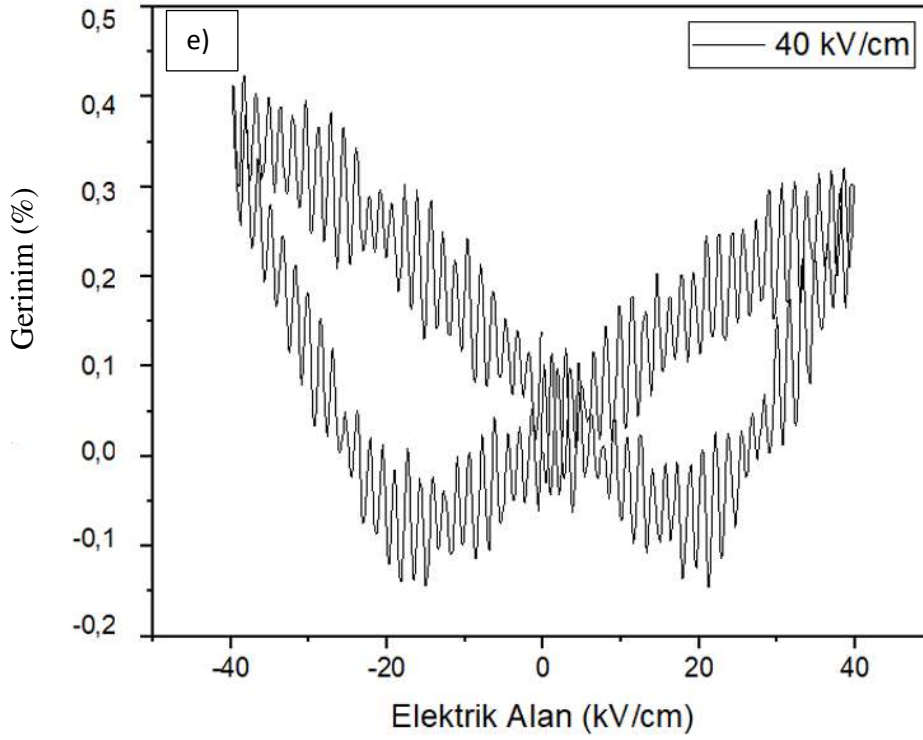
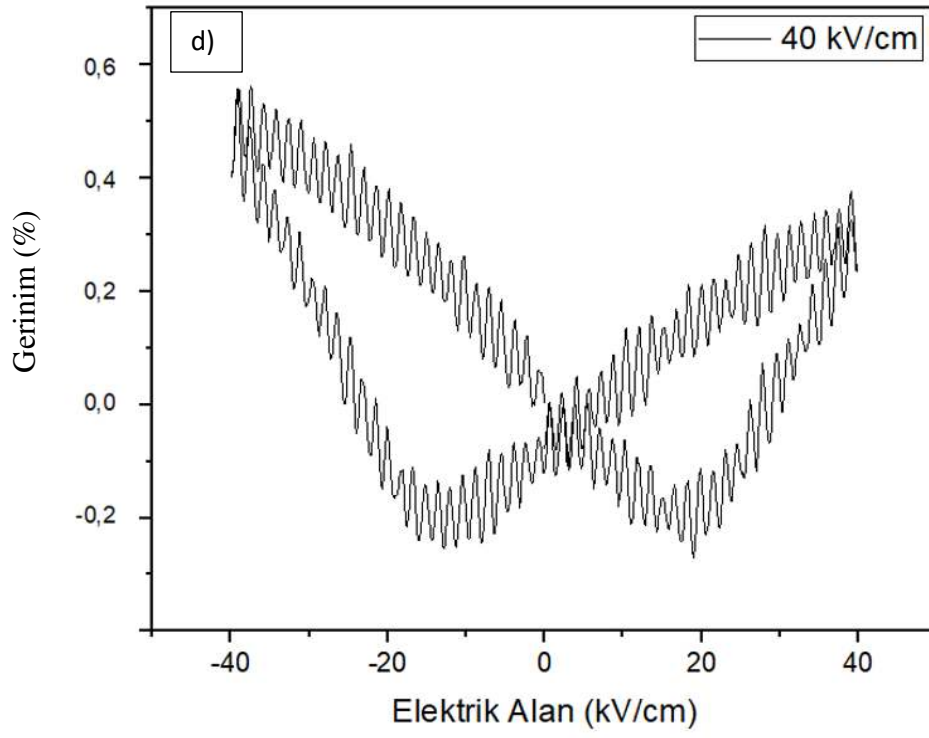
arttıkça eğrilerin şekli değişmekte ve $x=0.8$ kompozisyonunda (%0,79) maksimum gerinim elde edilmektedir.



Şekil 4.17. 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerinim grafikleri



Şekil 4.17. Devamı 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerinim grafikleri



Şekil 4.17. Devamı 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının gerininim grafikleri

Tablo 4.6’da $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında % gerinim değerleri gösterilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,8$ kompozisyonuna doğru % gerinim değerinin arttığı, $x=0,9$ kompozisyonunda % gerinim değerinin tekrar azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun MPB bölgesinde farklı oranlarda tetragonal ve rombohedral fazlar içeren kompozisyonların KBT ve BT miktarına bağlı olarak farklı domain davranışı sergilemesinden kaynaklanıyor olabilir.

Tablo 4.6. 40 kV/cm elektrik alan altında $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 a) $x=0,5$, b) $x=0,6$, c) $x=0,7$, d) $x=0,8$, e) $x=0,9$ kompozisyonlarının yüzde gerinim değerleri.

Kompozisyon	X= 0.5	X= 0.6	X= 0.7	X= 0.8	X= 0.9
Gerinim (%)	0,040	0,044	0,048	0,79	0,57

Tablo 4.7’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında piezoelektriklik kat sayısı değerleri gösterilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi $x=0,5$ kompozisyonundan $x=0,8$ kompozisyonuna doğru d_{33} değerinin arttığı, $x=0,9$ kompozisyonunda d_{33} değerinin tekrar azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi, $x=0,5$ ’ten $x=0,8$ ’e doğru kompozisyon KBT-BT miktarı azaldıkça MPB bölgesinde rombohedral bölgeye yaklaşıp ve $x=0,8$ kompozisyonunda rombohedral ve tetragonal fazların en ideal oranda bir arada bulunması olabilir. $x=0,8$ kompozisyonda gözlenen piezoelektrik kat sayı değeri, literatürde (d_{33} , ~125 pC/N) [150] bildirilen NBT-BT seramiklerinde gözlemlenen d_{33} değerinden daha yüksektir. $x=0,8$ kompozisyonunda piezoelektriklik özelliklerin artmasının nedeni ise rombohedral fazın (%56.2) tetragonal faza (%43.8) oranının en uygun oranlarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.7. $(1-x) (K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 seramikleri için x 'in bir fonksiyonu olarak piezoelektrik özellikler.

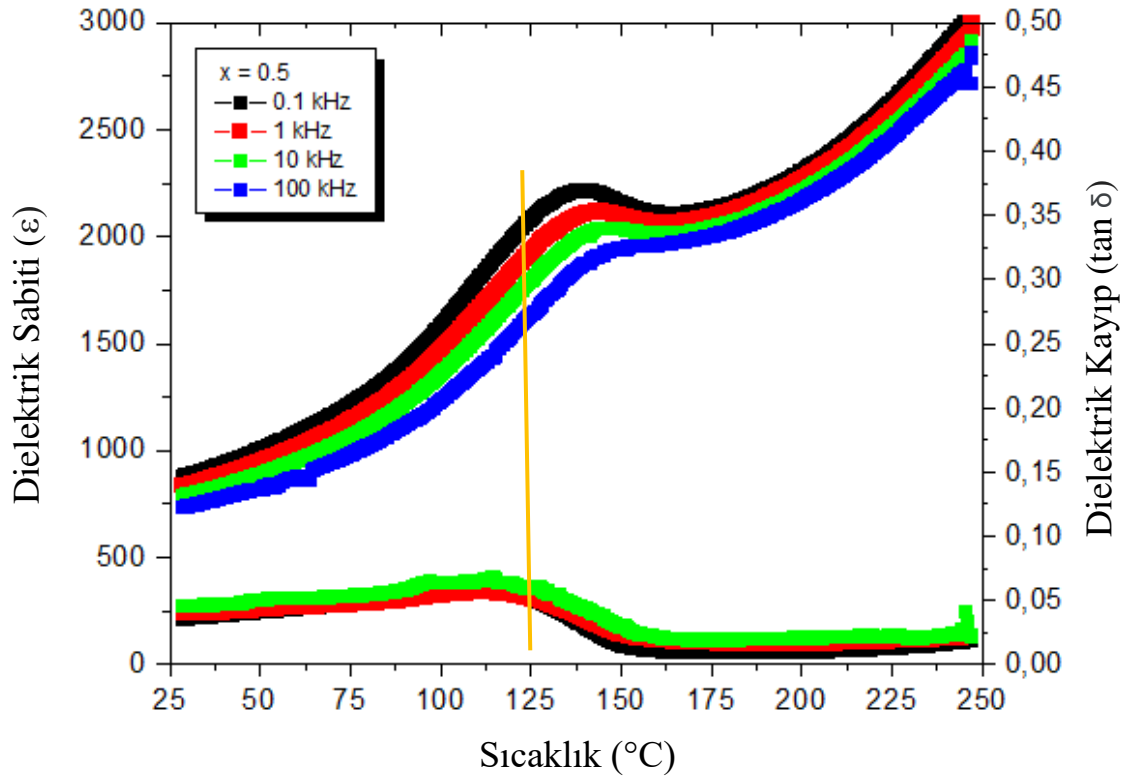
X (Kompozisyon)	d_{33} (pC/N)
0,5	105
0,6	112
0,7	125
0,8	133
0,9	127

Yukarıda da bahsedildiği gibi relaksör malzemeler hem dielektrik geçirgenlikte hem de maksimum sıcaklıkta (T_{max}) güçlü frekans bağımlılığı ile karakterize edilen özel bir ferroelektrik sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Bu frekansa bağlı değişimlerin kaynağının, belirli bir termal enerjideki polar nano bölgelerin (PNR) boyutları ile ilişkili olduğuna inanılmaktadır ve sıcaklık azaldıkça PNR boyutları arttığından bu dinamikler donma sıcaklığı (T_f) adı verilen belirli bir sıcaklıkta durmaktadır. T_f 'nin altında ve üstünde relaksörler sırasıyla, nonergodik ve ergodik bir durumlarda bulunmaktadır. Nonergodik relaksörler, yüksek entropik durumu (yani relaksör durumu) destekleyen termal enerjinin üstesinden gelmek için yeterince büyük bir elektrik alana maruz kaldığında kalıcı olarak ferroelektrik duruma geçer. Diğer yandan, ergodik relaksörler ise harici bir elektrik alan olmadığında her zaman orijinal durumuna geri döner. Mikroyapısal olarak bu durum, nano domainler ve büyük katmanlı ferroelektrik alanlar arasında geri dönüşümlü bir geçişi temsil eder [151].

Relaksör ferroelektrik malzemeler, dielektrik sabitinin maksimum sıcaklık değerinin (T_m) daha yüksek sıcaklıklara ve frekanslara kaydığı, yüksek frekanslı dielektrik geçirgenlik dağılımı ile karakterize edilmektedir. Relaksör davranışı genellikle düzen bozukluğu modeli, mikro-makro alan geçişleri modeli ve dipol homojenlik modeli gibi birçok teorik modelin yanı sıra yerel rastgele alan, dipolar cam ve supra-elektrik gibi bazı fenomenlerle açıklanmaktadır.

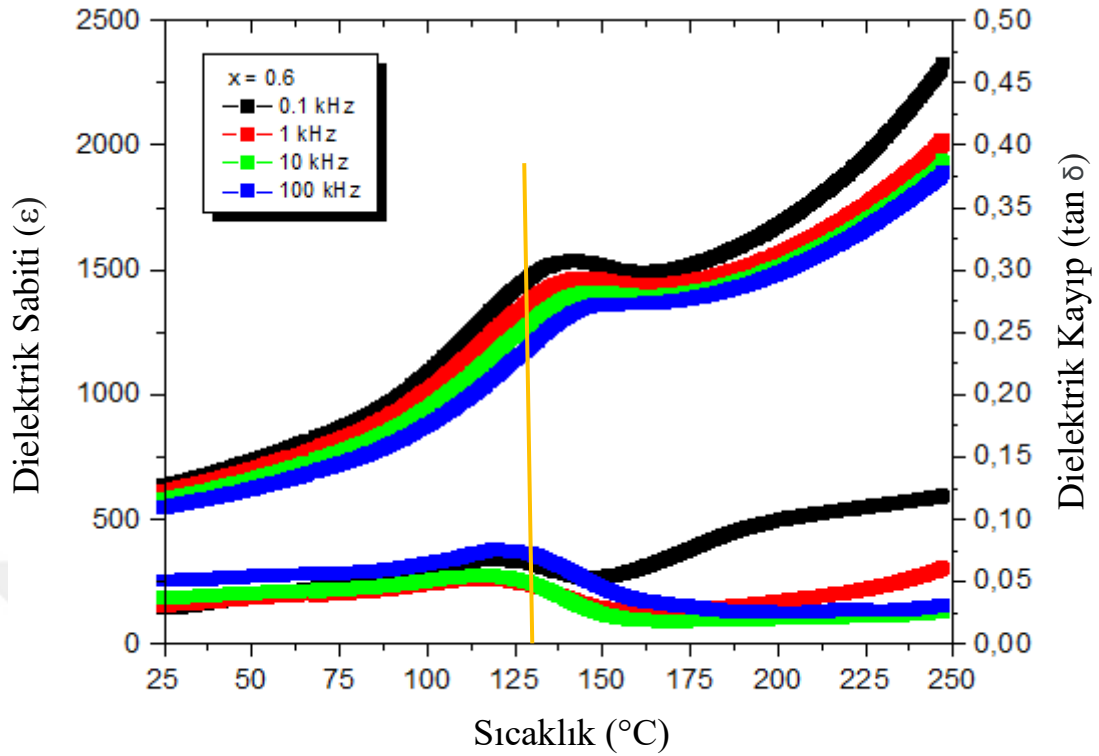
Bu çalışmada depolarizasyon sıcaklığı (T_d), maksimum geçirgenlik sıcaklığının altında bir omuz olarak gözlenen anomalinin maksimum değeri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca bu maksimum değer ısıtma sırasında sıcaklığa bağlı tanjant kaybının ilk tepe noktası ile de çakışmaktadır.

Şekil 4.18.a'da $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$ kompozisyonunda 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekans değerlerinde oda sıcaklığından $250^{\circ}C$ 'ye sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$) grafikleri gösterilmektedir. Bu grafikten $\tan \delta$ değeri 0,024 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kaybının artan sıcaklıkla ve artan frekansla oda sıcaklığından $125^{\circ}C$ 'ye kadar arttığı, $125^{\circ}C$ 'den $150^{\circ}C$ 'ye kadar olan sıcaklıklarda polarizasyon mekanizmaları alanın gerisinde kalarak azalmaya başladığı ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda oldukça sabit kaldığı görülmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı, belirli bir frekansta artan sıcaklıkla arttığı daha sonra neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Dielektrik sabitinin gösterdiği anomaliden depolarizasyon sıcaklığı $125^{\circ}C$ olarak belirlemiştir ve artan frekansa bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca depolarizasyon sıcaklığında frekansta bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Bu dağılım da frekans dalgalanmalarına sahip polar heterojenliklerin işareti olabilir [152].



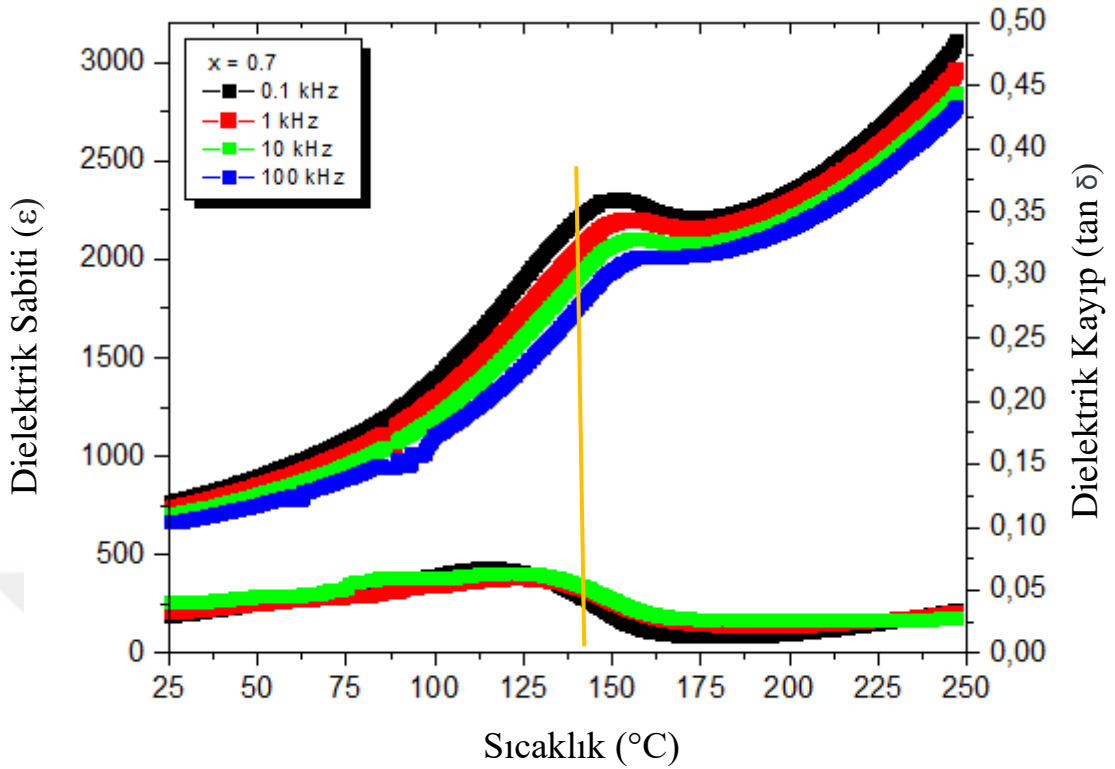
Şekil 4.18.a. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,5$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri

Şekil 4.18.b’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,6$ kompozisyonunda 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekans değerlerinde oda sıcaklığından 250°C’ye sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$) grafikleri gösterilmektedir. Bu grafikten $\tan \delta$ değeri 0,025 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kaybının artan sıcaklıkla ve artan frekansla oda sıcaklığından 128°C’ye kadar arttığı, 128°C’den 150°C’ye kadar olan sıcaklıklarda polarizasyon mekanizmaları alanın gerisinde kalarak azalmaya başladığı ve daha sonra frekansa bağlı dağılım sergilediği görülmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı, belirli bir frekansta artan sıcaklıkla arttığı daha sonra frekansa bağlı dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Dielektrik sabitinin gösterdiği anomaliden depolarizasyon sıcaklığı 128°C olarak belirlemiştir ve artan frekansa bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca depolarizasyon sıcaklığında frekansta bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Bu dağılım da frekans dalgalanmalarına sahip polar heterojenlikleri göstermektedir [152].



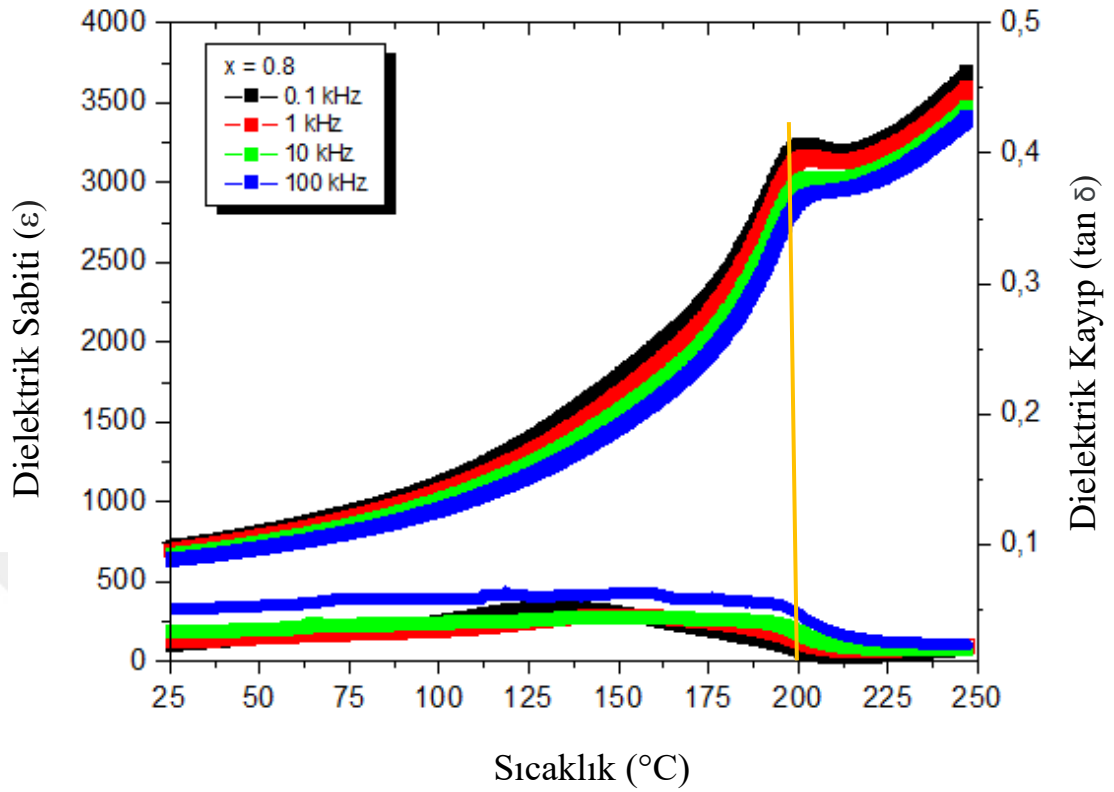
Şekil 4.18.b. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,6$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri

Şekil 4.18.c’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,7$ kompozisyonunda 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekans değerlerinde oda sıcaklığından 250°C’ye sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$) grafikleri gösterilmektedir. Bu grafikten $\tan \delta$ değeri 0,027 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kaybının artan sıcaklıkla ve artan frekansla oda sıcaklığından 139°C’ye kadar arttığı, 139°C’den 160°C’ye kadar olan sıcaklıklarda polarizasyon mekanizmaları alanın gerisinde kalarak azalmaya başladığı ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda oldukça sabit kaldığı görülmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı, belirli bir frekansta artan sıcaklıkla arttığı daha sonra neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Dielektrik sabitinin gösterdiği anomaliden depolarizasyon sıcaklığı 139°C olarak belirlemiştir ve artan frekansa bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca depolarizasyon sıcaklığında frekansta bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Bu dağılım da frekans dalgalanmalarına sahip polar heterojenlikleri göstermektedir [152].



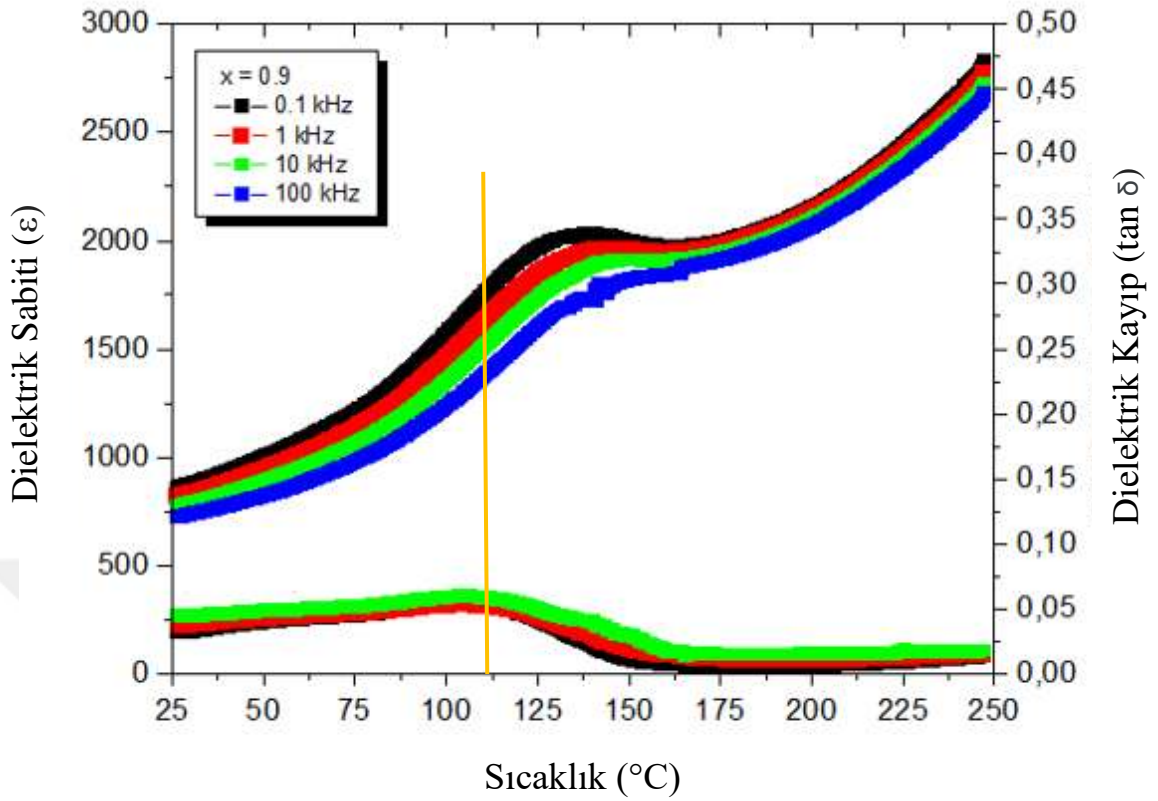
Şekil 4.18.c. $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,7$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri

Şekil 4.18.d’de $(1-x)(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,8$ kompozisyonunda 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekans değerlerinde oda sıcaklığından 250°C’ye sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$) grafikleri gösterilmektedir. Bu grafikten $\tan \delta$ değeri 0,015 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kaybının artan sıcaklıkla ve artan frekansla oda sıcaklığından 198°C’ye kadar arttığı, 198°C’den sonra polarizasyon mekanizmaları alanın gerisinde kalarak azalmaya başladığı ve daha sonra 250°C’ye kadar olan sıcaklıkta oldukça sabit kaldığı görülmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı, belirli bir frekansta artan sıcaklıkla arttığı daha sonra neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Dielektrik sabitinin gösterdiği anomaliden depolarizasyon sıcaklığı 198°C olarak belirlemiştir ve artan frekansa bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca depolarizasyon sıcaklığında frekansta bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Bu dağılım da frekans dalgalanmalarına sahip polar heterojenlikleri göstermektedir [152].



Şekil 4.18.d. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,8$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri

Şekil 4.18.e’de $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,9$ kompozisyonunda 0.1, 1, 10 ve 100 kHz frekans değerlerinde oda sıcaklığından 250°C’ye sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik geçirgenlik (ϵ) ve kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$) grafikleri gösterilmektedir. Bu grafikten $\tan \delta$ değeri 0,018 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kaybının artan sıcaklıkla ve artan frekansla oda sıcaklığından 119°C’ye kadar arttığı, 119°C’den 140°C’ye kadar olan sıcaklıklarda polarizasyon mekanizmaları alanın gerisinde kalarak azalmaya başladığı ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda oldukça sabit kaldığı görülmektedir. Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı, belirli bir frekansta artan sıcaklıkla arttığı daha sonra neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Dielektrik sabitinin gösterdiği anomaliden depolarizasyon sıcaklığı 119°C olarak belirlemiştir ve artan frekansa bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca depolarizasyon sıcaklığında frekansta bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Bu dağılım da frekans dalgalanmalarına sahip polar heterojenlikleri göstermektedir [152].



Şekil 4.18.e. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 $x=0,9$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı dielektrik geçirgenlik ve kayıp tanjant grafikleri

Dielektrik sabitinin frekanstaki artışla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, uzay yükü polarizasyon etkisinin azalmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Bununla birlikte, düşük frekansta yüksek dielektrik sabiti değerleri elde edilmesinin nedeni, potansiyel bir bariyer oluşturan tane sınırlarında, uzay yükü polarizasyonunun varlığından kaynaklanmaktadır. Tane sınırında yük birikimi meydana geldiğinde, geçirgenliğin gerçek kısmının daha yüksek değerlere ulaşmaktadır [154]. Dielektrik sabitinin frekansa bağlı dağılımı ise, tanelerin etkisinden ziyade tane sınırlarının baskın etkisi ile açıklanabilmektedir. Bu, Koop'un teorisine göre Maxwell–Wagner tipi ara yüzey polarizasyonu ile ifade edilmektedir [153,154].

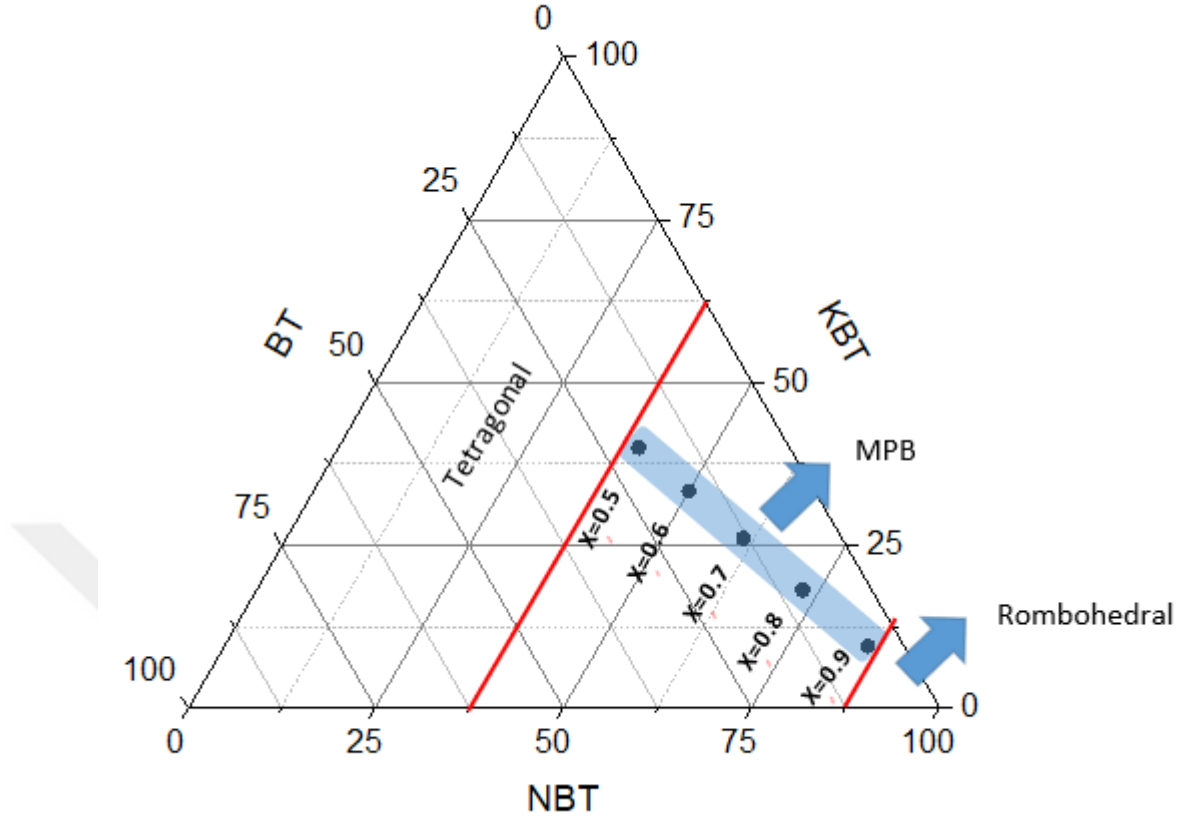
Dielektrik kayıp tanjantı, $\tan(\delta)$, dielektrik relaksasyon süreci ile ilgilidir ve enerji kaybını temsil etmektedir. Bu enerji kaybı polarizasyonun, uygulanan elektrik alanının altına geçtiğinde meydana gelir ve bu durumdan tane sınırları sorumludur. Genel olarak, dielektrik malzemelerin dielektrik kaybı üç farklı faktörden kaynaklanır: uzay yükü göçü (ara yüzler arası polarizasyon katkısı), doğru akım (DC) iletimi ve moleküler dipollerin hareketi (dipol kaybı) [155].

$(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) sistemi ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarındaki seramiklerde KBT ve BT miktarının depolarizasyon sıcaklığını, dielektrik sabitini ve tanjant kayıplarını etkilediği görülmektedir. Tzing ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, dielektrik sabitinin maksimum değerinin büyük ölçüde tanelerin boyutuna bağlı olduğunu ileri sürülmekte ve malzemelerin dielektrik sabitinin, tane büyüklüğünün ortalama değeri ile doğrusal olarak orantılı olduğu yapılan çalışmalar tarafından gösterilmektedir [155]. Tablo 4.8’de kompozisyona bağlı T_d , $\tan \delta$, ortalama tane boyutu, piezoelektriklik kat sayısı, dielektrik sabiti ve yüzde tetragonal ve rombohedral faz değerleri gösterildiği üzere KBT ve BT miktarı azaldıkça tanelerin büyüdüğü, yoğunluğun ve piezoelektriklik katsayısının arttığı, tetragonal faz oranının azaldığı, rombohedral faz oranının arttığı tespit edilmiştir. KBT-BT’nin bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin, kayıp tanjantın, piezoelektriklik katsayısının ve yoğunluğun $x=0,8$ kompozisyonuna kadar artıp $x=0,9$ kompozisyonunda tekrar azalması, $x=0,8$ kompozisyonunda tanelerin en uygun boyutta olduğunu ve $x=0,9$ kompozisyonun kritik boyutun üzerine çıkarak dielektrik ve tanjant kayıp değerlerinde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Bu durum da KBT-BT katkılanması ile dielektrik polarizasyon arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak, KBT ve BT miktarının artması ile tane sınırı hareketliliğinin azaldığı düşünülmektedir. Ayrıca, NBT matrisinde KBT ve BT belirli bir miktarın üzerinde olması, alan yapısının hareketi için gerekli olan kafes yapısını uyumsuz hale getirebilmekte, dolayısıyla geçirgenlik artmaktadır. KBT ve BT miktarı sınır noktasına ulaştığında ise NBT kafes matrisini doyurmakta ve domain duvarlarının sıkışmasına neden olmaktadır. Bu sıkıştırma makro-mikro alan hareketini bir dereceye kadar kısıtlamakta bu sebeple geçirgenlik azalmaktadır [152].

Tablo 4.8. $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 seramikleri için x 'in bir fonksiyonu olarak T_d , $\tan \delta$, ortalama tane boyut, kütle yoğunluğu, d_{33} , tetragonal faz (%) ve rombohedral faz (%) değerleri

Kompozisyon	T_d (°C)	$\tan \delta$	Ortalama tane boyutu (μm)	Kütle yoğunluğu (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	Tetragonal faz (%)	Rombohedral faz (%)
x=0,5	125	0,024	1.048	5,77	105	66.6	33.4
x=0,6	128	0,025	1.269	5,79	112	62.5	37.5
x=0,7	139	0,027	1.417	5,81	125	48.6	51.4
x=0,8	198	0,015	1.638	5,84	133	43.8	56.2
x=0,9	119	0,018	2.243	5,82	127	39.3	60.7

Yapılan bu çalışmada $(1-x)(KBT-BT)-xNBT$ (KBT:BT = 2:1) 3'lü sisteminde, $x=0.5$, $x=0.6$, $x=0.7$, $x=0.8$, ve $x=0.9$ kompozisyonlarındaki matris tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19'da sunulan faz diyagramında bütün kompozisyonların MPB bölgesinde olduğu yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır. Yapı-özellik ilişkilerini daha iyi anlaşılabilmesi için bu kompozisyonların hangi fazda bulunduğu tespit edilmesi çalışmanın devamı için önem arz etmektedir.



Şekil 4.19. $(1-x)(\text{KBT-BT})-x\text{NBT}$ ($\text{KBT:BT} = 2:1$) sisteminde $x = A) 0.5$, B) 0.6 , C) 0.7 , D) 0.8 , E) 0.9 kompozisyonlarının sahip olduğu fazlar.

KBT-BT-NBT 3'lü sistemini oluşturmak için yapılan son çalışmalar, NBT'ye KBT ve BT eklenerek istenilen piezoelektrik özelliklerin elde edildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, piezoelektriklik, dielektrik özellikler ve MPB bileşimi hala net olarak açıklanamamıştır. Ayrıca KBT-BT-NBT 3'lü sistem üzerine yapılan diğer çalışmalarda matris tozu detaylı olarak incelenmemiş olup matris tozu içerisine çekirdek eklenerek yönlendirme çalışmalarına ağırlık verildiği gözlenmiştir. Dar bir kompozisyon aralığında yapılan çalışmalarda faz gelişimlerinin detaylı olarak incelenmediği, mikroyapı gelişiminin elektriksel özelliklerle ilişkilendirilmediği gözlenerek yaptığımız çalışmalar ile matris tozunun önemi vurgulanarak bu eksiklikler giderilmeye çalışılarak farklı bir bakış açısı literatüre kazandırılmıştır. Bunlara ilave olarak kalsinasyon ve sinterleme sıcaklarının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri ve sonuçları detaylı olarak açıklanmadan doğrudan sonuçların sunulduğu literatür çalışmalarında tespit edilmiştir. Bu eksiklik faz gelişimi ve yüksek yoğunluklu matris tozu üretimi üzerine temel bir eksiklik olarak görülerek literatürün bu açığı kapatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca KBT-BT-

NBT matris tozunun başlangıç tozlarından itibaren nasıl oluştuğu ve tozların difüzyonlarının nasıl gerçekleştiği çalıştığımız 3'lü sistem üzerinde açıklanmamıştır. Bu da matris tozlarının tane boyutları ile ilgili yapılan eksiklikleri ve tane boyut kontrolünün önemini gözler önüne sermektedir. Hem bilimsel hem de teknolojik bir eksiklik olarak gördüğümüz bu durum yaptığımız detaylı çalışmalar ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.



5. GENEL DEĞERLENDİRME VE GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Kurşun elementinin kullanımı ile oluşan toksik etkiler artan bir şekilde endişe uyandırmaktadır, bu yüzden doğal yaşam için çevre dostu piezoelektrik ve ferroelektrik malzemelerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu sebeplerden dolayı araştırmamızda, yüksek piezoelektrik ve depolarizasyon sıcaklığına sahip $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ KBT:BT=2:1 oranı ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında matris tozlarının sentezlenmesi, kompozisyonel değişimin morfoloji ve elektriksel özellikler üzerine etkisine odaklanılmıştır. Aynı zamanda, bu üçlü KBT-BT-NBT sisteminin diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı ve dikkatli bir şekilde incelenerek kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin daha iyi anlaşılmasını sağlamak amaçlanmıştır.

KBT-BT-NBT sistemine ait 5 farklı kompozisyonda matris tozları 3. bölümde açıklanan şekilde katı oksit karıştırma metoduyla sentezlenmiştir. Üretilen tozların kalsinasyon sıcaklığı TG/DTA analizi ile belirlenerek $880^{\circ}C$ 'de optimize edilmiştir. Kalsinasyon sonrası XRD cihazı ile yapılan faz analizi ile bütün kompozisyonlardaki tozların tek faz perovskit yapıda olduğu belirlenmiştir. Tane boyut analizi ve SEM morfoloji analizi ile tozların homojen dağılıma ve mikron altı partikül boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Preslenerek pelet haline getirilen tozların sinterleme sıcaklığının belirlenmesi için TMA analizi yapılmıştır ve bütün kompozisyonlarda ortak olan $1125^{\circ}C$ ortak sinterleme sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Sinterleme sonrası seramiklere yapılan XRD analizi ile her bir kompozisyonun morfolotropik faz sınırı içerisinde farklı oranlarda rombohedral ve tetragonal fazlar içerdiği (200) ve (211) piklerinin sırasıyla (002) ve (112) piklerine ayrılmasıyla tespit edilmiştir. Ayrıca bütün kompozisyonlardaki seramikler %96'dan daha yüksek teorik yoğunluğa sahiptir. SEM ile morfoloji analizi yapılan seramiklerin homojen tane dağılımına ve kompakt yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Elektriksel ölçüm sonucu elde edilen histerezis eğrisinden kalıcı polarizasyonun $6 \mu C/cm^2$ den doygunluk polarizasyonun $14 \mu C/cm^2$ den büyük olduğu belirlenmiştir. Piezoelektrik kat sayısı (d_{33}) değeri $105 pC/N$ 'den depolarizasyon sıcaklığı (T_d) ise $125^{\circ}C$ 'den daha büyüktür.

Maurya ve arkadaşları tarafından KBT-BT-NBT 3'lü sistemi üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda yönlendirilmemiş seramiklerde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda piezoelektrik katsayısı ($106 pC/N$) ve depolarizasyon sıcaklığı ($201^{\circ}C$) olarak

belirlenmiştir [157]. Bu çalışmada ise $(1-x)(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3)-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT:BT=2:1) oranı ve $x=0,5$, $x=0,6$, $x=0,7$, $x=0,8$ ve $x=0,9$ kompozisyonlarında üretilen matris tozları arasından $x=0,8$ mol oranlı kompozisyonda en yüksek depolarizasyon sıcaklığı ($198^\circ C$) ve piezoelektrik katsayısı (133 pC/N) değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü üzere Maurya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki piezoelektriklik katsayısından daha yüksek değerler elde edilmiş olup rekabet edebilir depolarizasyon sıcaklığı değerlerine ulaşılmıştır. Bu sebeple, üstün özelliklere sahip $x=0,8$ kompozisyonu çalışmanın diğer bir bölümünü içeren farklı çekirdekler kullanarak yönlendirme çalışmalarında ana kompozisyon olarak seçilmiştir.

Gelecekte yapılması düşünülen çalışmalar ise MPB bileşimlerinde yüksek piezoelektrik yanıtın kökenini açıklamamıza yarayacak olan ve Maurya ve arkadaşları tarafından da çalışmalarında kullandığı yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ve nötron kırınımı analizlerinin gerçekleştirilerek geniş bir bakış açısıyla matris tozunun şu ana kadar incelenmeyen özelliklerin incelenecek olmasıdır.

Ayrıca bir diğer yapılması düşünülen çalışma ise farklı kompozisyonlardaki matris tozu üretim çalışmaları ile 3'lü faz diyagramının daha detaylı bir şekilde çalışılarak anlaşılmasının sağlanmasıdır. Bu şekilde yapılacak bir çalışma ile faz bölgeleri ile ilgili daha derin bir öğrenme sağlanarak çekirdek ile yönlendirme çalışmalarında ana yol gösterici olacaktır.

KAYNAKÇA

- [1] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, 2009, (CRC Press, 2009).
- [2] <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-piezoelectric-devices-market/25034/>
- [3] Rödel, J. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 1659–1681, (2015).
- [4] Swain, S., Kumar Kar, S. & Kumar, P. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT-BT ceramics near MPB. *Ceram. Int.* 41, 10710–10717, (2015).
- [5] Kanuru, S. R., Baskar, K. & Dhanasekaran, R. Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT-BT ceramics for piezoelectric applications. *Ceram. Int.* 42, 6054–6064, (2016).
- [6] Hong, C., Kim, H., Choi, B., Han, H., Son, J.S., Ahn, C.W., Jo, W.. Lead-free piezoceramics- Where to move on. *J. Materiomics.*, 2, 1-124. (2016).
- [7] Rödel, J., Jo, W., Seifert, K.T.P., Anton, E.M. and Granzow, T. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics *J. Am. Ceram. Soc.* 92 1153-1177, (2009).
- [8] Lead-free piezoceramics Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homm, Toshiatsu Nagaya & Masaya Nakamura *NATURE. VOL 432*, (2004).
- [9] Piezoelectricity, Richard M. Martin, *physical review b*, volume 5 number 4, (1972)
- [10] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys.* 61, 1267 (1998).
- [11] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensor and Matrices* (Oxford University Press, 1957).
- [12] G. H. Haertling, *J. Am. Soc.*, 82, 797 (1999).
- [13] Maurya, D. *Synthesis-Structure-Property Relationships in Lead-Free Piezoelectric Materials*. (2012).
- [14] Liu, G., Zhang, S., Jiang, W. & Cao, W. Losses in ferroelectric materials. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 89, 1–48 (2015).

- [15] V. K. Wadhawan, Introduction to ferroic materials, CRC Press (2000).
- [16] Crystallographic phases in PbNb_2O_6 and Piezoelectricity Kriti R.Sahu Keka R.Chakraborty Udayan De, Materialstoday:Proceedings Volume 11, Part 2, Pages 869-874 (2019).
- [17] Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $\text{Ba}_{0.21}\text{Sr}_{0.76}\text{Nb}_{2.05}\text{O}_{7.78}$ P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, AND J. L. Bernstein, The Journal of Chemical Physics Volume 48, Number 11, (1968).
- [18] Ferroelectric Properties of Tungsten Bronze Morphotropic Phase Boundary Systems John R. Olive and Ratnakar R. Neurgaonkar J. Am. Ceram. SOC., 72 [2] 202-11 (1989).
- [19] Structure and Electrical Properties of Tetragonal Tungsten Bronze $\text{Ba}_2\text{CeFeNb}_4\text{O}_{15}$ Hongqiang Maa, Kun Lina, Laijun Liuc, Baoling Yanga, Yangchun Ronga, Jun Chena , Jinxia Dengab, Shogo Kawaguchid, Kenichi Katoe, Xianran Xing,a RSC Advances (2015).
- [20] Structural Characterization of Orthorhombic and Rhombohedral Lead Meta-Niobate Samples, KEKA R. CHAKRABORTY KRITI RANJAN SAHU ABHIJIT DE AND UDAYAN DE¹, Integrated Ferroelectrics, 120:102–113, (2010).
- [21] Frustrated ferroelectricity in niobate pyrochlores, T M McQueen, D V West, B Muegge, Q Huan, K Noble, H W Zandbergen³ and R J Cava J. Phys.: Condens. Matter 20 235210 (7pp), (2008).
- [22] Dielectric behavior of the PbNb_2O_6 ferroelectric ceramic in the frequency range of 20 Hz to 2 GHz F. Guerrero Y. Leyet, M. Venet a, J. de Los S. Guerra¹ J.A. Eiras, Journal of the European Ceramic Society, 27 4041–4044, (2007).
- [23] (<https://www.chemtube3d.com/ss-pyrochlore/>)
- [24] Structure and stability of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ explored by ab initio calculations Michael Fischer, Thomas Malcherek, and Ulrich Bismayer PHYSICAL REVIEW B 78, 014108 (2008).
- [25] Point-Defect Chemistry on the Polarization Behavior of Niobium Doped Bismuth Titanate F. Ambriz-Vargas, R. Zamorano-Ulloa, A. Romero-Serrano, J. Ortiz-Landeros, J. Crespo-Villegas,² D. Ramírez-Rosales and C. Gómez-Yáñez- J. Mex. Chem. Soc. , 61(4), 317-325 (2017).

- [26] Production of Nanometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders: from Synthesis to Optical and Dielectric Properties Jefferson Almeida Diasa *, Jéssica Ariane Oliveirab , Carmen Greice Rendaa, Márcio Raymundo Morellia, Materials Research.; 21(5): e20180118, (2018).
- [27] Grain orientation and electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectrics, T.Takenaka, Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials, Pages 818-851 (2008).
- [28] ABO_3 -type oxides, Their structure and properties, A N.Ramadass Materials Science and Engineering Volume 36, Issue 2, , Pages 231-239, (1978).
- [29] Synthesis and Characterization of Piezo-/ferroelectric Lead Zirconate-Titanate (PZT) Single Crystals and Related Ternary Ceramics by Yajuan Xie (2013).
- [30] Studies of structural , dielectric and electrical properties of A / B site modified $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic oxides, Barick, B. K. (2011).
- [31] Strain Mechanisms in Lead-Free Ferroelectrics for Actuators Doctoral Thesis, Technical University of Darmstadt, Germany (2016).
- [32] Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics Ching-Chang Chung (2014).
- [33] A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals Prashant R. Potnis, Nien-Ti Tsou and John E. Huber, Materials, 4, 417-447 (2011).
- [34] Anti-Ferroelectric Ceramics for High Energy Density Capacitors Aditya Chauhan, Satyanarayan Patel, Rahul Vaish, and Chris R. Bowen Materials (2015).
- [35] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/phase_changes.php
- [36] Principal and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, M. E Lines and A. M. Glass, Claredon Press, Oxford, (1977).
- [37] Synthesis mechanism of grain-oriented lead-free piezoelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics with giant piezoelectric response† Deepam Maurya, Yuan Zhou, Yongke Yan and Shashank Priya. Mater. Chem. C, 2013, 1, (2012).
- [38] Ferroelectric Materials and Their Applications, Y. Xu, North-Holland Amsterdam, (1991).

- [39] Naturwissenschaften, V. M. Goldschmidt, 14, 477 (1926).
- [40] Man-Soon Yoon , Neamul Hayet Khansur , Byung-Ki Choi, Young-Geun Lee , Soon-Chul Ur Ceramics International 35 (2009) 3027–3036.
- [41] Factors influencing the piezoelectric behaviour of PZT and other “morphotropic phase boundary” ferroelectrics, A.J. Bell, J. Mater. Sci, 41,13–25, (2006).
- [42] B. Jaffe,W.R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic, New York, (1971).
- [43] Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray study, G Shirane, K Suzuki, A Takeda - Journal of the Physical Society (1952).
- [44] The ratio of rhombohedral and tetragonal phases on the morphotropic phase boundary in lead zirconate titanate, W. Cao and L.E. Cross, Jpn J Appl Phys 1 31, 1399 (1992).
- [45] Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–lead titanate solid solution W. Cao and L. Cross, Physical Review B 47, 4825 (1993).
- [46] Distribution functions of coexisting phases in a complete solid solution system W. Cao and L.E. Cross, J Appl Phys 73, 3250 (1993).
- [47] Oxide Ion Transport in Donor-Doped $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: The Role of Grain Boundaries, T. Frömling, A. Schintlmeister, H. Hutter, and J. Fleig, J Am Ceram Soc 94, 1173 (2011).
- [48] Swain, S., Kumar Kar, S. & Kumar, P. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT-BT ceramics near MPB. Ceram. Int. 41, 10710–10717 (2015).
- [49] Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics, Ching-Chang Chung, (2014).
- [50] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys. Tech. Phys. 3, 1380 (1958).
- [51] Lead-Free Piezoceramics – Ergodic and Nonergodic Relaxor Ferroelectrics Based on Bismuth Sodium Titanate Vorgelegte Dissertation von Robert Dittmer aus Dessau-Roßlau, Jürgen Rödel, Karsten Albe Darmstadt, (2013).
- [52] A Brief Review on Relaxor Ferroelectrics and Selected Issues in Lead-Free Relaxors Chang Won Ahn, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 68, No. 12, pp. 1481~1494, (2016).

- [53] Relaxor ferroelectrics L. E. Cross, *Ferroelectrics* 76, 241 (1987).
- [54] Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 68, 2916 (1990).
- [55] Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ V. Westphal, W. Kleemann and M. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* 68, 847 (1992).
- [56] Dielectric behavior of lead magnesium niobate relaxors Z-Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao and A. Guo, *Phys. Rev. B* 55, 8165 (1997).
- [57] Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics R. Pirc and R. Blinc, *Phys. Rev. B* 60, 13470 (1999).
- [58] A Brief Review on Relaxor Ferroelectrics and Selected Issues in Lead Free Relaxors, Chang Won Ahn, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 68, No. 12, pp. 1481~1494 June (2016).
- [59] Review of the most common relaxor ferroelectrics and their applications, Jelena D. Bobic, Mirjana M. Vijatovic Petrovic and Biljana D. Stojanovic, *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (2018).
- [60] Spontaneous Transition between Relaxor and Ferroelectric States in Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate A. Krumins, T. Shiosaki, and S. Koizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4940 (1994).
- [61] Jang et al., 1980; Winzer et al., 1989- W. Yang, D.-N. Fang, in *Comprehensive Structural Integrity*, (2003).
- [62] Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary O. Noblanc, P. Gauchera G. Calvarin, *J. Appl. Phys.* 79 (8), April (1996).
- [63] Enhanced piezoresponse and electric field induced relaxorferroelectric phase transition in NBT-0.06BT ceramic prepared from hydrothermally synthesized nanoparticles, Xuefan Zho, Chao Jiang , Hang Luo , Chao Chen , Kechao Zhou , Dou Zhang, *Ceramics International*, (2016).
- [64] Ferroelectric ceramics: History and technology. Heartling, G.H., *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797–818, (1999).
- [65] Piezoelectricity of ferroelectric perovskites from first principles. Bellaiche, L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, 19–25, (2002).

- [66] A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. Noheda, B.; Cox, D.E. Shirane, G. Gonzalo, J.A. Cross, L.E.; Park, S.-E. Appl. Phys. Lett. 74, 2059–2061, (1999).
- [67] Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology; Heywang, W.; Lubitz, K.; Wersing, W. Springer: Berlin, Germany, (2008)
- [68] <http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>.
- [69] Nephropathy in Chronic Lead Poisoning. J. Prev. Med. Public Heal. 29, 43–50 (1996).
- [70] Lead toxicity: Current concerns. Environ. Health Perspect. 100, 177–187 (1993).
- [71] Patrick, L. Lead toxicity, a review of the literature. Part I: Exposure, evaluation, and treatment. Altern. Med. Rev. 11, 2–22 (2006).
- [72] Investigation of high-power properties of $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ and $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ piezoelectric ceramics, Y. Doshida, H. Shimizu, Y. Mizuno, H. Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. 52, (2013).
- [73] Lead-free piezoceramics: Status and perspectives Jürgen Rödel and Ji Feng Li, MRS Bulletin, (2018).
- [74] Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators, Klaus Reichmann, Antonio Feteira and Ming Li, Materials 2015, 8, 8467–8495 (2015).
- [75] Structure and properties of sodium bismuth titanate ferroelectric ceramics, Elena Aksel, UNIVERSITY OF FLORIDA (2012).
- [76] The piezoelectric effect in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics K Roleder, I Frank, A M Glazer, P A Thomas, S Miga1 and J Suchanicz J. Phys. Condens. Matter 14 5399–5406, (2002).
- [77] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2236, (1991).
- [78] Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. Chen, M. et al. J. Eur. Ceram. Soc. 28, 843–849 (2008).
- [79] Structure and dielectric properties of NBT-x BT-ST lead-free ceramics for energy storage. Luo, W. Q. et al. J. Adv. Dielectr. 8, 1–5 (2018).
- [80] Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics substituted with Sr, Yoo J, Oh D, Jeong Y, Hong J, Jung M Mater

- Lett 58:3831 (2004).
- [81] Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ thin films, Wang XX, Chan HLW, Choy CL App Phys A Mater Sci Process 80:333 (2010).
 - [82] Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics Takenaka T, Sakata K, Toda K, Ferroelectrics 106:375 (1990).
 - [83] Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ thin films Wang XX, Chan HLW, Choy CL App Phys A Mater Sci Process 80:333 (2010).
 - [84] Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 morphotropic-phase-boundary composition Li HD, Feng CD, Yao WL Mater Lett 58:1194 (2004).
 - [85] Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, Takenaka T, Nagata H J Eur Ceram Soc 25:2693 (2005).
 - [86] The relations of sintering conditions and microstructures of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Li}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics Lin DM, Xiao D, Zhu J, Yu P, Yan H, Li L, Zhang W Cryst Res Technol 39:30 (2004).
 - [87] Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics substituted with Sr, Yoo J, Oh D, Jeong Y, Hong J, Jung M Mater Lett 58:3831 (2004).
 - [88] Environmental friendly lead-free piezoelectric materials, Kusumoto K, Ceramics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya, Japan
 - [89] Guide to the Literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. Y. Yuan, S. R. Zhang, X. H. Zhou, and J. S. Liu, Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers 45, 831 (2006).
 - [90] Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics T. Takenaka and H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc., 25, 2693, (2005).
 - [91] Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$

- piezoelectric ceramics M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, and O. J. Nam, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 843, (2008).
- [92] Structure and electrical properties of $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – 0.12BaTiO_3 – 0.03SrTiO_3 ferroelectric ceramics J. R. Gomah-Pettry, E. Said, P. Marchet, and J. P. Mercurio, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1165, (2004).
- [93] Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Solid State Ionics* 178, 1930, (2008).
- [94] Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free $[\text{Bi}_{1-y}(\text{Na}_{1-x-y}\text{Li}_x)]_{0.5}\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ ceramics D. M. Lin, D. Q. Xiao, J. G. Zhu, and P. Yu, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 3247, (2006)
- [95] Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties A. B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H. –J. Kleebe, J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 103, 034107, (2008).
- [96] Origin of the large strain response in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified lead-free NBT-BT piezoceramics, S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg, J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 103, 034108, (2008).
- [97] Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary, Z. Yang, B. Liu, L. Wei, and Y. Hou, *Materials Research Bulletin* 43, 81 (2008).
- [98] Structure and electrical properties of Nd_2O_3 -doped $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, Z. P. Yang, B. Liu, L. L. Wei and Y. T. Hou, *Mater. Res. Bull.* 43, 81 (2008).
- [99] Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics Y. R. Zhang, J. F. Li, B. P. Zhang and C. E. Peng, *J. Appl. Phys.* 103, 074109 (2008).
- [100] Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics Y. M. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, Y. Wang and H. J. Sun, *Ceram. Int.* 33, 95 (2007).

- [101] Morphotropic phase boundary and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – KNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics, G. F. Fan, W. Z. Lu, X. H. Wang and F. Liang, *Appl. Phys. Lett.* 91, 202908, (2007).
- [102] Dielectric and piezoelectric properties of BiFeO_3 modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, C. R. Zhou, X. Y. Liu and W. Z. Li, *Mater. Sci. Eng. B* 153, 31, (2008).
- [103] Dielectric and piezoelectric properties of BiFeO_3 modified NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics, C. R. Zhou, X. Y. Liu, W. Z. Li and C. L. Yuan, *J. Alloys Compd.* 478, 381, (2009).
- [104] Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free piezoelectric ceramics $\text{Bi}(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Li}_y)\text{TiO}_3$ D. M. Lin, D. Q. Xiao, J. G. Zhu and P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 062901, (2006).
- [105] Dielectric and piezoelectric properties of low temperature sintering lead free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.7+x}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics, Y. J. Zhang, R. Q. Chu, Z. J. Xu, J. G. Hao, G. R. Li and Q. R. Yin, *Phys. B-Condens. Matter* 405, 122, (2010).
- [106] Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Ag}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics Y. Q. Lu, Y. X. Li, D. Wang and Q. R. Yin, *Ferroelectrics* 358, 991 (2007).
- [107] Microstructure and Electrical Properties of MnO-Doped NBT-BT Lead-Free Piezoceramics M. K. Zhu, L. Y. Liu, Y. D. Hou, H. Wang and H. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 120, (2007).
- [108] Structure and electrical properties of NBT-YNT-BT lead-free piezoelectric ceramics, D. M. Lin and K. W. Kwok, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 21, 291 (2010).
- [109] Preparation and properties of NBT– $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics C. Peng, J. F. Li and W. Gong, *Mater. Lett.* 59, 1576, (2005).
- [110] Diffusion phase transition and dielectric characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Hf},\text{Ti})\text{O}_3$ lead-free ceramics, H. Y. Tian, D. Y. Wang, D. M. Lin, J. T. Zeng, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, *Solid State Commun.* 142, 10

- (2007).
- [111] Electromechanical and ferroelectric properties of BNT-KBT-BT lead-free piezoelectric ceramics X. X. Wang, X. G. Tang and H. L. W. Chan, Appl. Phys. Lett. 85, 91 (2004).
 - [112] Electromechanical and dielectric properties of BNT-KBT-BT lead-free ceramics, Y. M. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Y. Gu and S. Q. Fang, Mater. Chem. Phys. 94, 328, (2005).
 - [113] Piezoelectric and ferroelectric properties of BNT-KBT-BT piezoelectric ceramics Y. M. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou and X. Y. Gu, Mater. Lett. 59 1361, (2005).
 - [114] Thermal Depolarization in the High-Temperature Ternary Piezoelectric System $x\text{PbTiO}_3$ – $y\text{BiScO}_3$ – $z\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, Troy Y. Ansell,, David P. Cann, Eva Sapper, and Jurgen Rodel, J. Am. Ceram. Soc., 455–463, (2015).
 - [115] Huang, X. Y., Gao, C. H. & Chen, Z. G. Influence of calcined temperature and sintered technology on the properties of NBT-KBT-BT lead-free piezoelectric ceramics. Proc. 2011 Symp. Piezoelectricity, Acoust. Waves Device Appl. SPAWDA 2011 146–149, (2011).
 - [116] New ferroelectrics of complex composition. IV, G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, Soviet Physics-Solid State 2, 2651 (1961).
 - [117] Some properties of bismuth perovskites C. F. Buhrer: J. Chem. Soc. 36 798 (1962)
 - [118] (Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures T. Takenaka & H. Nagata & Y. Hiruma & Y. Yoshii & K. Matumoto J 19:259–265 Electroceram (2007).
 - [119] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka. Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate Near the Morphotropic Phase Boundary, Jpn. J. Appl. Phys., 42[12] 7401-3, (2003).
 - [120] Phase structure and electrical properties of lead-free $(1-2x)\text{NBT}-x\text{KBT}-x\text{BT}$

- Ceramics, Yang Li, Yong Zhang, Huajun Sun, Xiaofang Liu, Huiting Sui Dingguo Zhou, Qinghu Guo, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (2018).
- [121] Composition range of Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of NBT-BT System Yejing Dai, Jinsong Pan and Xiaowen Zhang, Key Engineering Materials Vols, 336-338, pp 206-209, (2007).
 - [122] Microstructure and Dielectric Properties of BCZT-NBT Ceramics Donghui Zhang, Yueli Zhang & Shenghong Yang, Ferroelectrics, 458:106–110, (2014).
 - [123] Phase structure and electrical properties of lead-free $(1-2x)$ NBT- x KBT- x BT Ceramics, Yang L Yong Zhang Huajun Sun, Xiaofang Liu, Huiting Sui, Dingguo Zhou, Qinghu Guo, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (2018).
 - [124] Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics, X. X. Wang, X. G. Tang and H. L. W. Chan, Appl. Phys. Lett. 85, 91, (2004).
 - [125] $0.90(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $0.05(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – 0.05BaTiO_3 transducer for ultrasonic wirebonding applications S. H. Choy, X. X. Wang, C. P. Chong, H. L. W. Chan, P. C. K. Liu and C. L. Choy, Appl. Phys. A 84, 313, (2006).
 - [126] Electromechanical Properties and Morphotropic Phase Boundary of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Lead-free Piezoelectric Ceramics, W. Chen, Y. M. Li, Q. Xu and J. Zhou, J. Electroceram. 15, 229, (2005).
 - [127] Electrical properties of $[\text{Bi}_{1-z}(\text{Na}_{1-x-y-z}\text{K}_x\text{Li}_y)]0.5\text{BaZrTiO}_3$ multi-component lead-free piezoelectric ceramics D. M. Lin, D. Q. Xiao, J. G. Zhu and P. Yu, Phys. Status Solidi A 202, R89, (2005).
 - [128] G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, and K. S. Oh Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics,, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 29:45–96, (2004).
 - [129] Essentials of Inorganic Materials Synthesis, Rao., Biswas, Kanishka, Ceramic Methods pp 17-21, (2015).
 - [130] Ceramic processing and sintering second edition, M.N. Rahaman (2004).

- [131] Lead-free ($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 powders and ceramics prepared by a sol–gel method Mankang Zhu, Lei Hou, Yudong Hou*, Jingbing Liu, Hao Wang, Hui Yan Materials Chemistry and Physics, 99 329–332, (2006).
- [132] Low temperature preparation of nanocrystalline $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ powders using an aqueous organic gel route Yao Lia , Jiupeng Zhaob, Biao Wanga Materials Research Bulletin, 39 365–374, (2004).
- [133] Thermal stability of potassium carbonate near its melting point Richard L. Lehmana,, Jeffery S. Gentry1b, Nick G. Glumac, Thermochimica Acta 316 19, (1998).
- [134] Newkirk AE, Aliferis I. Drying and decomposition of sodium carbonate. Anal Chem 30(5):982–4, (1958).
- [135] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallography; 32:751, (1976).
- [136] Soules TF, Busbey RF. Sodium diffusion in alkalisilicate glass by molecular dynamics. J Chem Phys;7(2):969–75, (1981).
- [137] Malic B, Jenko D, Holc J, Hrovat M, Kosec M. Synthesis of sodium potassium niobate: a diffusion couples study, J Am Ceram Soc;91(6):1916–22, (2008).
- [138] R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- [139] Li, W. L., Cao, W. P., Xu, D., Wang, W. & Fei, W. D. Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by sol-gel flame synthetic approach. J. Alloys Compd. 613, 181–186, (2014).
- [140] Marin Cernea, Bogdan S. Vasile, Claudio Capiani, Anghel Ioncea, Carmen Galassi, Dielectric and piezoelectric behaviors of NBT-BT0.05 processed by sol–gel method, Journal of the European Ceramic Society 32, 133–139, (2012).
- [141] Qing Xu a, Shutao Chen a, Wen Chen a, Sujuan Wu a, Joonghee Lee b, Jing Zhou a, Huajun Sun a, Yueming Li a Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $1-x\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ system Journal of Alloys and Compounds 381, 221–225, (2004).

- [142] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG; Alpha-A, Alpha and Beta High Performance Dielectric, Conductivity and Electromechanical Impedance Analyzers Manual, (2012)
- [143] Lidjici, H., Lagoun, B. & Khemakhem Dielectric and Raman Studies of $0.935(\text{Bi } 0.5 \text{ Na } 0.5 \text{ TiO}_3) - 0.065 \text{ BaTiO}_3$ Lead Free Ceramics, H. *Acta Phys. Pol. A* 130, 1431–1434, (2017).
- [144] Ya-Ru Zhang, z, y Jing-Feng Li, w, z and Bo-Ping Zhang y J. Enhancing Electrical Properties in NBT–KBT Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Optimizing Sintering Temperature, *Am. Ceram. Soc.*, 91, 2716–2719, (2008).
- [145] Chen, M. et al. Structure and electrical properties of $(\text{Na } 0.5 \text{ Bi } 0.5)_{1-x} \text{ Ba } x \text{ TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 843–849, (2008).
- [146] Luo, W. Q. et al. Structure and dielectric properties of NBT-x BT-ST lead-free ceramics for energy storage. *J. Adv. Dielectr.* 8, 1–5, (2018).
- [147] Xua, Q., Huang, Y. H., Chen, M., Chen, W., Kimb, B. H., Ahn, B. K., 2008. Effect of Bismuth Deficiency on Structure and Electrical Properties of $(\text{Bi } 0.5 \text{ Na } 0.5)_{0.93} \text{ Ba } 0.07 \text{ TiO}_3$ Ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (1996-2003).
- [148] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, *J. Jap. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 30, 2236, (1991).
- [149] In Kyeog Yoo & Seshu B. Desu, Domain behavior in lead zirconate titanate (PZT) thin film capacitors, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, (2006).
- [150] H. Zhang, D. Jin, Preparation and ferroelectric properties of lead- free $\text{Bi } 0.5 \text{ Na } 0.5 \text{ TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ceramics synthesized with citrate method, *Adv. Mater. Res.* 485 271–274, (2012).
- [151] Alisa R. Paterson , Hajime Nagata , Xiaoli Tan , John E. Daniels , Manuel Hinterstein , Rajeev Ranjan , Pedro B. Groszewicz , Wook Jo , and Jacob L. Jones Relaxor-ferroelectric transitions: Sodium bismuth titanate derivatives, *MRS BULLETIN* Volume 43, (2018).
- [152] Wenwei Ge, Chengtao Luo, Qinhui Zhang, Chris P. Devreugd, Yang Ren Ultrahigh electromechanical response in $(1-x)(\text{Na } 0.5 \text{ Bi } 0.5) \text{ TiO}_3 - x \text{ BaTiO}_3$ single-crystals via polarization extension. *J. Appl. Phys.* 111, 093508, (2012).

- [153] C. G. Koops, Phys. Rev., 83, 121, (1951)
- [154] Chauhan, A. K. Shukla and K. Sreenivas, Dielectric and magnetic properties of Nickel ferrite ceramics using crystalline powders derived from DL alanine fuel in sol–gel auto-combustion, Ceram. Int., 41, 8341–8351, (2015).
- [155] K. Yang, X. Huang, Y. Huang, L. Xie and P. Jiang, Fluoro- Polymer BaTiO₃ Hybrid Nanoparticles Prepared via RAFT Polymerization: Toward Ferroelectric Polymer Nanocomposites with High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss for Energy Storage Application, Chem. Mater. 25, 2327–2338 (2013).
- [156] WH Tzing, WH Tuan - Effect of NiO addition on the sintering and grain growth behaviour of BaTiO₃, Ceramics international, Elsevier, (1999).
- [157] Deepam Maurya, Yuan Zhou, Yaojin Wan, Yongke Yan, Jiefang L, Dwight Viehland & Shashank Priya, Giant strain with ultra-low hysteresis and high temperature stability in grain oriented lead-free K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ piezoelectric materials, Nature Scientific Reports, (2015).

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO : 0000-0002-4965-7199
Adı Soyadı : Ozan Şükrü ATEŞ
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : ESKİŞEHİR/1989
E-Posta : ozansukruates@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2016, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümü
2020, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve
Mühendisliği bölümü
2018-2019, ENTEKNO, Kalite kontrol uzman yardımcısı