

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KURŞUN İÇERMEYEN BNBT6 PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE Fe_2O_3 , Nb_2O_5 VE Ta_2O_5
İLAVELERİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tolunay MİDİLLİ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ŞEN

Ocak 2020

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KURŞUN İÇERMEYEN BNBT6 PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE Fe_2O_3 , Nb_2O_5 VE Ta_2O_5
İLAVELERİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tolunay MİDİLLİ

Enstitü Anabilim Dalı

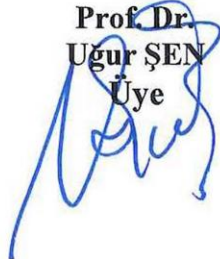
**METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 31.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

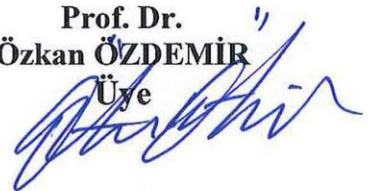
**Prof. Dr.
Şenol YILMAZ
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.
Uğur ŞEN
Üye**



**Prof. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye**



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Tolunay MİDİLLİ

06.01.2020

TEŞEKKÜR

Gerek lisans gerek ise yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile bana ışık tutan, daha da iyilerini yapmam için beni destekleyen ve teşvik eden, danışman hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sendelediğim zamanlarda umutsuzluğa kapıldığım anlarda desteğini eksik etmeyen, yine bilgi ve deneyimleri ile bana ışık tutan, yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e teşekkürler ederim.

Laboratuvar kaynaklarının kullanımı konusunda yardımlarını ve çalışma boyunca desteğini esirgemeyen Arş. Gr. Mustafa DURMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Zorlandığım zamanlarda yanımda olan ve yardım eden arkadaşlarım Baran TARIMTÖRÜ, Ahmet YÜCE ve Melih ÇAYLAK' a teşekkür ederim,

Yüksek lisans yaptığım süre boyunca çalıştığım 3EN Savunma ve Havacılık Sistemleri A.Ş. Genel Müdür'ü Mehmet ALPASLAN'a sabırları, anlayışları ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım,

Ve ailem her zaman en büyük destekçim, maddi manevi bu zor süreçte benim hep yanımda olan, umutsuzluğa kapıldığımda beni motive eden değerli ailem, ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Elektronik Seramikler	4
2.2. Dielektrik Özellikler	5
2.2.1. Dielektrik sabit	5
2.2.2. Alan vektörlerinin polarizasyon üzerine etkileri	7
2.2.3. Polarizasyon mekanizmaları.....	9
2.2.3.1. Elektronik polarizasyon	10
2.2.3.2. İyonik polarizasyon.....	11
2.2.3.3. Dipolar polarizasyon	12
2.2.3.4. Arayüzey polarizasyonu.....	12
2.2.4. Dielektrik kayıp	12
2.3. Piezoelektrik Özellikler	13
2.3.1. Piezoelektrik parametreler	15
2.3.1.1. Piezoelektrik yük sabiti (d)	16

2.3.1.2. Piezoelektrik gerilim sabiti (g).....	17
2.3.1.2. Elstatik esneklik (s)	17
2.3.1.3. Elektromekanik bağlantı faktörü (k)	18
2.3.1.4. Mekanik kalite faktörü (Qm)	19
2.3.1.5. Akustik empedans (Z)	20
2.4. Ferroelektrik Özellik.....	20
2.4.1. Perovskit yapı	23
2.4.2. Katkı (Dopant) etkisi	25
2.5. Kurşunsuz Seramikler ve Özellikleri.....	26
2.5.1. Baryum titanat (BT).....	26
2.5.2. Baryum sodyum titanat (BNT)	27
2.5.3. Baryum bizmut sodyum titanat (BNBT) üzerine çalışmalar	28
 BÖLÜM 3.	
MALZEME VE YÖNTEM	30
3.1. Kullanılan Tozlar	30
3.2. Tozların Hazırlanması	32
3.3. Kalsinasyon ve Granülüzasyon İşlemi.....	32
3.4. Şekillendirme ve Sinterleme.....	33
3.5. Hammadde ve Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu	35
3.5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi	35
3.5.2. Yoğunluk ölçümleri.....	35
3.5.3. X- ışınları difraktometresi (XRD)	36
3.5.4. Mikroyapısal analizler (SEM – FEG-SEM)	36
3.5.5. Enerji saçılımlı spektral analizler (EDS)	37
3.5.6. X-ışını floresans spektrometresi (XRF).....	37
3.6. Seramik Malzemelerin Elektriksel Karakterizasyonu	37
3.6.1. Dielektrik özelliklerinin ölçümü.....	37
3.6.2. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz ölçümü	38
3.6.3. Kutuplama	38
3.6.4. Gerinim-elektrik alan (S-E) elektromekaniksel ölçümü.....	38
3.6.5. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümü	38

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1. BNBT6 Başlangıç Tozlarına Ait SEM Analizi	39
4.2. BNBT6 Başlangıç Tozlarına Ait XRD Analizi	40
4.3. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramik Tozlarına FT-IR Analizi.....	41
4.4. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramik Tozların SEM Analizi	42
4.5. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramiklerine Ait EDS Analizleri	43
4.6. BNBT6 Sinterlenmiş Numune Yoğunluk Analizi.....	44
4.7. BNBT6 Sinterlenmiş Numune SEM Analizi.....	44
4.8. BNBT6 Sinterlenmiş Numunelerin XRD Analizleri.....	45
4.9. BNBT6 Sinterlenmiş Numune XRF Analizi	46
4.10. BNBT6 Dielektrik Özelliklerinin Analizi	48
4.11. BNBT6 Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Histerisiz Analizi	51
4.12. BNBT6 Gerinim-Elektrik Alan (S-E) Analizi	53
4.13. BNBT6 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Sonuçları	54

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR	55
KAYNAKÇA.....	57
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Derece Santigrat
°C/dk	: Derece Santigrat/dakika
θ	: Theta
ϵ_0	: Vakumun Geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ϵ_r	: Malzeme geçirgenliği (F/m)
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	: Mikrokulomb/santimetrekare
pC/N	: Pikokulomb/Newton
MPa	: Mega Paskal
N/m ²	: Newton/metrekare
mm	: Milimetre
gr	: Gram
Hz	: Hertz
kHz	: kilohertz
F/m	: Farad/metre
T _c	: Curie sıcaklığı
d _{ij}	: Piezoelektrik gerinim sabiti
f _r	: Rezonans frekansı
f _a	: Antirezonans frekansı
Z _m	: Rezonanstaki empedans
k _{ij}	: Elektromekanik bağlaşma faktörü
x _{ij}	: Gerinim
Q _m	: Mekanik kalite faktörü
P _r	: Kalıntı polarizasyon
P _s	: Doyum polarizasyon

s_{ij}	: Elastik esneklik
g_{ij}	: Piezoelektrik gerilim sabiti
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan
C	: Kapasitans
kV/cm	: Kilovolt/santimetre
X	: Gerilim
F	: Kuvvet
A	: Alan
PZT	: $(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$
BT	: $BaTiO_3$
BNT	: $(Ba_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$
BNT-BT	: $(Ba_{0,5}Na_{0,5})TiO_3- BaTiO_3$
KNN	: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. (a) Vakum için kapasitör plakalarında depolanan yük, (b) kutuplanmamış bir dielektrik içerisinde dipol düzenlemesinin şematik gösterimi ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonundan kaynaklanan artan yük depolama kapasitesi	7
Şekil 2.2. D mesafesiyle ayrılmış iki elektrik yükü (q büyüklüğünde) tarafından üretilen bir elektrik dipolün şematik gösterimi; ilişkili polarizasyon vektörü p de gösterilmiştir	8
Şekil.2.3 (a) Bir elektrik alanın dipole etki eden kuvvetleri. (b) Saha ile son dipol uyumu	8
Şekil 2.4. Bir katı içinde farklı polarizasyon mekanizmaları.....	10
Şekil 2.5. Bir çekirdeği çevreleyen atom bulutunun elektronik polarizasyonu, (a) Dengede, yani bir dış elektrik alanı olmadığında (b) Bir dış elektrik alanı olduğunda, (c) Metinde belirtilen modelin şeması. S_0 , elektronlar ve çekirdek arasındaki bağıntıyı temsil eder	11
Şekil 2.6. İyonik kutuplanabilirlik. (a) dengede iyon pozisyonları; (b) Elektrik alanının uygulanması üzerine, negatif yükün merkezi artık pozitif yükün merkezi ile çakışmaz, yani kutuplaşma meydana gelir	11
Şekil 2.7. Uygulanan gerilim, şarj, kayıp ve toplam akımların vektörel gösterimi. $\phi = 0$, $I_{top} = I_{yük}$, $\phi = \pi/2$, $I_{top} = I_{kayıp}$, ...	12
Şekil 2.8. (A) doğrudan ve (b) piezoelektrik etkisini ifade eder. Doğrudan piezoelektrik etkisinde, uygulanan stres bir voltajın ortaya çıkmasına neden olur. Dönüşüm etkisinde (b), uygulanan bir voltaj, gerilmenin gelişmesine yol açar.....	13
Şekil 2.9. Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkisi	15
Şekil 2.10. polarizasyon yönüne göre eksenlerin ifadesi	16
Şekil 2.11. Tipik bir ferroelektrik histerezis döngüsünün şematik diyagramı	21

Şekil 2.12. (A) “kare” ve (b) “dairese” histerezis döngülerinin şematik diyagramları.....	22
Sekil.2.13. (a) Çok kristalli bir malzemedeki manyetik alanların çizimi. Kesikli çizgiler, farklı manyetik alanlar arasında ayırım gösterir; karanlık eğriler, tane sınırlarını gösterir. (b) Manyetik momentler, alanlar arasındaki sınır boyunca sürekli olarak yön değiştirir	22
Şekil 2.14. Ca iyonları merkezinde Ti merkezli perovskit yapı gösterimi	23
Şekil 2.15. Perovskit kristal yapısı. Kafes, merkezi oktahedronu işgal edebilen birkaç katyonla basit bir kübiktir. (a) Atom modu. (b) Polyhedron	24
Şekil 2.16. BaTiO ₃ polimorfları kutuplaşma yönünü gösterir	27
Şekil 3.1. Deneysel çalışma planı	31
Şekil 3.2. Pelet numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan kalıp	34
Şekil 3.3. Sinterlenme öncesi ve sonrası pelet numuneler	34
Şekil 3.4. Piezoelektrik özelliklerin ölçümü için kalıp şekline göre numune özellikleri.....	35
Şekil 4.1. BNBT6 bileşiminde kullanılan tozlara ait 1000x büyütmedeki görüntüleri a) BaCO ₃ , b) Bi ₂ O ₃ , c) TiO ₂ , d) Na ₂ CO ₃ , e) Nb ₂ O ₅ , f) Ta ₂ O ₅ , g) Fe ₂ O ₃	39
Şekil 4.2. Başlangıç tozlarına ait XRD diyagramları	40
Şekil 4.3. Sinterleme öncesi tozlarına FT-IR grafiği	41
Şekil 4.4. TMA1 a) kalsinasyon öncesi b) kalsinasyon sonrası, TMA2 c) kalsinasyon öncesi d) kalsinasyon sonrası, TMA3 e) kalsinasyon öncesi f) kalsinasyon sonrası	42
Şekil 4.5. BNBT6 sinterleme öncesi tozlar için EDS analizleri a)TMA1 kalsinasyon öncesi, b)TMA1 kalsinasyon sonrası, c)TMA2 kalsinasyon öncesi d)TMA2 kalsinasyon sonrası, e)TMA3 kalsinasyon öncesi, f)TMA3 kalsinasyon sonrası	43
Şekil 4.6. BNBT6 sinterlenen numuneler için SEM analizi a) TMA1 5000x büyütme b)TMA1 10000x büyütme, c) TMA2 5000x büyütme d) TMA2 10000x büyütme e)TMA3 5000x büyütme, f)TMA3 10000x büyütme.....	45
Şekil 4.7. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri.....	46

Şekil 4.8. TMA1 numunesine ait XRF analizi sonuçları	47
Şekil 4.9. TMA2 numunesine ait XRF analizi sonuçları	47
Şekil 4.10. TMA3 numunesine ait XRF analizi sonuçları	48
Şekil 4.11. Dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi	49
Şekil 4.12. Dielektrik kaybın frekansa göre değişimi	49
Şekil 4.13.TMA2 Dielektrik sabitinin ve kaybının farklı frekanslarda artan sıcaklık ile değişimi	50
Şekil 4.14. TMA3 Dielektrik sabitinin ve kaybının farklı frekanslarda artan sıcaklık ile değişimi	51
Şekil 4.15. TMA1,TMA2, TMA3 için Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Döngüsü.....	52
Şekil 4.16. TMA1,TMA2, TMA3 için Gerinim-Elektrik Alan (S-E) Döngüsü	54

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan yer değıştiren iyonlar	26
Tablo 2.2. Literatürde BNBT6 Seramiklerin Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar	28
Tablo 3.1 Kullanılan tozların özellikleri	30
Tablo 3.2. Farklı katkılarla hazırlanan bileşimlerin reçetesi (75gr için).....	32
Tablo 4.1. Arşimet tekniğı kullanılarak ölçülen yoğunluk sonuçları.....	44
Tablo 4.2. Farklı frekanslarda dielektrik sabit ve kayıp değerleri	49
Tablo 4.3. d_{33} ölçümlerine ait sonuçlar	54

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik, BNBT6, Perovskit, Dielektrik

Günümüzde, en çok kullanılan piezoelektrik seramikler kurşun (Pb) içeren perovskit tabanlı ferroelektrik seramiklerdir. Fakat bilindiği üzere kurşun, insan böbreklerine, beyine ve sinir sistemine zarar verebilecek zararlı bir maddedir. Bu sebeple 2003 yılında Avrupa Birliği, piezoelektrik seramik grubundaki en önemli bileşik olan Kurşun Zirkonat Titanat (PZT)' ı daha güvenli alternatifler ile değiştirilmesi gereken tehlikeli bir malzeme olarak tanımlamıştır. Alternatif çalışmalar sonucunda $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ve $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) gibi malzemeler keşfedilmiştir. Bu çalışmada, çalışmada kurşun içermeyen seramikler grubunda bulunan (BNBT100x-2F / 2FN / 2FT) x = 0.06 piezoelektrik seramiğe Fe_2O_3 , Ta_2O_5 ve Nb_2O_5 katkısının faz dağılımına, mikroyapıya ve elektriksel özelliklere olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada sırasıyla sitokiyometrik olarak belirlenen tozlar karıştırılıp, kurutulmuş ardından kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kalsine edilen tozlar tekrardan öğütülerek elenmişlerdir. Elde edilen tozlar granüle edilip 100 MPa basınç ile soğuk preslenmiştir. Pelet olarak hazırlanan numuneler 1150 °C açık atmosferde sinterlenmiştir. BNBT6 piezoelektrik seramikte oluşan fazlar X-Işını Difraktometresi (XRD) analizi ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak tane morfolojileri incelenmiştir. Molekül veya bileşik yapısında bulunan bağların incelenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) analizi yapılmıştır. Çalışmanın sonuç kısmında uygulamaya dair elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Katkılar ile elektriksel özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Sadece Fe_2O_3 ilavesi ile elde edilen dielektrik sabiti Fe_2O_3 - Ta_2O_5 ile Fe_2O_3 - Nb_2O_5 göre düşük kaldığı tespit edilmiştir. En yüksek dielektrik sabitin ve d_{33} değerinin Fe_2O_3 - Nb_2O_5 katkılama ile elde edildiği görülmüştür. Sinterleme sonucunda tüm bileşimlerde yoğunluk değeri %93 üzerinde çıkmıştır.

INVESTIGATION ON THE EFFECT OF Fe_2O_3 , Nb_2O_5 AND Ta_2O_5 DOPING ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF BNBT6 LEAD FREE PIEZOELECTRIC CERAMICS

SUMMARY

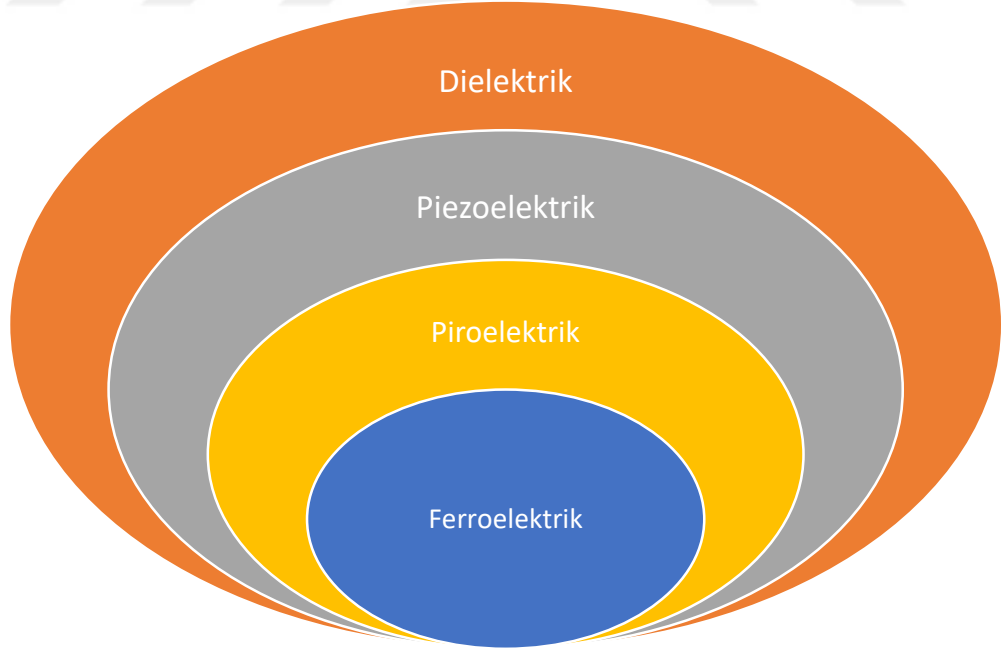
Keywords: Piezoelectric, BNBT6, Perovskite, Dielectric

Lead containing perovskite-based ferroelectric ceramics are widely used as piezoelectric materials. Yet, concerning health problems arising from the use of lead that can damage kidney, brain and nervous system hinder its adoption into these systems. Hence, European Union classified Lead Zirconate Titanate (PZT) as a hazardous material in 2003. Recently, KNN and BNT have been synthesized as alternative systems to replace Lead-PZT materials. In this study, the effect of Fe_2O_3 - Ta_2O_5 and Fe_2O_3 - Nb_2O_5 doping on the phase distribution and microstructure of lead-free (BNBT100x- 2F / 2FN / 2FT) $x = 0.06$ piezoelectric ceramics was evaluated. Stoichiometric amount of powders was thoroughly mixed and subjected to calcination heat treatment process. Mixed powders were again milled and sieved. Subsequently the granulated powders were cold pressed at 100 MPa. The pellets were sintered under ambient atmosphere at 1150 C. Phase analysis and grain morphology of the samples were carried out by XRD and SEM analyses respectively. FTIR analysis was performed to analyze the bond structure of the samples. Lastly, evaluation on the practical application of the study was discussed. Our study reveals that Fe_2O_3 - Ta_2O_5 and Fe_2O_3 - Nb_2O_5 doping further increases the dielectric constant compared to bare Fe_2O_3 doping. In all compositions, density above %93 were obtained after sintering.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Akıllı malzemeler, fiziksel etkileşimler yoluyla dönüşüm geçiren malzemelerdir. Piezoelektrik malzemeler, şekil hafızalı alaşımlar, elektriksel boyut değiştiren malzemeler günümüzde mevcut olan akıllı malzemelerden bazılarıdır.

Piezoelektrik malzemeler, mekanik gerilmeye (veya basınca) maruz kaldığında sınırları boyunca bir potansiyel oluşturmaktadır. Elektrik alan uygulandığında ise, bunun tersi mekanik gerilmeye bağlı olarak şekil değiştirmektedir. Bu nedenlerden dolayı akıllı malzeme sınıfına girmektedirler. Ferroelektrik özellik ise, bir alternatif akım (AC) uygulanarak domainlerin yeniden yönlendirilebildiği kendiliğinden bir polarizasyonun mevcut olabildiği piezoelektrik malzemelerin alt grubudur [1].



Şekil 1.1. Elektriksel özelliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması

Piezoelektrik malzemelerin ilk önemli cihaz uygulaması, I. Dünya Savaşı sırasında geliştirilen sonar dedektörü olmuştur. 1917'de P. Langevin ve arkadaşları, ultrasonik bir denizaltı dedektörünü mükemmelleştirmek için çalışmalarına başlamıştır. Dedektör, dönen bir ses ekosunu tespit etmek için kullanılan bir hidrofondan ve iki çelik plaka arasına dikkatlice yapıştırılmış ince, kuvars kristallerinden oluşan bir transdüserden oluşmaktaydı (Plaka için kullanılan kompozit malzeme, yaklaşık 50 kHz'lik bir rezonans frekansına sahipti). Langevin ve arkadaşlarının elde ettikleri bu başarı, yani sonar tespitinde piezoelektrik kullanımı, bu alanda öncü olan gelişmiş ülkeler tarafından göz ardı edilmemiştir. Böylece piezoelektrik malzeme ve cihazlara olan ilgi artmıştır. Devam eden yıllarda, yeni piezoelektrik malzemeler, cihazlar ve uygulamalar geliştirilerek kullanılmıştır.

II. Dünya Savaşı sırasında, Amerika Birleşik Devletleri, Japonya ve Sovyetler Birliği'ndeki araştırma grupları, metal oksit tozlarının sinterlenmesi ile üretilen bazı seramik malzemelerin, ortak kuvars kristallerinden 100 kat daha büyük dielektrik sabitine (ϵ_r) sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu yeni sentetik seramik malzeme sınıfı ferroelektrik olarak tanımlanmış olup, doğal malzemelerden çok daha yüksek piezoelektrik özellik sağlamışlardır. Bu ilerleme, uygulama odaklı belirli özelliklere sahip piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesi için yoğun araştırmalara yol açmıştır [2].

Günümüzde, piezoelektrik malzemeler denilince ilk akla gelenler Pb içeren perovskit tabanlı ferroelektrik seramiklerdir. Bu malzemeler imalat kolaylığı, değişken ve uygulamaya uyarlanmış şekillendirme, düşük maliyetli üretim gibi çoğu seramik malzemenin avantajlarını sunmaktadırlar [3]. Fakat bilindiği üzere kurşun, insan böbreklerine, beyne ve sinir sistemine zarar verebilecek çok zararlı bir maddedir. Kurşun-Zirkonyum-Titanat (PZT)'ın artan kullanımıyla, kurşunun da çevreye olan salınımında artış meydana gelmiştir. Sonuç olarak, çok uluslu hükümetler, birçok üründe kurşun içeren malzemelerin kullanılmasını yasaklayan yasalar çıkartmıştır. 2003 yılında Avrupa birliği PZT'nin daha güvenli alternatiflerle değiştirilmesi gereken tehlikeli bir materyal olarak tanımlamıştır.

Bunu takiben Çin, Japonya ve Güney Kore gibi Asya'daki ülkeler kurşun içeren malzemelerin kullanımını azaltmak için benzer yasalar çıkartmışlardır. Böylelikle alternatif çalışmalara yönelim sağlanmış ve kurşun içermeyen $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) ve $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) gibi malzemeler keşfedilmiştir [2].

Bu çalışmada yine kurşun içermeyen piezoelektrik malzeme grubuna dahil olan BNBT6 seramiğine Fe_2O_3 , Nb_2O_5 ile Ta_2O_5 bileşenlerinin eklenmesinin, malzemenin elektriksel özelliklerine etkileri incelenmiştir.



BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Elektronik Seramikler

Seramik malzemeler metal ve metal olmayan elementlerin iyonik ve/veya kovalent bağlarla sıcaklık, bazen de sıcaklık ve basınç yardımıyla bir araya gelmeleri ile oluşan katı bileşiklerdir [4-5]. Genel özellikleri itibari ile sahip oldukları bağ yapısı dolayışından dolayı gevrek malzemelerdir. Metaller gibi serbest elektronlara sahip olmadıkları için düşük termal ve elektriksel iletme sahiptirler. Basma mukavemeti yüksek, tokluğu ise düşük olan bu malzeme grubu, kimyasal ve termal etkilere karşı da kararlıdır [6].

Genel olarak, mühendislik uygulamaları için kullanılan seramik malzemeler iki grupta incelenebilir [5].

Geleneksel seramikler; genellikle kil, silika ve feldispattan oluşurlar. Üretimlerinde gelişmiş bilgisayar destekli metotlar kullanılsa da, geleneksel yollarla da üretilebilirler.

Gelişmiş seramiklere; "özel" "teknik" veya "mühendislik" seramikler de denilmektedir. Üstün mekanik özellikler, korozyon/oksidasyon direnci veya elektriksel, optik ve/veya manyetik özellikler gösterirler. Yaklaşık olarak son 100 yıldır kullanılmaktadırlar [6].

Günümüzde elektronik seramikler önemli bir rol oynamaktadır. Yalıtım özellikleri, düşük kayıp faktörleri, mükemmel termal ve kimyasal kararlılık göstermeleri, elektronik devrelerde de kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Kapasitör olarak kullanılan ve çok büyük dielektrik sabitine sahip olan perovskit seramikler bu pazarda önemli bir yer kaplamaktadır. Sensör olarak büyük bir kullanım alanına da sahiptirler.

En önemli özellikleri sahip oldukları ferroelektrik, dielektrik, piezoelektrik ve piroelektrik özellikleridir [4].

2.2. Dielektrik Özellikler

Dielektrik malzemeler elektriksel olarak yalıtkan metalik olmayan malzemeler olup elektrik alan uygulanması durumunda dipol yapısı kazanmaktadırlar. Dipol iki uçlu biri pozitif diğeri negatif yüklü elektron çiftidir. Dipol momenti yükler ile aralarındaki mesafe ile ilişkilendirilir. Seramik malzemeler daha büyük dipol momentine sahip oldukları için dielektrik sabitleri polimerlerden yüksektir [7].

Tüm malzemeler atomlar ve moleküllerden meydana gelmektedir. Dolayısıyla malzemelerin hepsinde elektriksel olarak artı ve eksi yüklü parçacıklar bulunmaktadır. Seramik malzemelerin yapısında da iyonlar bulunmaktadır. İletkenlerde yükler serbestçe hareket edip yer değiştirebilirlerken dielektriklerde yüklerin hareket kabiliyetleri sınırlıdır. Bu yüklerin hareket kabiliyeti kazanmaları için yeterli enerjiye sahip olmaları gerekir. Yalıtkan malzemeler bu yüklü parçacıkları bünyelerine aldıklarında belirli bir bölgeye hapsederler. Böylelikle iletken ve yalıtkan malzemeler arasındaki temel farkı oluşturmaktadırlar [6]. Dielektrik seramik malzemelerin temel uygulama alanları, elektronik devrelerde bulunan kapasitif elemanlar ve elektriksel yalıtkanlardır. Bu uygulamalar için, en önemli özellikler; dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve dielektrik dayanımıdır [8].

2.2.1. Dielektrik sabit

Bir kapasitörün üzerine voltaj uygulandığında, elektrik alan pozitif kutuptan negatif kutba yönelirken, plakalardan biri pozitif olarak diğeri ise negatif olarak yüklenmektedir.

Kapasitans (C), her iki levhada (Q) depolanan şarj miktarı ile ilgilidir.

$$C = Q/V \quad (2.1)$$

V, kondansatör boyunca uygulanan voltajdır. Kapasite birimleri, volt başına coulomb veya farad (F).

Plakalar arasındaki bölgede vakumlu bir paralel plakalı kondansatör konulduğunda Eşitlik 2.2' deki gibi ifade edilir

$$C = \varepsilon_0 A/d \quad (2.2)$$

A, plakaların alanını ve d, plakalar arası mesafedir. Vakum geçirgenliği olarak adlandırılan ε_0 parametresi, $8,85 \times 10^{-12}$ F/m değerine sahip evrensel bir sabittir.

Plakaların içindeki bölgeye bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde,

$$C = \varepsilon A/d \quad (2.3)$$

ε , bu dielektrik ortamın geçirgenliği olup, ε_0 değerinden daha büyüktür.

Dielektrik sabiti bir malzemenin bir elektrik yükünü depolama yeteneğinin bir ölçüsüdür ve ε_r ile gösterilmektedir [9]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (2.4)$$

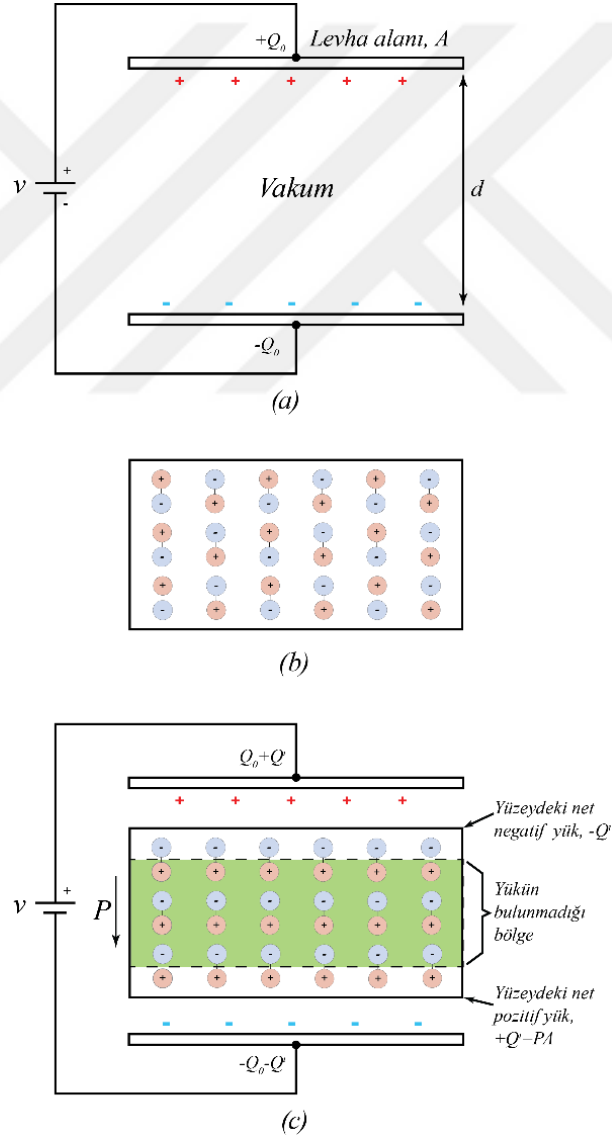
Bu oran 1 den büyük olup levhalar arasına bir dielektrik malzemenin konulması ile yük depolamasında artışı göstermektedir [7].

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (2.5)$$

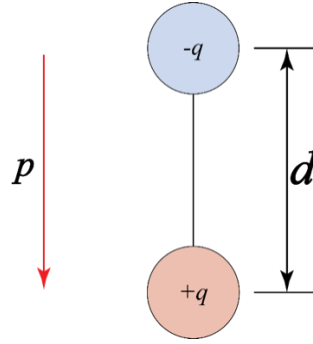
Burada D, yüzeydeki yük yoğunluğu veya kapasitör levhası birim alanı başına yük yoğunluğudur (C/m^2) dielektrik öteleme de denilmektedir, E, elektrik alandır (V/m) [8].

2.2.2. Alan vektörlerinin polarizasyon üzerine etkileri

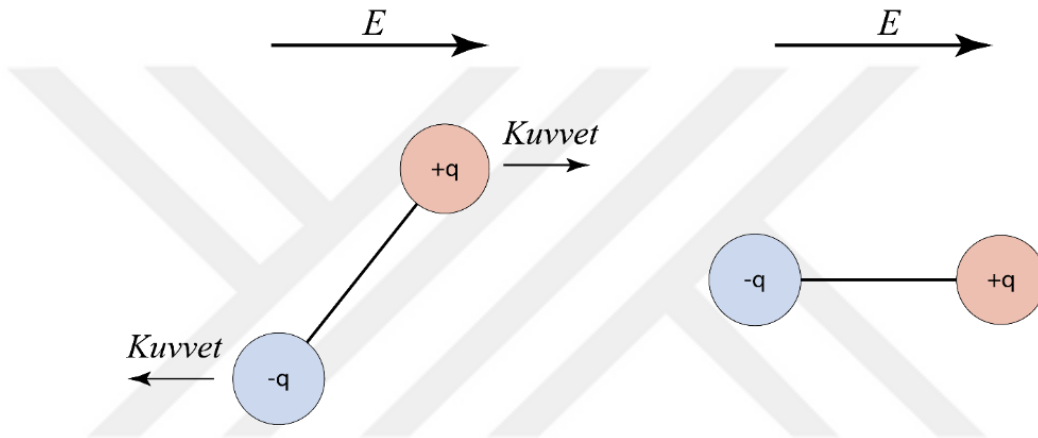
Dielektrik malzemeler için kapasitans ve dielektrik sabiti değerindeki artışlar basitleştirilmiş polarizasyon modelleri kullanılarak açıklanabilmektedir. Polarizasyon (P) dielektrik malzemenin birim hacmi başına toplam dipol momentidir. Dipollerin yeniden düzenlenmesi işlemi olarak da açıklanabilir. Şekil 2.1.'de gösterilen kapasitörde, vakum durumunda üst plaka $+Q_0$ ve alt plaka ise $-Q_0$ dur. Plakalar arasında dielektrik kullanıldığında ve bir elektrik alanı uygulandığında, plakaların içindeki tüm katı malzeme polarize olmaktadır.



Şekil 2.1. (a) Vakum için kapasitör plakalarında depolanan yük, (b) kutuplanmamış bir dielektrik içerisinde dipol düzenlenmesinin şematik gösterimi ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonundan kaynaklanan artan yük depolama kapasitesi [7].



Şekil 2.2. d mesafesiyle ayrılmış iki elektrik yükü (q büyüklüğünde) tarafından üretilen bir elektrik dipolün şematik gösterimi; ilişkili polarizasyon vektörü p de gösterilmiştir [7].



Şekil.2.3 (a) Bir elektrik alanının dipole etki eden kuvvetleri. (b) Saha ile son dipol uyumu [7].

Polarizasyon sonucunda pozitif yüklü tarafta bulunan dielektrik yüzey $-Q'$ büyüklüğünde negatif bir yük ile yüklenmektedir, negatif yüklü dielektrik tarafta ise dielektrik malzeme yüzeyinde $+Q'$ büyüklüğünde bir pozitif yük depolanmaktadır. Polarizasyon açısından dielektrik malzemenin yüzeyi dışında kalan bölgeler önemli değildir.

Levhalar ve komşusu oldukları dielektrik yüzeyler tek bir eleman olarak düşünülmelidir. Dielektrik malzemenin sağladığı yüklerin ($-Q'$ veya $+Q'$) büyüklüğüne nazaran başlangıçtaki vakum altında sahip olduğu $+Q_0$ ve $-Q_0$ yükler önemsiz kalmaktadır.

Levhaların üzerine uygulanan voltajın vakum altındaki mevcut değerleri negatif levhada $-Q'$, pozitif levhada $+Q_0$ kadar yükü arttırmaktadır. Dışarıdan uygulanan voltajın da etkisiyle, elektronlar kararlı voltaj değerine gelinceye kadar pozitiften

negatife doğru hareket etmektedir. Son olarak $+Q'$ yük artış levhalar üzerinde yük $Q_0 + Q'$ değerine ulaşmaktadır [7].

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6 dielektrik (P) polarizasyonu ifade eder.

P polarizasyonu dielektrik malzemenin birim hacmi başına toplam dipol momentidir. $8,85 \times 10^{-12}$ F/m boş alanın geçirgenliğidir, Dielektrik sabiti κ ve elektrik alanı E:

$$P = \varepsilon_0(\kappa - 1)E \quad (2.7)$$

ε_r büyüklüğü bağımsızdır [8].

2.2.3. Polarizasyon mekanizmaları

Dielektrik malzeme bir elektrik alana maruz kaldığında, yük iletimi olmasa da, elektrik dipollerinin oluşumu ve hareketinden kaynaklı bir yük dağılımı olacaktır. Dipol momentini (p) olarak ifade edilir. Eşitlik 2.8' de belirtilen eşitlikte:

$$p = qd \quad (2.8)$$

d , dipoller arasındaki mesafedir. q her bir dipole ait yüküdür. Dipol yönü, konvansiyonel olarak negatif uçtan pozitif uca doğrudur.

Bir dielektrik malzeme elektrik alana yerleştirildiğinde, indüklenen dipoller ve herhangi bir kalıcı dipol aynı hizada olmaktadır. Malzeme bu şekilde polarize hale gelmektedir. Polarizasyon Eşitlik 2.9'da tanımlanmaktadır:

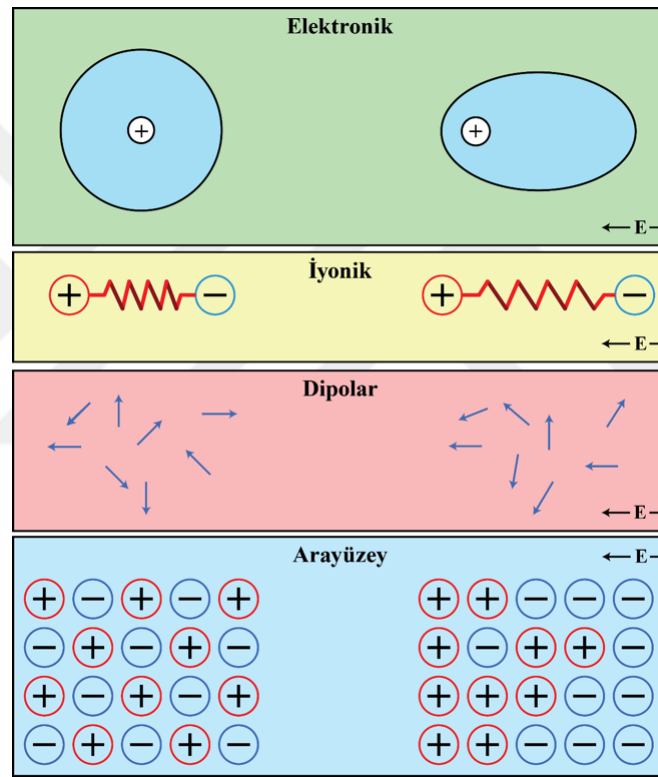
$$P = Nqd \quad (2.9)$$

N, dipol sayısıdır.

Polarizasyon mekanizmaları 4 ana grup altında incelenebilmektedir. Bunlar:

- Elektronik polarizasyon
- İyonik polarizasyon
- Dipolar polarizasyon
- Arayüzey polarizasyonudur.

Bu mekanizmaların her biri Şekil 2.4.'de gösterilmektedir [6].

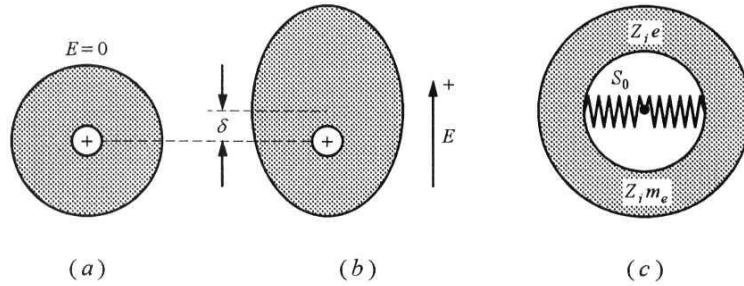


Şekil 2.4. Bir katı içinde farklı polarizasyon mekanizmaları [6].

2.2.3.1. Elektronik polarizasyon

Bir atoma elektrik alan uygulandığında, elektronlar çekirdeğin merkezinde sapma gösterebilirler. Elektronlar çekirdeğin etrafında, alanın pozitif ucunun yakınında yoğunlaşmaktadır. Atom geçici olarak indüklenen bir dipol olarak hareket etmektedir. Bu etki tüm malzemelerde ortaya çıkar (çünkü tüm malzemeler atom içerir), fakat değeri küçüktür. Elektronik polarizasyon, kovalent olarak bağlanmış ve kalıcı dipoller

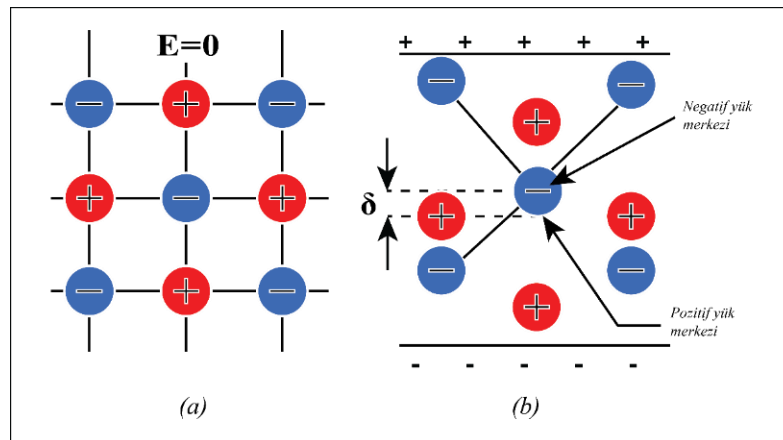
içermeyen (örn. Elmas, silikon) saf malzemelerdeki tek olası mekanizmadır [6]. Şekil 2.5.'de elektronik polarizasyon gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bir çekirdeği çevreleyen atom bulutunun elektronik polarizasyonu, (a) Denge, yani bir dış elektrik alanı olmadığında (b) Bir dış elektrik alanı olduğunda, (c) Metinde belirtilen modelin şeması. S_0 , elektronlar ve çekirdek arasındaki bağın sertliğini temsil eder [4].

2.2.3.2. İyonik polarizasyon

İyonik olarak bağlanmış bir malzeme elektrik alana yerleştirildiğinde meydana gelen iyonik polarizasyon birçok seramikte (örn. MgO , Al_2O_3 , $NaCl$) yaygın olarak görülmektedir. İyonlar arasındaki bağlar elastik deformasyona uğradığında ve alanın yönü de göz önünde bulundurulduğunda, katyonlar ve anyonlar birbirine yaklaşmakta veya birbirinden uzaklaşmaktadırlar. Geçici olarak indüklenen dipollerin kutuplaşmasıyla malzemenin boyutlarında da değişimler olmaktadır. Dipol momenti küçük olduğu için meydana gelen yer değiştirmeler de küçüktür. Bu polarizasyon türü sadece iyonik malzemelerde meydana gelmektedir [6].



Şekil 2.6. İyonik kutuplanabilirlik. (a) dengede iyon pozisyonları; (b) Elektrik alanının uygulanması üzerine, negatif yükün merkezi artık pozitif yükün merkezi ile çakışmaz, yani kutuplaşma meydana gelir [4].

2.2.3.3. Dipolar polarizasyon

Dipolar polarizasyon genellikle seramiklerde nadir görülmektedir. Bunun sebebi dipollerin çoğunun kristal yapılarını tahrip etmeden yeniden yönlendirilememesidir. Bu polarizasyon türüne verilebilecek en önemli örnek, BaTiO₃ gösterilebilir. Sıcaklığın etkisi ile, oktahedral boşlukta yer alan Ti⁺⁴ iyonu ideal simetrik pozisyonundan hafifçe kayarak kristal yapının tetragonal olmasına ve kalıcı olarak polarize olmasına neden olmaktadır [6].

2.2.3.4. Arayüzey polarizasyonu

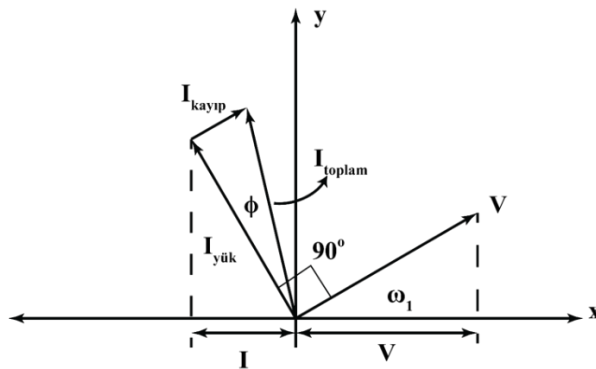
Safsızlıklar arayüzeylerde yük oluşturabilmektedir. Bu gibi durumlarda malzeme bir elektrik alana yerleştirildiğinde, yük yüzey üzerinde hareket etmektedir.

Malzemedeki toplam polarizasyon (P), bütün bireysel katkıların toplamıdır [6]:

$$P = P_{elektronik} + P_{iyonik} + P_{dipolar} + P_{arayüzey} \quad (2.10)$$

2.2.4. Dielektrik kayıp

İdeal bir dielektrik malzemeye sinüzoidal bir voltaj uygulandığında, akım ile voltaj arasında 90° faz açısı olmaktadır. Fakat gerçekte böyle olmamasının iki ana nedeni vardır. Birincisi hareket eden yüklerin momentine bağlı olarak enerjinin dağılması, ikinci olarak ise yüklerin uzun mesafelere sıçrayabilmeleridir.

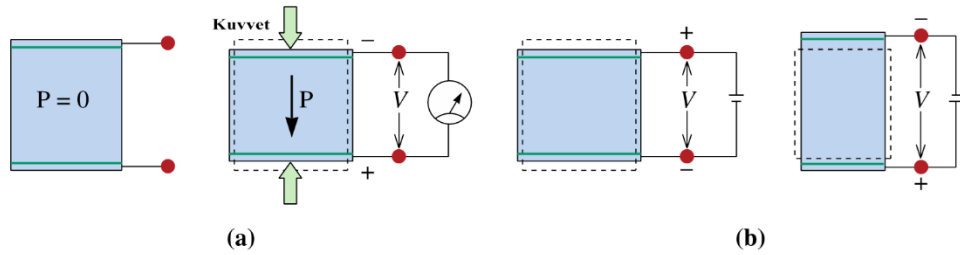


Şekil 2.7. Uygulanan gerilim, şarj, kayıp ve toplam akımların vektörel gösterimi. $\phi = 0$, $I_{top} = I_{yük}$, $\phi = \pi/2$, $I_{top} = I_{kayıp}$, [4].

İdeal olmayan bir dielektrik malzemede toplam akım uygulanan gerilimi 90° 'lık bir açıyla yönlendirecektir; burada ϕ , kayıp açısı, kayıp teğeti veya dağılma faktörü olarak bilinmektedir [4]. Dielektrik kayıp, sapma açısının tanjantıdır. 1 kHz' de ölçülmektedir. Bu değerin yüksek bulunması iletimin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

2.3. Piezoelektrik Özellikler

“Piezo” ön eki Latince de baskı veya mekanik güç kelimesinden gelmektedir [10]. Bu özelliğe sahip malzemeler basınç altında elektriksel özellik kazanmaktadır. Uygulanan dış kuvvetin de etkisiyle malzeme polarizasyona teşvik edilir ve bu sayede numune kesitinde bir elektrik alan oluşmaktadır. Çekme veya basma kuvvetlerinin yönüne göre elektriksel alanın da yönü değiştirmektedir [7].



Şekil 2.8. (A) doğrudan ve (b) piezoelektrik etkisini ifade eder. Doğrudan piezoelektrik etkisinde, uygulanan stres bir voltajın ortaya çıkmasına neden olur. Dönüşüm etkisinde (b), uygulanan bir voltaj, gerilmenin gelişmesine yol açar.

Piezoelektrik ve ferroelektrik seramiklerde genel olarak iki temel özellik etkilidir. Bunlardan birincisi doğrudan etki (diğer bir adı ile jeneratör etki), elektriksel yükün (polarizasyonun) mekanik gerilmeden üretildiği olgusuyla tanımlanmaktadır, tersine etki (bir motor olarak belirtilen) ise, bir elektrik alanın uygulaması ile oluşturulan mekanik hareket olarak bilinmektedir.

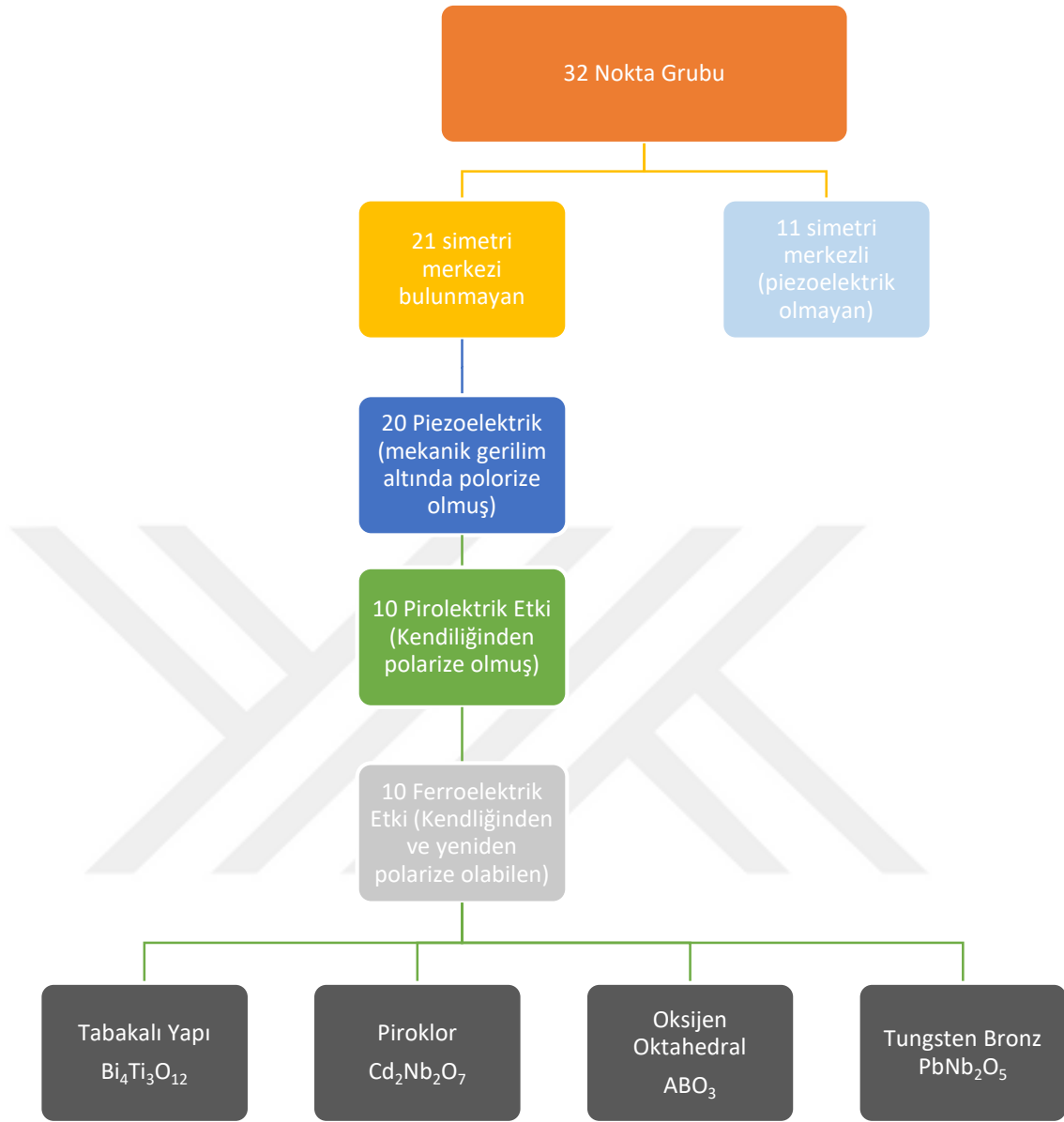
Elektrik ve elastik özellikler açısından bu iki etkiyi tanımlayan temel şitlikler aşağıdaki gibidir:

$$D = dE + \varepsilon^T \cdot E. \quad (\text{jenaretör}) \quad (2.11)$$

$$S = s^E \cdot T + dE. \quad (\text{motor}) \quad (2.12)$$

D dielektrik yer değıştirme, T gerilme, E elektrik alanı, S genleme, d piezoelektrik katsayısı, s malzeme uyumu ve ε dielektrik sabitini göstermektedir. Sembollerin üzerinde belirtilen ufak semboller sabit tutulan bir değeri belirtmektedir: Örneğin ε^T , bu durumda gerilmenin sabit tutulduğu, piezoelektrik elemanın mekanik olarak kısıtlanmadığı anlaşılmaktadır, s^E durumunda ise, elektrik alanının sabit tutulduğu anlaşılmaktadır [11].

Kristaller toplam 32 nokta grubuna ayrılabilen kristallerden 11 tanesinde simetri merkezi vardır. Yani bu gruptaki kristallere mekanik gerilme uygularsak, iyonik hareketler simetrik olduğu için hiçbir dipol momenti oluşturmayacaklardır. Kalan 21 nokta grubunun bir simetri merkezine sahip olmayan 20 nokta grubu, herhangi bir gerilmeye maruz kaldığında bize dielektrik kutuplaşmanın gelişimini gösterecektir. Bu grup malzemeler piezoelektrik olarak bilinmektedir [12].

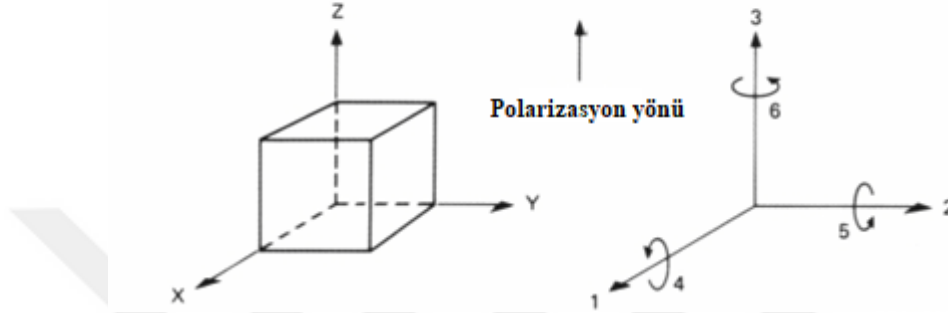


Şekil 2.9. Piezoelektrik ve alt grupların simetri temelinde ilişkisi [11].

2.3.1. Piezoelektrik parametreler

Piezoelektrik seramikler yapı olarak anizotropik özellik göstermektedirler. Bu sebeple fiziksel sabitleri (uygulanan gerilmenin yönü, elektrik alanı vb.) tensör ile ifade edilmektedir. Sabitlere genellikle iki ilişkili büyüklüğün yönünü belirten iki alt simge verilir (örneğin esneklik için gerilme ve gerinim, elektrik alan için yer değiştirme ve geçirgenlik). Üst simge endeksi, fiziksel sabitleri ifade etmek için kullanılırlar.

Pozitif polarizasyon yönü genellikle, X, Y, Z, koordinat düzleminde gösterilir. X-Y dikdörtgen şeklindeki bir kristalografik eksenli sistemin, Z eksenine ile kesişecek şekilde seçilir. Eğer X, Y ve Z yönleri sırasıyla 1, 2 ve 3 ile temsil edilirse bu eksenler üzerindeki kayma sırasıyla 4, 5 ve 6, olarak ifade edilir [13].



Şekil 2.10. polarizasyon yönüne göre eksenlerin ifadesi [13].

Piezoelektriklerde beş önemli değer vardır: piezoelektrik yük sabiti d , piezoelektrik gerilim sabiti g , elektromekanik bağlaşma faktörü k , mekanik kalite faktörü Q_m , elastik esneklik s [13].

2.3.1.1. Piezoelektrik yük sabiti (d)

Piezoelektrik yük sabiti, kendisine uygulanan mekanik gerilme başına malzemede üretilen elektrik polarizasyonu olarak tanımlanır. İlk alt simge, malzemede üretilen kutuplaşma yönünü ($E = 0$ 'da) veya uygulanan alan kuvvetinin doğrultusunu, ikincisi ise uygulanan gerilimi ya da uyarılmış gerinim doğrultusunu belirtmektedir [13].

d_{33} 3 doğrultusunda uygulanan elektrik alanın, 3 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

d_{31} 3 doğrultusunda uygulanan elektrik alanın, 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir [13].

Dışarıdan uygulanan bir elektrik alan (E) ile uyarılan gerinimin büyüklüğü (x) değeri bu değeri Eşitlik 2.13 da belirtilmiştir [14].

$$x = dE \quad (2.13)$$

2.3.1.2. Piezoelektrik gerilim sabiti (g)

Piezoelektrik gerilim sabiti, kendisine uygulanan birim mekanik gerilime karşın bir malzemede üretilen elektrik alanı olarak tanımlanmaktadır. İlk alt indis, malzemede üretilen elektrik alanının doğrultusunu veya uygulanan elektriksel yer değiştirmeyi, ikincisi ise sırasıyla uygulanan gerilmenin yönünü veya indüklenen gerinimin yönünü belirtir [13].

g_{31} 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik yer değişiminin, 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir.

g_{15} 1 doğrultusunda uygulanan birim elektrik yer değişiminin, 5 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir [13].

Uygulanan elektrik alanı E, piezoelektrik gerilim sabiti g ile (sensör uygulamaları için önemli bir değer) dış gerilme X arasındaki bağıntı Eşitlik 2.14' de belirtilmektedir:

$$E = gX \quad (2.14)$$

$P = dX$ dikkate alındığında, g ve d arasında ilişki Eşitlik 2.15' de verilmiştir [14]:

$$g = d/\epsilon\epsilon_0 (\epsilon: \text{dielektrik sabit}) \quad (2.15)$$

2.3.1.2. Elsatik esneklik (s)

Piezoelektrik malzemeler için önemli parametrelerden biri olan elastik esneklik katsayısı gerilmeye karşılık meydana gelen gerinim olarak ifade edilebilir. Bu

katsayının elastik modülün tersi olduğu söylenebilir. İlk indis gerilimi verirken ikinci indis gerinim doğrultusunu vermektedir.

s_{31} 3 doğrultusunda uygulanan birim gerilim, 1 doğrultusunda oluşturduğu gerinimin elastik esnekliğidir.

s_{15} 1 doğrultusunda uygulanan birim gerilim, 5 doğrultusunda oluşturduğu gerinimin elastik esnekliğidir [13].

2.3.1.3. Elektromekanik bağlantı faktörü (k)

Piezoelektrik malzemeler için bir diğer önemli sabit, elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürülebilirliğinin bir ölçüsü olan bağlanma faktörü k 'dir ve bunun tersi de geçerlidir. Piezoelektrik cismin rezonans frekansının çok altındaki frekanslarda, k ifadesi ile verilmektedir [13].

$$k^2 = (\text{Depolanan elektrik enerji/uygulanan mekanik enerji}) \quad (2.13)$$

ya da,

$$k^2 = (\text{Depolanan mekanik enerji/uygulanan elektrik enerji}) \quad (2.14)$$

Bu parametre, aktüatörlerde elektrik/mekanik enerji dönüşüm verimliliği, transdüserlerde bant genişliği ve ekleme kaybı, sinyal işleme cihazlarında, rezonatörlerin kritik frekanslarının yeri ve aralığı eşitliklerin bir fonksiyondur. Enerji dönüşümü her zaman eksik olduğundan, k^2 (ve dolayısıyla k) daima 1'den düşüktür.

Etkin birleştirme katsayısı k , f_m ve f_n değerleriyle ilişkilidir ve şöyle tanımlanabilir:

$$k^2 \approx (f_n^2 - f_m^2) / f_n^2 \quad (2.15)$$

F_m ve f_n değerleri, sırasıyla devrenin bir bütün olarak minimum ve maksimum empedansı (Z) için frekanslar olarak tanımlanabilir ve uygun bir köprü kullanılarak kolayca ölçülebilir. Eşitlik (2.15) 'deki yaklaşımlar, rezonatör (kondansatör ve indüktör içeren ve elektriksel salınım yapan devreler olarak tanımlanabilir.) için Q_m değerinin, örneğin 100'den büyük olması iyidir.

Düzlemsel bağlanma katsayısı, paralel ve seri rezonans frekansı ile ilgilidir.

$$\frac{k_p^2}{1-k_p^2} = f \left(J_0, J_1, \frac{V(f_p-f_s)}{f_s} \right) \quad (2.16)$$

J_0 ile J_1 bassel katsayılarıdır. V poisson oranıdır. f_s seri rezonans frekansı iken f_p paralel rezonans frekansıdır [15].

2.3.1.4. Mekanik kalite faktörü (Q_m)

Mekanik kalite faktörü Q_m , malzemenin piezoelektrik özelliklerinin değişken bir elektrik alana maruz bırakıldığında frekansa bağlı olarak impedansının ölçülmesi ile saptanabilmektedir.

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \quad (2.17)$$

f_r (Hz) ve f_a (Hz) rezonans ve rezonans karşıtı frekanslardır. Z_m ; rezonanstaki empedansın bir ölçüsüdür (Ω), C ; 1 kHz deki statik kapasitanstır.

Piezoelektrik malzeme rezonans frekansında minimum değerde iken anti rezonans frekansında empedans değeri maksimumu almaktadır. Malzeme eğer f_r altında veya f_a üzerinde bulunuyor ise kapasitör olarak, arasında indükleyici olarak davranmaktadır [13].

2.3.1.5. Akustik empedans (Z)

Akustik empedans Z, iki malzeme arasındaki akustik enerji transferini değerlendirmek için kullanılan bir parametredir. Genel olarak tanımlanır

$$Z^2 = (\text{basınç} / \text{hacim hızı}) \quad (2.18)$$

Katı malzemeler için

$$Z = \sqrt{\rho c} \quad (2.19)$$

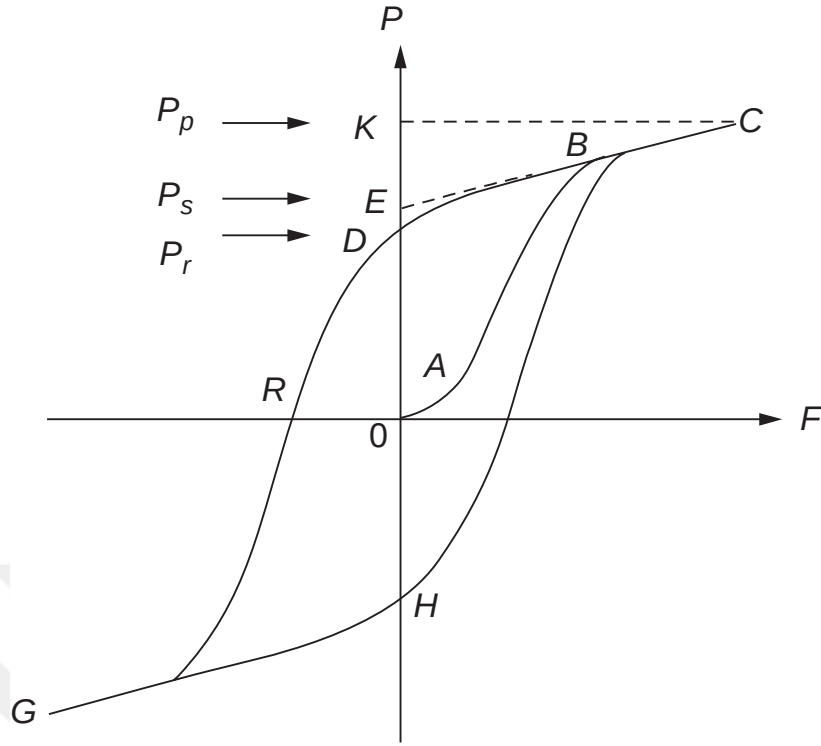
buradaki ρ , malzemenin yoğunluğu ve c malzemenin elastik sertlidir.

Temel olarak bakıldığında, üç tür empedans vardır; özel akustik empedans (basınç/parçacık hızı), akustik empedans (basınç/hacim hızı) ve radyasyon empedansı (kuvvet/hız) [14].

2.4. Ferroelektrik Özellik

Bazen kristalin bir maddenin ferroelektrik olup olmadığına karar vermek zor olabilir. Bir ferroelektrik kristalin her bir birim hücresi, komşu hücrelerin dipollerine paralel olarak kendiliğinden yönlendirilmiş olan bir geri dönüşümlü elektrik dipol momenti taşımaktadır. Dipol momenti, basit bir hücrede basit bir iyon dizisinin veya çoklu bir hücrede çok karmaşık bir düzenlemenin yüklerinin sonucu olabilir. Dipoller bu izin verilen yönlerden herhangi birinde hizalı kalabilmektedirler.

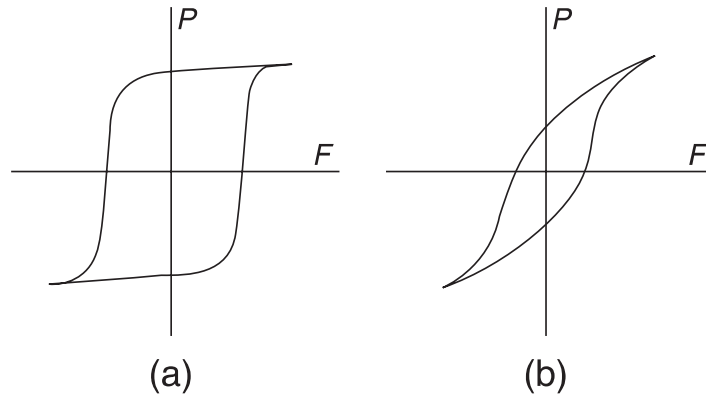
Tanım olarak, dipollerin ferroelektrik özelliklerini oluşturan bir alan tarafından tersine çevrilebilirliğidir [16]. Bir malzemenin ferroelektrik olarak sınıflandırılması için (1) malzeme kendiliğinden polarize olabilmeli, (2) tekrar polarize olabilmesidir [11].



Şekil 2.11. Tipik bir ferroelektrik histerezis döngüsünün şematik diyagramı [17].

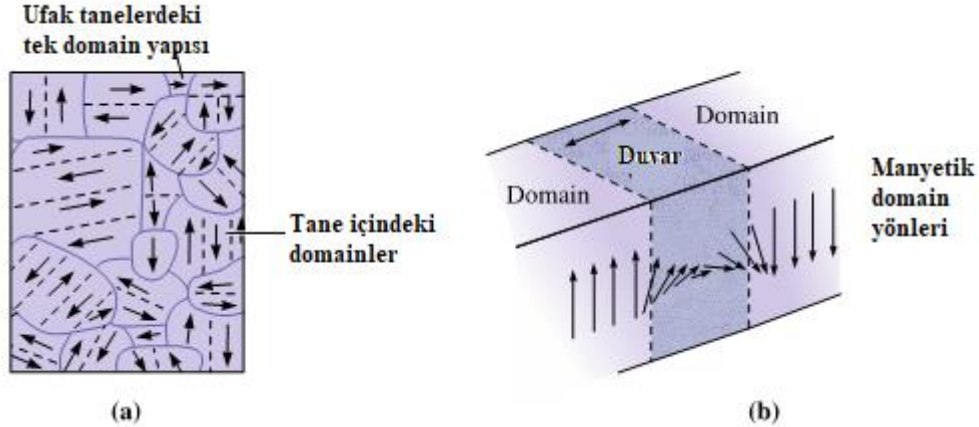
Şekil 2.11.'de tipik bir histerezis döngüsü şematik olarak gösterilmiştir. Elektrik alan küçük olduğunda, polarizasyon alanla doğrusaldır. Elektriksel alan şiddetini artması ile, farklı yönlerdeki domainler elektrik alan doğrultusunda tekrardan yönlenmeye başlarlar. Polarizasyonun artış domainlerin eş doğrultuda yönleninceye kadar sürer. BC eğrisindeki B noktasında yapı doyumuna ulaşmıştır. Elektrik alan eğer kademeli olarak sıfıra düşürülürse, CBD yolunu izleyen polarizasyon azalacaktır. Elektrik alanın kaldırılması ile bazı domainler daha önceki konumlarına dönebilirler, fakat bazı domainler bu konumlarına dönemezler. Dönemeyen domainlere kalıntı polarizasyon denilmektedir. D ile ifade edilen büyüklüktür. E_c polarizasyonun sıfır olduğu andaki elektrik alan değeridir, diğer adı ile zorlayıcı elektrik alandır. Şekil 2.11.'de belirtilen R değerini ifade eder. DRG eğrisi polarizasyonun negatif yönde arttığını ifade etmektedir. Histerezis döngünün tamamı CBDRGHBC olarak ifade edilebilir.

Döngünün alanı, her bir döngü sırasında numunenin içine yayılan enerjiyi temsil eder. Ferroelektrik özellik çok kristalli seramiklerde tek kristallerde olduğundan daha zordur. Polarize olması gereken domain sayısı daha fazladır [17].



Şekil 2.12. (A) “kare” ve (b) “dairese” histerezis döngülerinin şematik diyagramları[17].

Ferroelektrik özellik, genellikle belirli kritik sıcaklık (T_c)'nin üzerinde kaybolur; Bu sıcaklığın üstünde kristalin yapı para-elektrik (paramanyetizma ile benzer şekilde) durumundadır ve Curie-Weiss yasasına uymaktadır. T_c 'nin altında, spontane polarizasyon meydana gelmektedir. Elektrik alana domainler elektrik alan doğrultusunda yönelmeye başlayacaklardır ve histerezis döngüsü sergileyecektir [4].



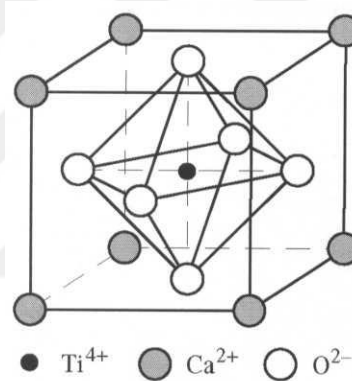
Şekil.2.13. (a) Çok kristalli bir malzemedeki manyetik alanların çizimi. Kesikli çizgiler, farklı manyetik alanlar arasında ayrım gösterir; karanlık eğriler, tane sınırlarını gösterir. (b) Manyetik momentler, alanlar arasındaki sınır boyunca sürekli olarak yön değiştirir [12].

Bir ferroelektrik kristal, domain adı verilen bölgelerden oluşur. Domainler, tüm dipollerin belirli bir yöne hizalandığı malzemedeki bölgelerdir. Her alanın içinde polarizasyon ortak bir doğrultudadır, ancak bitişik alanlarda, polarizasyon Şekil 2.13.'da gösterildiği gibi farklı bir yöndedir. “Bloch Wall” denilen sınırlar, bireysel manyetik alanları ayırır. “Bloch Wall” manyetik momentin yönünün kademeli olarak

ve sürekli olarak değiştiği alandır. Şekil 2.13.'de görüldüğü üzere domain yönleri dönüşüm içerisinde. Domainler yaklaşık 0.005 cm ya da daha az iken, “Bloch Wall” yaklaşık 100 nm kalınlığındadır [12].

2.4.1. Perovskit yapı

Seramik bileşiklerinin birden fazla katyon tipine sahip olması mümkündür; farklı olan iki katyon türü için (A ve B ile temsil edilir) kimyasal formülleri ABO_3 olarak tanımlanabilir [7]. İdeal perovskit yapı basit kübiktir. $CaTiO_3$ minerali doğada perovskit yapıda bulunur, bu yapı oda sıcaklığında ortorombiktir, sadece 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kübik hale gelir.



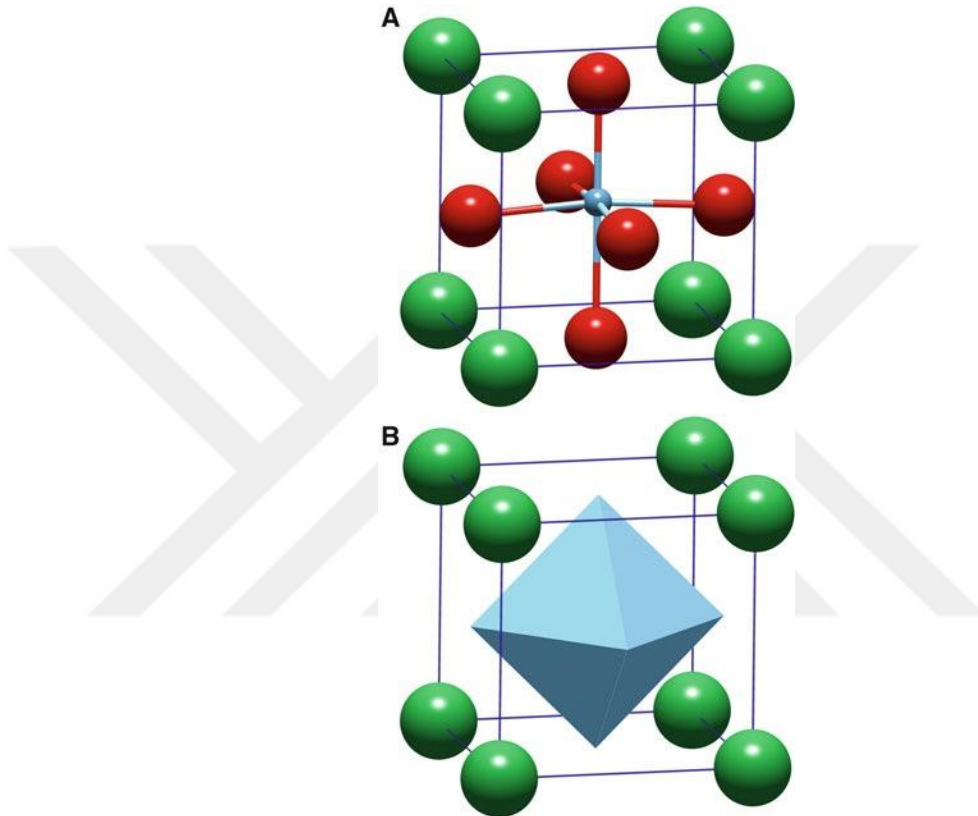
Şekil 2.14. Ca iyonları merkezinde Ti merkezli perovskit yapı gösterimi[4].

Perovskit ABO_3 yapıya sahip diğer seramikler, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ ve $KNbO_3$ 'ü gibi örneklendirilebilir.

Ba^{+2} ve Ti^{+4} katyonlarına sahip olan Baryum titanat ($BaTiO_3$) bu sınıflandırmaya girer [7]. Baryum titanat ($BaTiO_3$) prototip ferroelektrik malzemedir. 120 °C üstünde ideal perovskit yapıya sahiptir. 120 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise, küçük katyon (Ti^{4+}) her bir oktahedral boşluğun ortasındaki ideal simetrik konumunu değiştirir. Bu kayma bir elektriksel dipol oluşturur; yapıyı elektriksel olarak polarize eder, bu da malzemenin kübik olmamasına neden olur; hücre boyutlarını değiştirir.

Uygulanan bir elektrik alanının olmaması durumunda kendiliğinden elektriksel olarak polarize olma durumu ferroelektriklik olarak adlandırılmaktadır. Elektrik alanı ve

birim hücrenin mekanik deformasyonu arasındaki ilişki piezoelektrik etki olarak bilinir. Bu durum elektriksel bir sinyali mekanik etkiye dönüştürmemize veya mekanik bir etki sonrasında elektrik enerjisi elde etmemize olanak sağlar. Bu kayma aslında yapının esnekliği ile aynı kökene sahiptir: birçok iyon, merkezi oktahedronun içine sığabilir [6].



Şekil 2.15. Perovskit kristal yapısı. Kafes, merkezi oktahedronu işgal edebilen birkaç katyonla basit bir kübiktir. (a) Atom modu. (b) Polyhedron [6].

BaTiO_3 birim hücresi, Şekil 2.15.'de gösterilmektedir; Ba^{2+} iyonları küpün sekiz köşesinin hepsinde bulunur ve Ti^{+4} ise küpün merkezindedir, altı yüzün her birinin merkezinde O^{2-} iyonları bulunur. Oktahedra daha sonra Şekil 2.15.'de gösterildiği gibi köşeleri paylaşarak birbirine bağlanır [6].

Perovskit yapısında çok çeşitli katyonlar bulunabilir. İlişki, $t = 1$ ve R_A , R_B ve R_0 değerlerinin sırasıyla büyük katyon, küçük katyon ve anyonun iyon yarıçapını gösterdiği ideal kübik perovskit yapısını tanımlar. Uygulamada, tolerans faktörü $t = 0.95-1.0$ arasında olan yapılar kübiktir, düşük değerlere sahip olanlar hafifçe

çarpıtılmış fakat ferroelektrik değildir ve 1.0'ın biraz üzerinde olanlar ferroelektrik olma eğilimindedir.

Eşitlik 2.20' de belirtilen Goldschmidt tolerans faktörü, çok sayıda iyon boşluğu bulunan perovskit yapılarda uygulanamamaktadır [18].

$$t = (R_A + R_0)/\sqrt{2}(R_B + R_0) \quad (2.20)$$

R_A ile R_B sırası ile A-site ile B-site katyonların yarı çaplarını ifade etmektedir. R_0 ise anyon yarı çapını ifade etmektedir.

2.4.2. Katkı (Dopant) etkisi

Küçük miktarlarda dopantlar bazen ferroelektrik seramiklerin dielektrik, elektromekanik ve elektro-optik özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir [19].

“Donör” verici katkı maddeleri, yani, değiştirdikleri iyonlardan daha yüksek yüke sahip olanlar, katyon boşluğu ile telafi edilir, +3, +5 gibi yüksek valanslı iyonlardır; Değiştirilen iyonlarınkinden daha düşük yüklü dopantlar “acceptor” alıcı olarak adlandırılır ve +1, +2 gibi düşük yüklü iyonlardır, oksijen boşlukları ile telafi edilir. Her dopant tipi, diğerinin teşvik ettiği boşluk tipini baskılama eğilimindedir. Perovskit tipi yapılardaki oksijen boşlukları ve katyon boşlukları arasındaki önemli fark, oksijen boşlukları hareket kabiliyetinin yüksek olmasıdır. Katyonlar ve katyon boşlukları, oksijen iyonları ile ayrılma eğilimindedir, böylece iyon ve boşlukları birbiriyle değiştirilmeden önce aşılması gereken bir enerji bariyeri vardır.

Bununla birlikte, oksijen iyonları sürekli bir kafes yapısı oluşturur, böylece oksijen boşlukları kolayca değiştirilebilecekleri oksijen iyonu komşularına sahip olmaktadır. Dopant konsantrasyonları (% 0.05 ila % 5) arasında yapılmaktadırlar [20].

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan yer değıştiren iyonlar

A-köşe donör	$\text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$
B-köşe donör	$\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$
A-köşe alıcı	K^+, Rb^+
B-köşe alıcı	$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

2.5. Kurşunsuz Seramikler ve Özellikleri

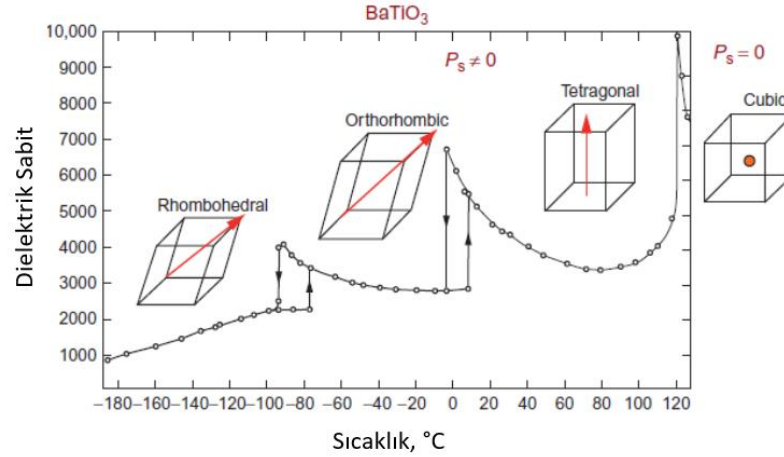
2.5.1. Baryum titanat (BT)

Baryum titanat (BT) ferroelektrik malzeme grubuna girmesine karşın aynı zamanda piroelektrik ve piezoelektrik özellikte göstermektedir [6]. 1944 yılına kadar BT piezoelektrik seramiğin ferroelektrik özellikleri bilinmemekteydi. BT seramikleri polarize olabilmeleri için bir elektrik alana maruz kalmaları gerekmektedir. Yapı içerisinde sürekli bir şekilde elektrik dipollerin bulunması gerekmektedir. Doğal polarizasyon iyon konumlarında gerçekleşmektedir.

BT yapısı incelendiğinde; tetragonal simetrideki birim hücrede Ba^{+2} iyonları köşelerde yer almaktadır. Dipol momenti, birim hücre tetragonal simetrideki O^{-2} ve Ti^{+4} iyonlarının birlikte ötelenmesi ile meydana gelir. O^{-2} iyonları altı yüzeyde merkezin biraz altında yer alır, Ti^{+4} iyonu ise birim hücrede bir miktar yukarıda konumlanmaktadır. Bu şekilde kalıcı bir dipol momenti oluşmuştur fakat BT ferroelektrik seramiği curie sıcaklığının (120°C) üzerinde, kübik formda bulunduğu bilinmektedir ve sahip olduğu iyonlar kübik birim hücrenin simetriğindeki konumlarda bulunduğu kabul edilmektedir. Malzeme bu durumda perovskit yapıdadır ve ferroelektrik davranışını kaybetmektedir.

Doğal polarizasyon, aynı yönde dizilmiş sürekli dipol momentlerinin aralarındaki etkileşim sonucunda oluşmaktadır. BaTiO_3 ϵ_r değeri 5000'dir [7].

Şekil 2.16.'da BaTiO_3 seramiğinin polar durumları arasındaki geçişler, farklı kristal simetrisi ile karakterize edilmektedir [21].



Şekil 2.16. BaTiO₃ polimorfları kutuplaşma yönünü gösterir [21].

2.5.2. Baryum sodyum titanat (BNT)

1960 yılında Smolensky ve ark.nın keşfettiği en önemli kurşunsuz malzemelerden biri olan BNT, bozulmuş bir ABO₃ perovskit yapısına sahiptir. BNT, oda sıcaklığında $\alpha = 3.98 \text{ \AA}$ ve $a = 89.67 \text{ \AA}$ olan bir rombohedral yapıdadır ve relaksör ferroelektrik davranış gösterir. Relaksör ferroelektrikler, ferroelektrik malzemeler grubundaki özel malzemelerdir. Yüksek dielektrik katsayıya sahiptirler. Mikro yerleştirici ve akuatörler gibi akıllı malzemelerde kullanılırlar. Artan sıcaklıkla BNT, kristalografik yapısı değişikliklere uğrar ve 3 farklı formda bulunur. İlk faz geçişi düşük sıcaklıkta 255-420 °C’ de rombohedral (R3c)’den tetragonal yapıya (P4bm) dönüşümüdür, ikinci faz geçişi ise 520-540 °C’ de gerçekleşen tetragonal yapı (P4bm)’dan kübik yapıya Pm $\bar{3}$ dönüşümüdür.

Saf BNT, güçlü bir ferroelektrik özellik göstermektedir fakat çok kristalli seramikteki çok yüksek kırılma dayanımına (Ec) ve iletkenliğe sahip olduklarından, polarizasyon işleminde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple düşük piezoelektrik özelliklere göstermektedirler. Özellikleri arttırmak için dopant ilaveleri yapılmaktadır. BNT ile ilişkili malzemelerin oda sıcaklığındaki dielektrik ve piezoelektrik özelliklerindeki gelişimlerinin çoğu, doğrudan depolarizasyon sıcaklığı (Td)’ ile ilgilidir. Bir çok uygulama alanında, malzemelerin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksektir. Bu nedenle, dielektrik özelliklerin sıcaklık altındaki kararlılığı, yeni piezoelektrik

seramiklerin gelişimi için en önemli konulardan biridir. Düşük Td değerleri, yüksek performanslı BNT bazlı seramiklerin imalatında istenmemektedir.

Öte yandan, düşük bir Td'ye sahip olmak, büyük bir elektrik alanı gerilimi için çok önemlidir. Td oda sıcaklığına düşürüldüğünde çok yüksek elektrik alanı gerilimi göstermektedir.

2.5.3. Baryum bizmut sodyum titanat (BNBT) üzerine çalışmalar

BNBT seramiklere ait çalışmalar genellikle geleneksel metotlar ile kati hal sinterlemesi ile üretilmektedirler.

BNBT seramiklere ait onlarca varyasyon bulunmaktadır. Tablo 2.2.'de farklı makaleler elektriksel özelliklerine göre incelenmiştir.

Tablo 2.2. Literatürde BNBT6 Seramiklerin Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Yıl	Kompozisyon	Dopant	ϵ_r	$\tan\delta$	d_{33}	Kaynak
2016	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$	Fe^{+3} Ta^{+5}	~1650	0,05		[22]
2014	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{HfO}_2$ (x=0,03)	Hf+4	715	0.026	168	[23]
2011	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (x=0,3)	Dy+3	1900	0.048	170	[24]
2018	$(\text{Na}_{0.47}\text{Bi}_{0.47}\text{Ba}_{0.06})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$	Sr^{+2}	1733	0.05	180	[25]
2019	$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{BaSnO}_3$ (x=0.15)	Ba+2 Sn+4	2585	0.024		[26]
2013	$\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{TiO}_3$		~1280	0,035		[27]
2018	$\text{Na}_{0.47}\text{Bi}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (x=0,03)	Fe^{+3}			168	[28]
2001	$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3) - x\text{BaTiO}_3$ (x=0,03)		601	0.0179	122	[29]
2015	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ (x=0,04)	Al+2 Nb+2	4070	0.059		[30]
2010	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + x\text{Sm}_2\text{O}_3$ (x=0,3)	Sm+3	2018	0.056	202	[31]
2011	$(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{KNbO}_3$	K+ Nb+5			195	[32]
2013	$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$ (x = 0.0225)	Bi+2 Al+2	1687	0.066	204	[33]
2009	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$		833		196	[34]
2010	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$		636-34i	0.054	143	[35]

Lorena Pardo ve arkadaşlarının yaptığı sol-gel metodları ile de çalışmalar yapılmıştır [35] yada Zhi-Hao Zhao ve arkadaşlarını yaptığı gibi (reaktif) şablonlu tane büyümesi metodu ile [36].

BNBT seramikleri perovskit yapıda malzemelerdir. Meera ve Yadav yapmış oldukları çalışmada BNBT seramiği oluştururken katkı olarak BNT yapısını kullanmışlardır. Katkısız olarak çalışılmış BNBT seramikleri oda sıcaklığında Baryum titanat (BT) tetragonal yapıda iken, baryum bizmut titanat yapısı (BNT) ise rombohedral yapıda bulunmaktadır. Bu yapılan çalışmada farklı oranlarda BNT ile katkılanırılan BNBT seramikler için alınan sonuçların bu yapıyı desteklediği görülmektedir aynı zamanda katılamaların dielektrik sabiti 2200'den 980'e büyük bir oranda düşüş meydana getirdiği görülmektedir. [27].

Cheng Wang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarda bu yapıya Fe_2O_3 ilavesi yapmışlar, Fe^{+3} iyonun yapıya tamamen difüze olduğunu buna rağmen yapının yine perovskit olduğunu görmüşlerdir[28].

Elektriksel olarak incelenen çalışmalarda en yüksek dielektrik sabitin Yangyang Zhao ve arkadaşlarının yapmış oldukları Al ve Nb katkıları ile olduğu görülmüştür[30]. En düşük ise Bao-Jin Chu ve arkadaşlarının yapmış oldukları katkısız BNBT seramiği olduğu görülmüştür [29]. Genel olarak çalışmalar bakıldığında katkılar ile elektriksel özelliklerin iyileştiği söylenebilir.

A-köşe katyonları BNBT tabanlı seramiklerde önemli rol oynamaktadır. Rui-yi Jing ve ark. yapmış oldukları çalışmalarda a-köşe katyonlarında meydana gelen artışın latis parametrelerini değiştirdiği ve bu değişimin yapısal ve elektriksel özelliklerde olumlu etki ettiğini raporlamışlardır [25].

BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM

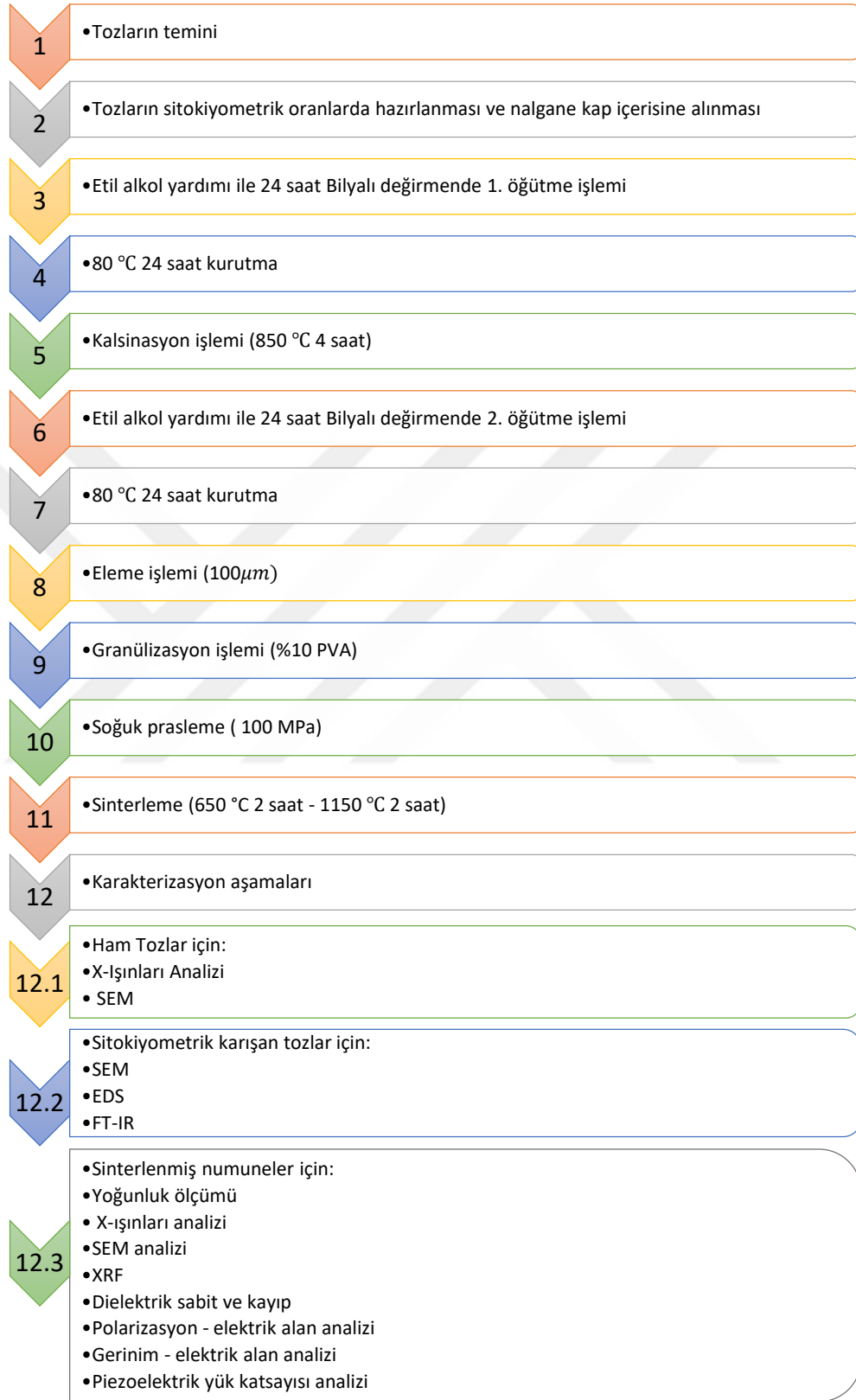
3.1. Kullanılan Tozlar

BNBT6 seramikleri genel olarak Bi_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , BaO bileşenlerini içermekte olup, bu çalışmada ilave katkı maddeleri olarak Fe_2O_3 , Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 bileşikleri de ilave olarak kullanılmıştır. Detayları Bölüm 2.6’ da verilen BNBT6 seramiklerini üretiminde kullanılan başlangıç tozlarının cinsleri ve özellikleri Tablo 3.1.’de verilmektedir.

Tablo 3.1 Kullanılan tozların özellikleri

Ham maddeler	Tedarik edilen firma	Saflık derecesi
Bi_2O_3	abcr GmbH, Germany	99,975%
BaCO_3	Alfa Aesar Company, ABD	99,5%
Na_2CO_3	Carlo Erba	99,5%
TiO_2	Alfa Aesar Company, ABD	99,5%
Fe_2O_3	Sigma-Aldrich	$\geq 96\%$
Nb_2O_5	Alfa Aesar Company, ABD	99,5%
Ta_2O_5	abcr GmbH, Germany	99%

Sitokiyometrik olarak belirlenen tozlar akım şeması Tablo 3.2.’de verilen işlem adımlarına uygun olarak BNBT6 seramikleri ve bu seramiklere katkı olarak Fe_2O_3 , Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 bileşenlerinin etkilerini görmek için belirli sitokiyometrilere üretimleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışma planı

3.2. Tozların Hazırlanması

Tablo 3.2. Farklı katkılarla hazırlanan bileşimlerin reçetesi (75gr için)

Bileşimler	BaCO ₃ (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	Bi ₂ O ₃ (gr)	TiO ₂ (gr)	Fe ₂ O ₃ (gr)	Nb ₂ O ₅ (gr)	Ta ₂ O ₅ (gr)
TMA1	4,104	8,764	38,534	28,104	1,107	0	0
TMA2	4,084	8,635	37,965	27,689	0,551	0,917	0
TMA3	4,051	8,593	37,780	27,333	0,547	0	1,512

Deneyssel çalışmaya başlamadan önce sitokiyometrik olarak Tablo 3.2.'de verilen bileşimlere için uygun miktarda hesaplanan baryum karbonat (BaCO₃), bizmut oksit (Bi₂O₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), titanyum oksit (TiO₂), demir oksit (Fe₂O₃), niobyum oksit (Nb₂O₅), tantal oksit (Ta₂O₅) tozlar hassas terazide tartılmıştır. Tartılan tozlar bilyeli değirmende döndürülmek üzere bilyeli karıştırma kabına (HDPE nalgene kap) konulmuştur.

Öğütme işleminde 3 mm ile 5 mm çaplı zirkonyum oksit (ZrO₂) bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma kabında toz karışımı: alkol: bilye oranı hacimce 1:2:3 olacak şekilde hazırlanarak 24 saat 200 dev/dk yaş öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Karıştırma süresinin tamamlanması ile toz karışımı bilyelerden arındırılmış ve alkolün karışımdan uzaklaştırılması için 24 saat 80 °C' de etüvde kurutulmuştur.

3.3. Kalsinasyon ve Granülüzasyon İşlemi

Hazırlanan bileşimlerde kullanılan karbonat esaslı tozlardan yüksek sıcaklıklarda çıkacak olan karbondioksit (CO₂) gazının ayrıştırılması için elektrik ile ısıtılan rezistanslı fırında 850 °C' de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi için fırın ısıtma hızı 5°C/dk olarak belirlenmiştir. İşlemin tamamlanması ile aglomere olan tozlar agat yardımı ile kaba öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Toz karışımında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2'de verilmektedir.



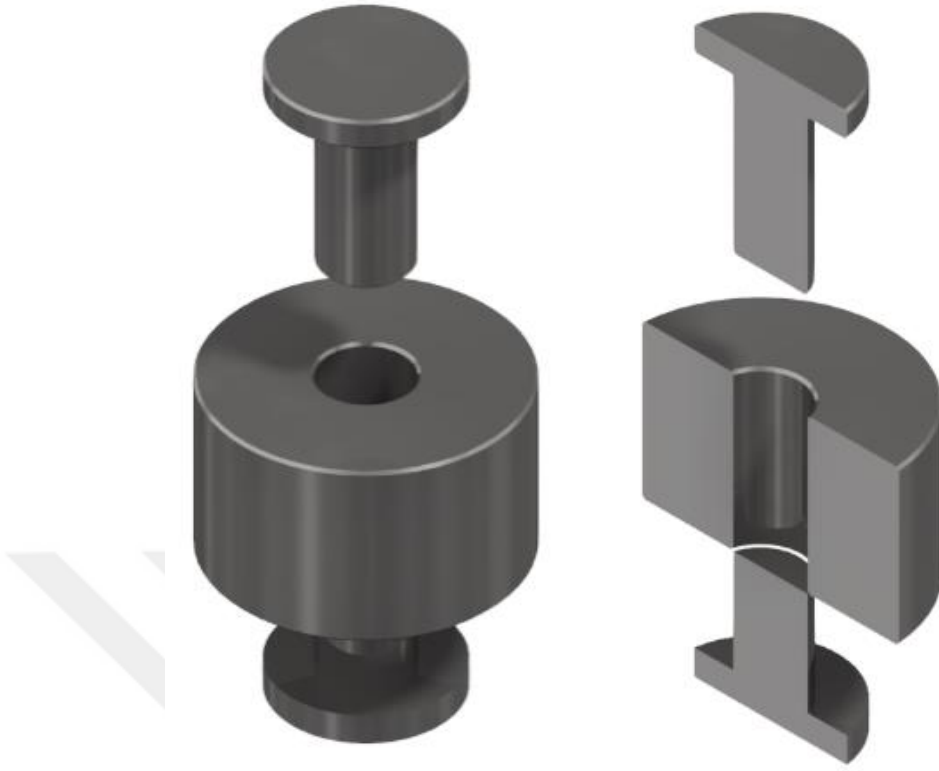
Elde edilen tozlar $100\mu m$ ' lik elekten geçirilmiştir. Bu sayede en kaba tane boyutunun $100\mu m$ olması sağlanmıştır. %10 polivinil alkol (PVA) ilavesi ile tozların granüle olması sağlanmıştır. Bu işlemin temel amacı oluşabilecek segregasyonların önüne geçebilmek ve homojen düzgün bir parça elde edebilmektir.

3.4. Şekillendirme ve Sinterleme

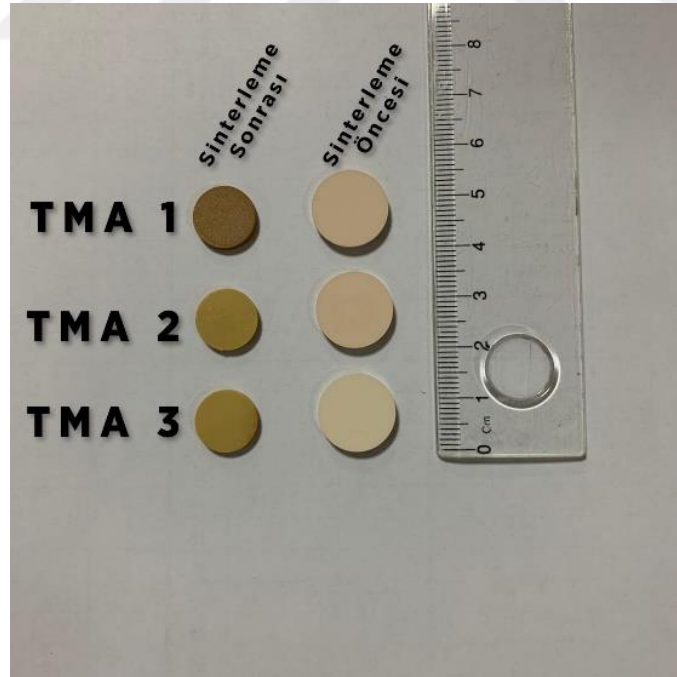
Şekillendirme işlemi için silindirik paslanmaz çelik kalıp kullanılmıştır. Şekil 3.1.'deki kalıp kullanılarak pelet numuneler 100 MPa basınç altında 1dk tutularak tek yönlü pres ile preslenmiştir. 2 mm yükseklikte 15 mm çapında numuneler elde edilmiştir. Kalıp yağlayıcısı olarak bu işlemler esnasında %5'lik çinko stearat karışımı kullanılmıştır.

Hazırlanan ham pelet numuneler alümina altlık kullanılarak benzer toz bileşimi içerisine gömülerek sinterleme işlemi yapılmıştır. Böylelikle Bizmut (Bi) ve Sodyum'un (Na) uçarak bünyeden uzaklaşması minimuma indirmektedir [22].

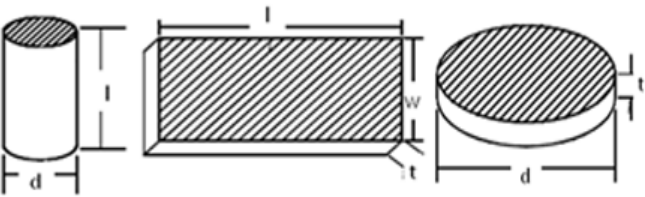
Hazırlanan pelet numuneler yapı içerisindeki PVA'nın uzaklaştırılması için öncelikle $5^{\circ}C/dk$ ısıtma rejimi ile $650^{\circ}C$ 'ye çıkarılmış ve 2 saat bekletilmiştir ardından $5^{\circ}C/dk$ ısıtma rejimi ile $1150^{\circ}C$ ' ye çıkarılmış 2 saat açık atmosferde sinterlenmiştir. Sinterleme çalışmalarında Tao Chen ve arkadaşları ile Chen Zhi-hui ve arkadaşlarının çalışmaları dikkate alınarak DTA analizi ile birlikte sinterleme sıcaklığına karar verilmiştir [23,24]. Bu işlem öncelikle $650^{\circ}C$ de PVA nın uzaklaştırılması ve $1150^{\circ}C$ de sinterlenmesi şeklinde kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numunelerin fotoğrafları Şekil 3.2.' de görülmektedir. Şekil 3.3.'de hazırlanacak olan numunelerin geometrik şekillerine göre ölçülebilecek özelliklerin bir tablosudur.



Şekil 3.2. Pelet numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan kalıp



Şekil 3.3. Sinterlenme öncesi ve sonrası pelet numuneler



Boyutsal Gereksinimler	Uzun Silindir Boyca Kutuplu çubuk $l > 3d$	İnce, düz plaka, kalınlık doğrultusunda kutuplu $l > 3,5 t, w$	İnce, düz disk, kalınlık doğrultusunda kutuplu $d > 10t$
Ölçülebilen Özellikler	$K_3^T, k_{33}, \tan\delta, S_{33}^D, d_{33}, g_{33}, Q_M$	$K_3^T, k_{31}, \tan\delta, S_{11}^D, S_{11}^E, d_{31}, g_{31}, Q_M$	$K_3^T, k_p, \tan\delta, Q_M$

Şekil 3.4. Piezoelektrik özelliklerin ölçümü için kalıp şekline göre numune özellikleri

3.5. Hammadde ve Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu

3.5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

Kızılötesi spektrum, atom titreşimi ve dönüşüne dayanan moleküler yapıyı tanımlamak için bir yöntemdir [37]. Bu metot ile sitokiyometrik olarak karıştırılan TMA1, TMA2 ve TMA3 başlangıç tozlarının 850 °C’ de kalsine edildikten sonra yapısal değişimlerinin incelenmesi sağlanmıştır. Bu işlem için Eco-ATR Bruker marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. FT-IR çekimleri 400-3100 $1/\text{cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Yoğunluk ölçümleri

Sinterlenmiş olan seramik numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Yoğunluk ve ağırlık kayıplarının hesaplanabilmesi için öncelikle numunelerin ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüv ortamında kurutulmuştur. Daha sonrasında kuru tartımları (W_a) gerçekleştirilmiştir. Numuneler tartıldıktan sonra bir beherin içerisine konulup üzerine saf su ilave edilmiştir. Su kaynayınca kadar ısıtılmıştır ve 5 dk boyunca burada muhafaza edilmiş, işlem tamamlandıktan sonra numuneler saf su içerisinde askıda (W_b) tartılmıştır. Burada ağırlık suyun kaldırma kuvvetinden dolayı ilk ölçümden daha düşük çıkmaktadır.

Tartımı tamamlanan numuneler ıslak bir bez üzerinde kabaca üzerindeki su damlaları giderilecek kadar çevrilip havada tartım (W_c) işlemine tabi tutulmuştur. Hesaplama da kullanılan formüller Eşitlik 3.3, 3.4 ve 3.5' de verilmektedir.

$$\rho_{Bulk\ yoğunluk} = \frac{w_a}{w_c - w_b} \times \rho_{su} \quad (3.3)$$

$$\% \rho_{görel} = \frac{\rho_{bulk\ yoğunluk}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$Su\ emme\ (\%) = \frac{W_c - W_a}{W_a} \times 100 \quad (3.5)$$

3.5.3. X- ışınları difraktometresi (XRD)

1150 °C' de 2 saat sinterlenen numunelerdeki fazların tayini ve çeşitli katkılarla kristal yapıdaki meydana gelebilecek değişimlerin incelemesi CuK_{α} ($\lambda=1.5405^{\circ}A$) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışınları kırınım cihazı ile yapılmıştır. $2\theta = 20^{\circ}-70^{\circ}$ arası alınmıştır. İncelemede perovskit fazlar göz önünde bulundurulmuştur. X-Işınları difraksiyon paternlerinden hazır programlar kullanılarak faz tespiti yapılmıştır. Faz tespiti için kullanılan programlar X'pert Highscore ve MDI Jade 7 analiz programıdır. Programa başlangıç tozunda bulunan elementler girilerek olası oluşabilecek fazları kendi veri bankasındakilerle eşleştirmektedir. En uygun fazlar difraksiyon paternleri ile eşleştirilip çözümlenme sağlanmaktadır.

3.5.4. Mikroyapısal analizler (SEM – FEG-SEM)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan farklı bileşimlere ait tozların kalsinasyon öncesi, kalsinasyon sonrası ve sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Burada tane yapıları, morfolojileri ve dağılımları incelenmiştir. Görüntüler (SEM, Model JEOL-JSM 6060-LV, Japan) ve alan emisyonu tabancalı elektron mikroskobu olan (FEG-SEM, Tescan Mira3 XMU, Czechia) ile gerçekleştirilmiştir.

FEG-SEM analizi uygulanan sinterlenmiş numunelere termal dağlama uygulanmıştır. 1150 °C sinterleme sıcaklığı seçilen numuneler için termal dağlama 1050 °C’ de 1 saat olacak şekilde belirlenmiştir. D.Gangadharudu ve ark. yapmış oldukları çalışmada yakın bir sıcaklıkta termal dağlama yapmışlardır [38].

3.5.5. Enerji saçılımlı spektral analizler (EDS)

EDS analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) üzerindeki EDS (EDS, Oxford-Inca-7274) kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kompozisyonu EDS analizleriyle tespit edilmiştir. EDS analizi 10 keV’lik kaynak enerjisi ile bir $\approx 0,01 \text{ mm}^2$ alanda gerçekleşmiştir.

3.5.6. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

1150 °C’ de 2 saat sinterlenen numuneler kırılarak XRF analizine tabi tutulmuşlardır. Bu analiz Thermo Scientific Niton XL3t 950 GOLDD+ cihazı ile numune içerisindeki elementlerin detaylı analizleri yapılmıştır.

3.6. Seramik Malzemelerin Elektriksel Karakterizasyonu

3.6.1. Dielektrik özelliklerinin ölçümü

Yüksek yoğunluğa sahip (en az % 93 relatif yoğunluk) sinterlenmiş numuneler dielektrik ölçümlerin alınabilmesi için elektrotlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Yüzey temizlenmesi ve düzleştirilmesi için 800-1000-1200 boyutlu zımpara kağıtları ile yüzey ön hazırlıkları yapılmıştır. Yüzeyleri temizlenen numuneler 30 dk boyunca ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenen numuneler etüvde 80°C’de 2 saat kurutulmuştur. Numune üzerine iletkenliği sağlaması amacı ile gümüş pasta düzgün ve ince bir şekilde sürülmüş ve bir süre sıcak hava yardımı ile kurutulmuştur. Alt ve üst yüzey arasında oluşabilecek olası kısa devreler için temizleme yapılmıştır. Numuneler 5 °C/dk ısıtma - 10 °C/dk soğuma hızı ile 650 °C’de

30 dk bekletilerek gümüş pastanın pişirilmesi sağlanmış. Elektriksel ölçümler 1 kHz ile 1 MHz frekans aralığında alınmıştır.

Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester (Japonya) marka cihaz kullanılmıştır. Hesaplamalar Eşitlik 2.3 ve 2.4’de belirtilen formüller vasıtası ile yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümler yine bu cihaz ile yapılmıştır.

3.6.2. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz ölçümü

Sitokiyometrik olarak hazırlanan numunelerin P-E ölçümlerinde Radiant Precision LC cihazı kullanılmış olup ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler TMA1 için 10-50 kV/cm’ elektrik alana , TMA2 için 10-50 kV/cm’ elektrik alana ve TMA3 için 5-50 kV/cm’ elektrik alana kadar yapılmış olup 1 Hz frekansta ölçülmüştür.

3.6.3. Kutuplama

Hazırlanmış olan numuneler Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu ile yapılmıştır. Kutuplama 120 °C 15 dakika P-E histerisiz döngüsünde elde edilen E_c değerinin üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kutuplama için uygulanan elektrik alan ise Trek Model 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır.

3.6.4. Gerinim-elektrik alan (S-E) elektromekaniksel ölçümü

Hazırlanan numunler MTI 2000 Fotonic Senör cihazı kullanılarak TMA1 için 10-50 kV/cm’ elektrik alana , TMA2 için 10-50 kV/cm’ elektrik alana ve TMA3 için 5-50 kV/cm’ elektrik alana kadar yapılmış olup 1 Hz frekansta ölçülmüştür.

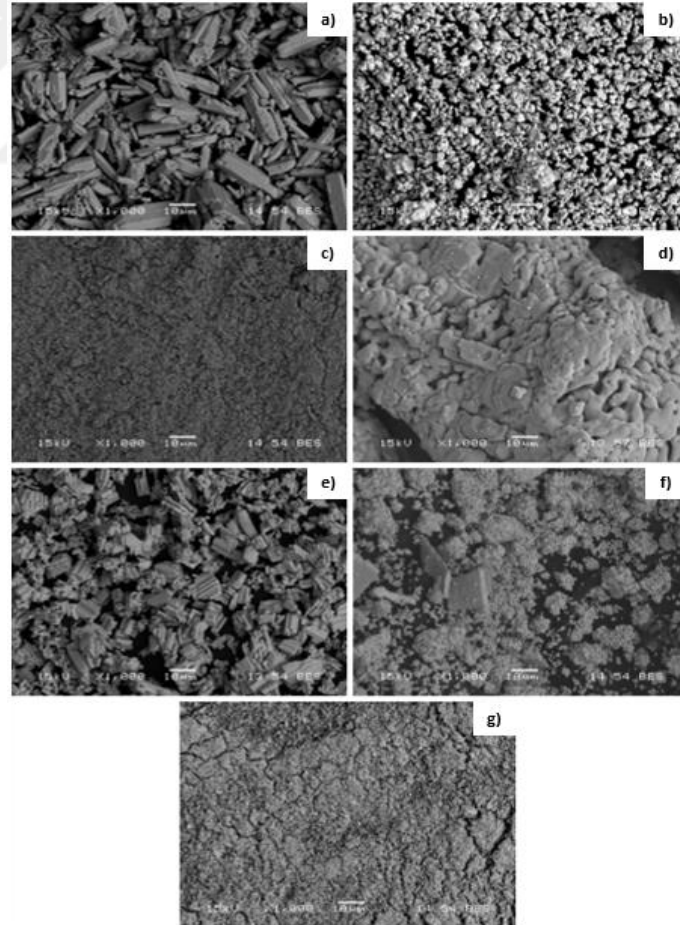
3.6.5. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümü

Kutuplanmış numunler kutuplanma işleminden 48 saat sonrasında Pennebaker Model 8000 Piezo Test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarının d_{33} değeri cihaz üzerinden hazır olarak alınmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. BNBT6 Başlangıç Tozlarına Ait SEM Analizi

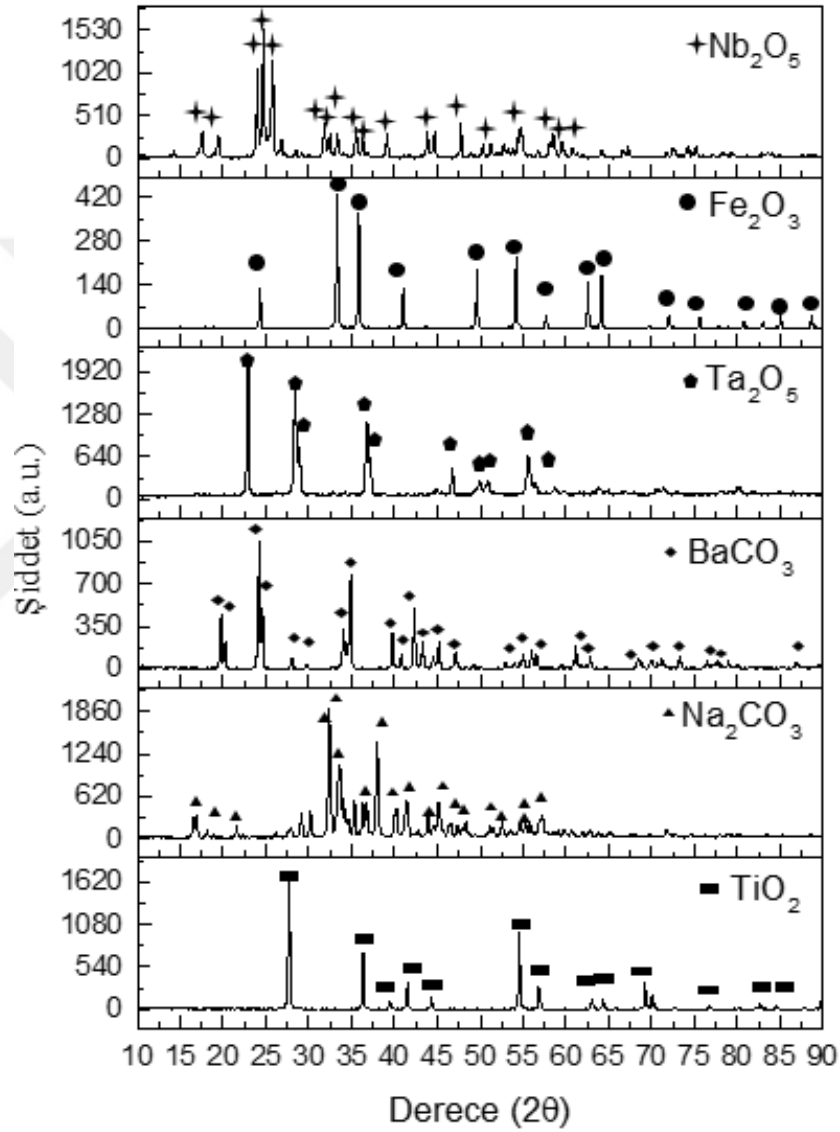
BNBT6 seramiklerin üretilmesinde hazırlanan başlangıç tozlarının SEM görüntüleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Başlangıç tozlarına Şekil 4.1.'e bakıldığında a) BaCO_3 ve e) Nb_2O_5 'nin keskin köşeli taneler olduğu görülmektedir. c) TiO_2 , g) Fe_2O_3 ve b) Bi_2O_3 'de tane yapıları çok incedir. d) Na_2CO_3 diğer tozlara göre daha iri tane boyutuna sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. BNBT6 bileşiminde kullanılan tozlara ait 1000x büyütmedeki görüntüleri a) BaCO_3 , b) Bi_2O_3 , c) TiO_2 , d) Na_2CO_3 , e) Nb_2O_5 , f) Ta_2O_5 , g) Fe_2O_3

4.2. BNBT6 Başlangıç Tozlarına Ait XRD Analizi

BNBT6 seramiklerin üretilmesinde hazırlanan başlangıç tozlarının XRD sonuçları Şekil 4.2.'de verilmiştir. Sonuçlarda elde edilen piklerin referans pikler ile uyulduğu görülmüştür.

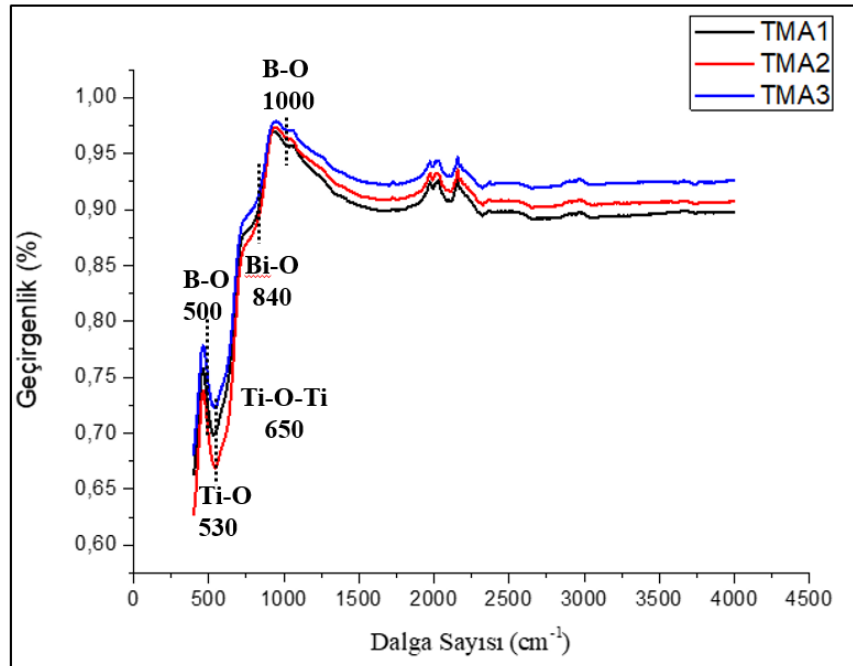


Şekil 4.2. Başlangıç tozlarına ait XRD diyagramları

4.3. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramik Tozlarına FT-IR Analizi

Tozlar için 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} frekans aralığında FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.3.'de belirtildiği üzere 500 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasında görülen pik asimetrik titreşim bandı gösteren bir titreşim modeline sahip olduğunu göstermektedir. Asimetrik bant, perovskit yapıdaki oktahedral BO_6 gruplarının gerilme titreşimi ile açıklanabilmektedir. C eksenı boyunca B - O bağlarının uzunluğunda bir değışiklik oluşturmaktadır. Fe^{+3} ile birlikte yapıya katılan Nb^{+5} ile Ta^{+5} iyonlarının bu pik için titreşim bandındaki düşük dalga boyu yönüne doğru hafif bir kayma yarattığını göstermektedir. Bu kayma bileşim değışimine bağılı olarak yaygın bir rombohedral-tetragonal faz geçişinde görölmektedir [39].

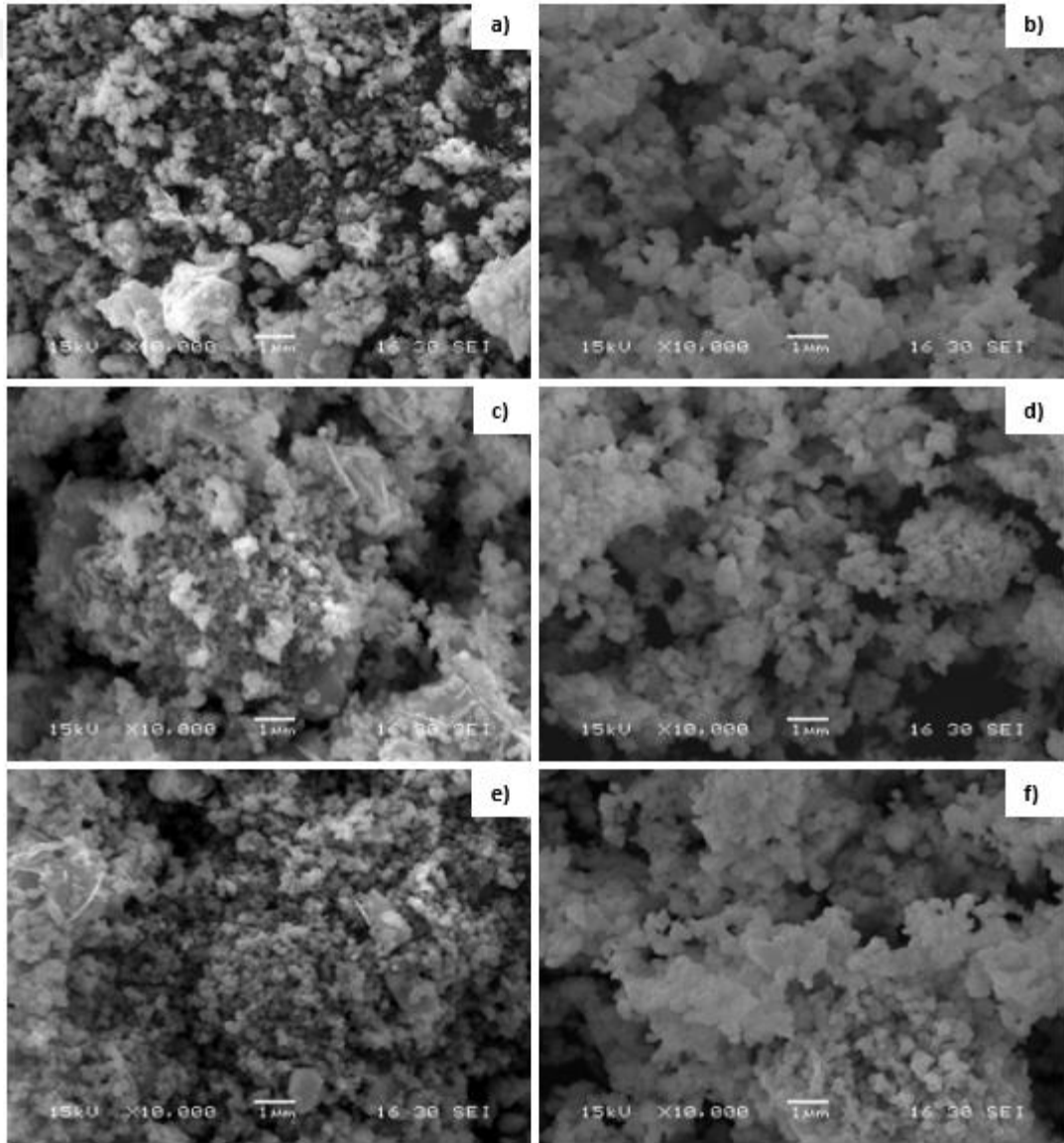
530 cm^{-1} frekansında gözlenen bant, Ti-O titreşimlerine işaret etmektedir ve BaTiO_3 seramiklerinin karakteristik bandıdır [40]. 650 cm^{-1} deki kıvrım, oktehedra, Ti-O-Ti titreşimlerini ifade etmektedir [40]. 840 cm^{-1} bant'ı $[\text{BiO}_6]$ polihedralarından kaynaklanan titreşimlerde Bi-O dan kaynaklanan birimdir ve bu polihedralar arası titreşimden kaynaklanması ile açıklanabilir [41].



Şekil 4.3. Sinterleme öncesi tozlarına FT-IR grafiğı

4.4. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramik Tozların SEM Analizi

Şekil 4.4.'de kalsinasyon öncesinde ve sonrasında yaş öğütmeye tabi tutulan tozlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Tane boyutlarının yakın ve şekillerinin benzer olduğu görülmektedir. Burada ince bir tane yapısı elde edildiği teyit edilmiştir. Yapıdaki tane boyutunu daha ince bir hale getirmek için kalsinasyon sonrasında yaş öğütmeye ve sinterleme öncesinde granülizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrasında tane boyutlarının inceliği tekrardan teyit edilmiştir. Mekanik aktivasyon sonucunda önemli bir tane irileşmesinin olmadığı görülmektedir.

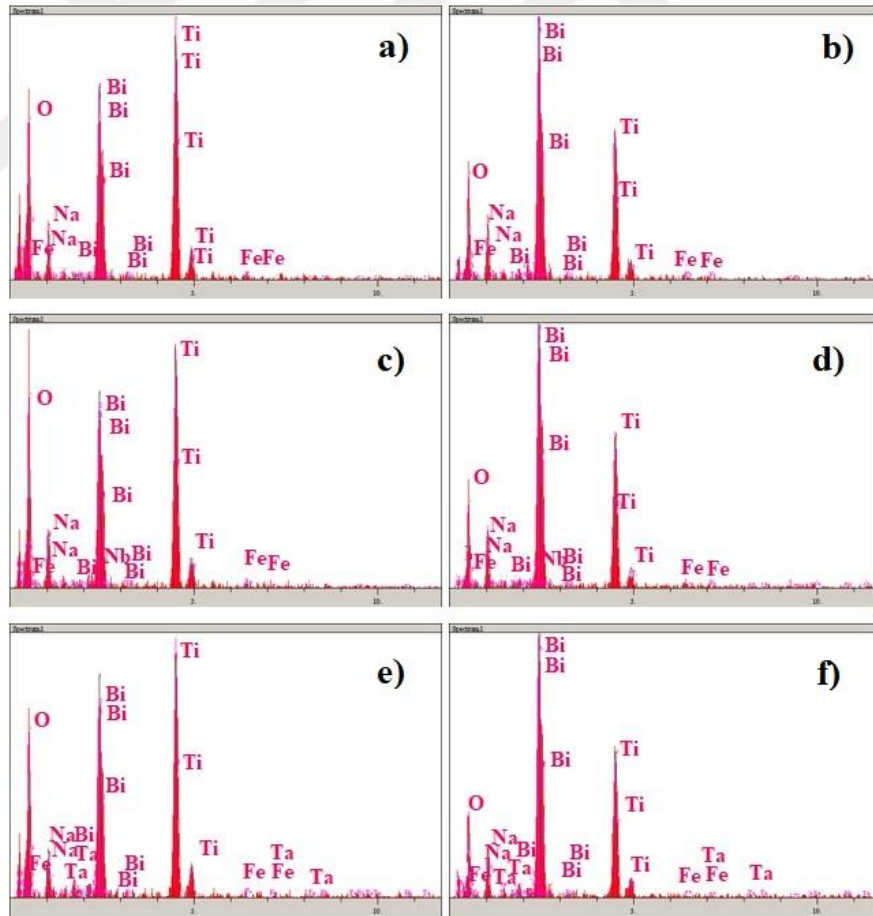


Şekil 4.4. TMA1 a) kalsinasyon öncesi b) kalsinasyon sonrası, TMA2 c) kalsinasyon öncesi d) kalsinasyon sonrası, TMA3 e) kalsinasyon öncesi f) kalsinasyon sonrası

4.5. BNBT6 Sinterleme Öncesi Seramiklerine Ait EDS Analizleri

Sitokiyometrik oranlarda karıştırılmış ve 24 saat yaş öğütme işlemine tabi tutulmuş TMA1, TMA2 ve TMA3 bileşimleri ile kalsine edildikten sonra tekrar yaş öğütmeye tabi tutulmuş tozlara ait EDS analizleri Şekil 4.5.'de verilmiştir. TMA 1 içerdiği demir miktarının fazlalığı sebebiyle daha yüksek Fe piki içermektedir.

TMA2 ayrıca Niyobyum içeriği sebebiyle diğer elementlerin yanında Nb pikini de göstermektedir. TMA3 Nb yerine Ta içermekte olup, fazladan Ta piklerine sahiptir. Yani, ilave edilen elementlerin pikleri EDS analizlerinde tespit edilmiştir. Yapı kalsine edildikten sonra Bizmut elementinin daha kuvvetli pik verdiği görülmüştür. Oksijen ise azalmıştır. Bu durum kalsinasyon ile birlikte yapı içerisinde bulunan karbonatlı bileşiklerin parçalanması ve gaz çıkışı ile açıklanabilir.



Şekil 4.5. BNBT6 sinterleme öncesi tozlar için EDS analizleri a)TMA1 kalsinasyon öncesi, b)TMA1 kalsinasyon sonrası, c)TMA2 kalsinasyon öncesi d)TMA2 kalsinasyon sonrası, e)TMA3 kalsinasyon öncesi, f)TMA3 kalsinasyon sonrası

4.6. BNBT6 Sinterlenmiş Numune Yoğunluk Analizi

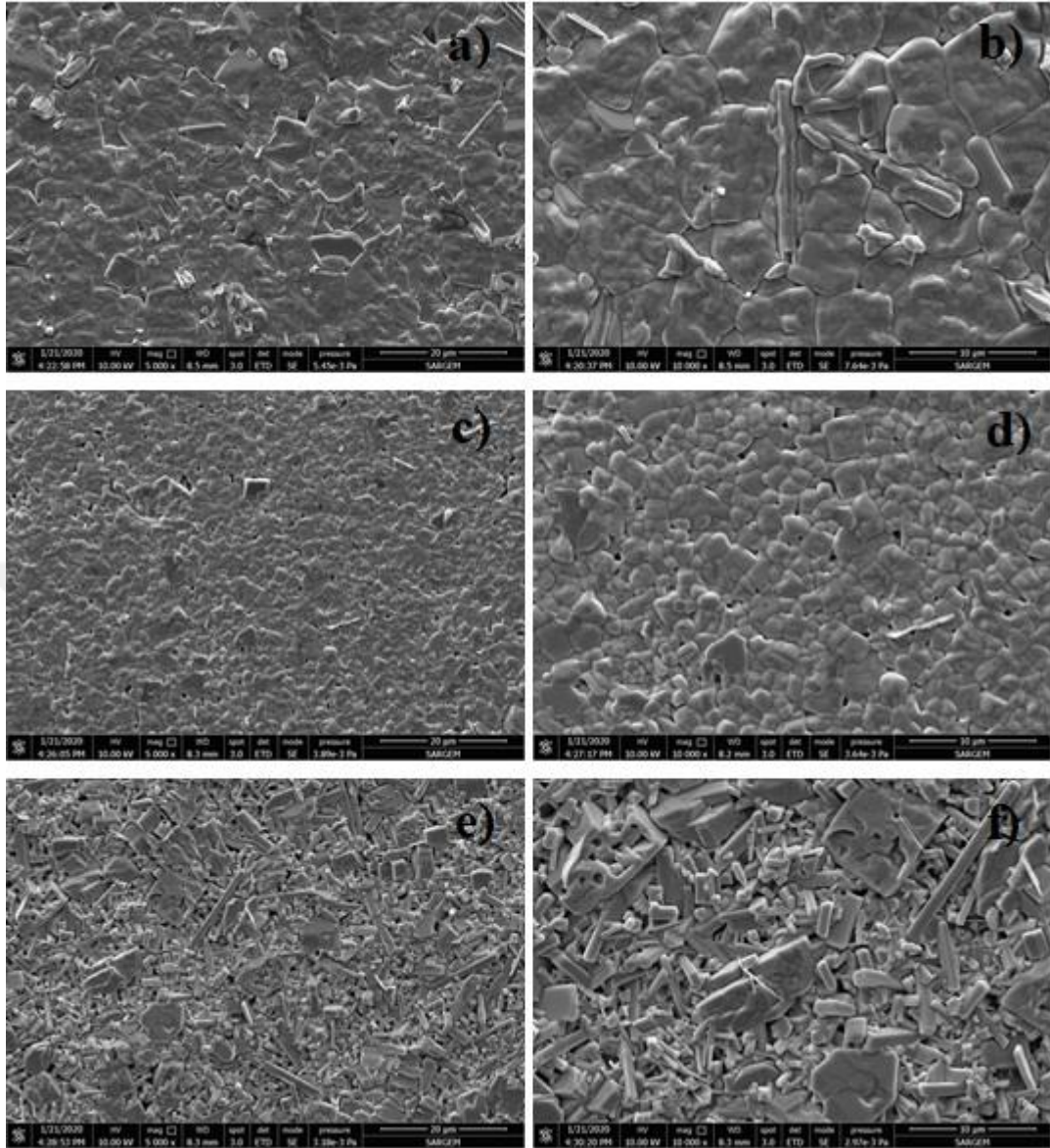
Kalsinasyon işlemi sonrasında pelet haline getirilen tozlar 1150 °C de sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler üzerinde yapılan yoğunluk hesaplamalarında teorik yoğunluk değeri 5,97 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1.'de farklı katkıların yoğunluklara olan etkileri görülmektedir. Man-Soon Yoon ve ark. yapmış oldukları çalışmalarda katkısız BNBT6 bileşiğine ait yoğunluk değerleri tespit etmişlerdir [34]. Bu çalışmalara göre yapılan katkıların yoğunluğu arttırdığı söylenebilir.

Tablo 4.1. Arşimet tekniği kullanılarak ölçülen yoğunluk sonuçları

Bileşimler	Bulk yoğunluk(g/cm ³)	Görelî yoğunluk (%)	Su emme (%)
TMA1	5,594	93,702	0,011
TMA2	5,703	95,520	0,034
TMA3	5,758	96,445	0,022

4.7. BNBT6 Sinterlenmiş Numune SEM Analizi

Termal dağılanan TMA1, TMA2 ve TMA3 numuneleri için SEM görüntüleri Şekil 4.6.'de verilmiştir. a) ile b)' de TMA1 numunesi için farklı büyütme ölçeklerinde görüntüleri verilmiştir. Yapının homojen ve yüksek yoğunlukta olduğu Tablo 4.1.'deki yoğunluklara bakılarak söylenebilir. Şekil 4.6.'de TMA2 numunesi için farklı büyüklüklerde mikroyapı görüntüleri verilmiştir. BNBT6 seramiğine Fe ile birlikte Nb katkısının da yapılması ile birlikte tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Taneler homojen olarak yapı içerisinde bulunmaktadır. Yoğunluğun Fe katkılı TMA1' e göre % 1 oranında arttığı görülmektedir. Şekil 4.6.'de TMA3 numunesi için farklı büyüklüklerde mikroyapı görüntüleri verilmiştir. BNBT6 seramiğine Fe ile birlikte Ta katkısının da yapılması ile birlikte, tane boyutunun nispeten azaldığı fakat kübikimsi yapıya ek olarak iğnesel tanelerin varlığı da saptanmıştır.

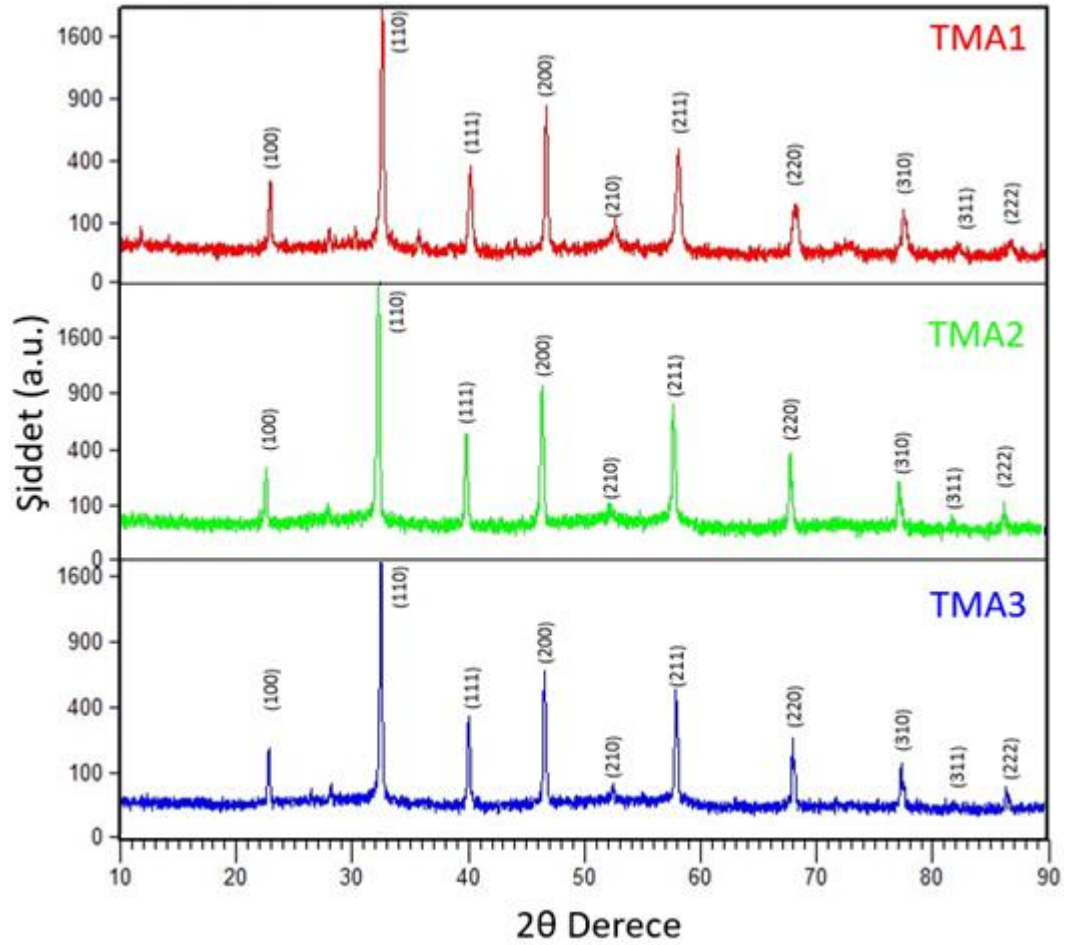


Şekil 4.6. BNBT6 sinterlenen numuneler için SEM analizi a) TMA1 5000x büyütme b)TMA1 10000x büyütme, c) TMA2 5000x büyütme d) TMA2 10000x büyütme e)TMA3 5000x büyütme, f)TMA3 10000x büyütme

4.8. BNBT6 Sinterlenmiş Numunelerin XRD Analizleri

1150 °C’ de 2 saat sinterlenmiş olan tüm bileşimler için %100 perovskit yapı bulunduğu Şekil 4.14.’e bakılarak söylenebilir. 39-40.5° deki (111) piki ile 45.5-47° deki (200) piklerine bakıldığında tepe noktalarının ayrılmadığı görülmüştür. Böylelikle yapının kübik yapıya çok yakın olan rombohedral yapıda olduğu tespit edilmiştir. Cheng Wang ve ark. yapmış oldukları çalışmada elde ettikleri sonuçlar bulguyu destekler niteliktedir [28]. Maan-Soon Yoon ve ark. Yapmış oldukları çalışmada BNBT6 seramiklerini katkısız olarak iki farklı metot ile üretmişlerdir. İlk

metot tozlara bir ön sentez işlemi uygulamak ve ikincisi ise geleneksel yöntemler kullanılarak üretmek şeklindedir. Çalışmanın sonucunda iki yöntem içinde ikincil bir faz görülmeden %100 perovskit yapı elde etmişlerdir [34]. Jigong Hao ve ark. benzer katkılarda bulunmuş ve 39-40.5° deki (111) piki ile 45.5-47° deki (200) piklerine bakıldığında tepe noktalarının ayrıldığı görülmüşlerdir, çalışmalarında %100 perovskit yapı elde etmişlerdir [22].

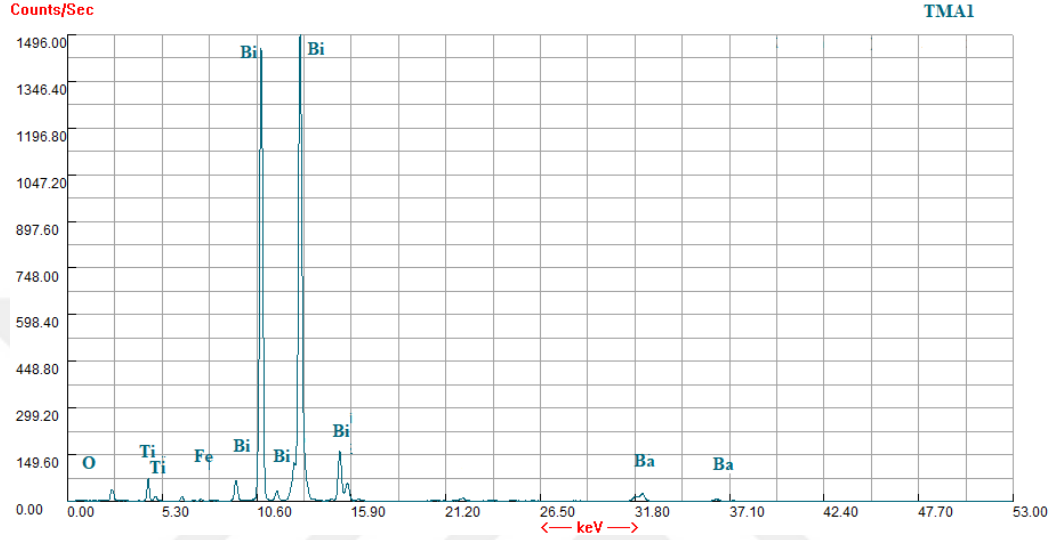


Şekil 4.7. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri

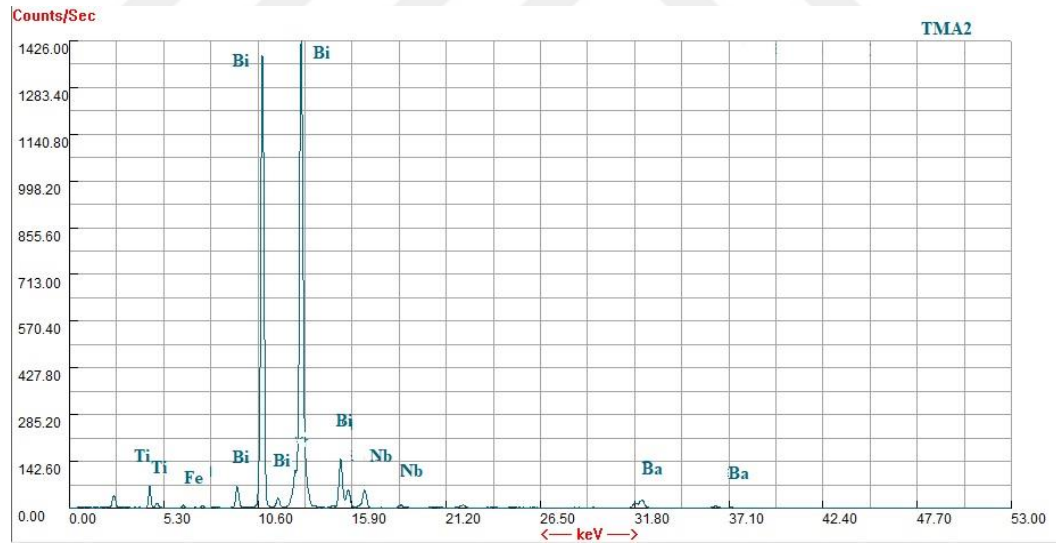
4.9. BNBT6 Sinterlenmiş Numune XRF Analizi

XRF çalışmaları neticesinde TMA1 bileşimi için yapılan elementel analizde EDS çalışmalarına benzer olarak, bulunan elementlere ait pikler görülmektedir. EDS çalışmalarından çok daha hassas olarak bulunan elementlerin miktarları ve kalitatif olarak varlıkları açık bir şekilde tespit edilebilmiştir. Burada Şekil 4.8.'de Fe in varlığı,

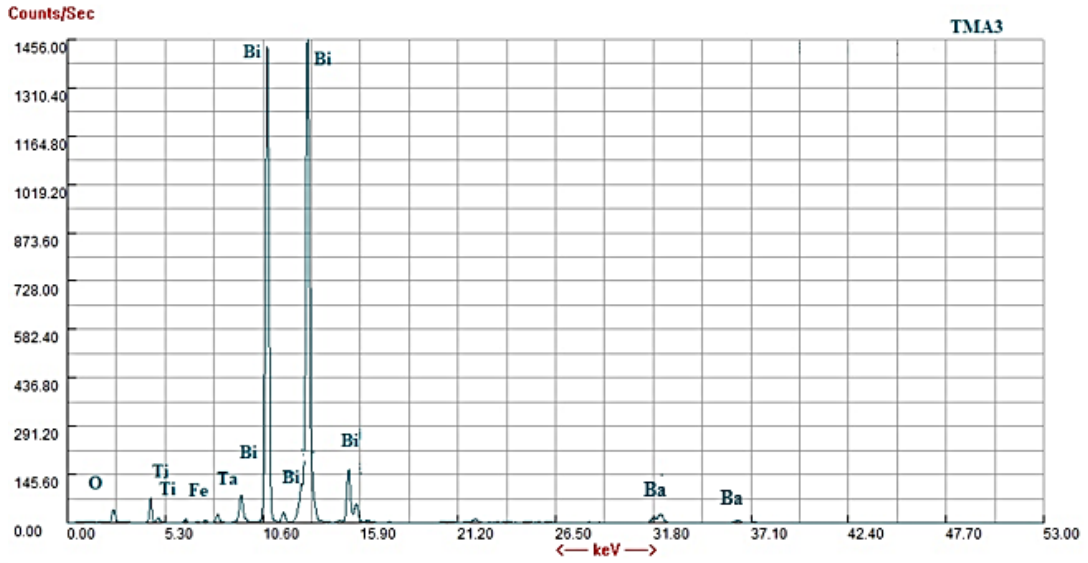
Şekil 4.9.'da Fe in yanında Nb un varlığı tespit edilmişken, Şekil 4.10.'da Fe elementinin yanında Ta elementinin varlığı da görülmektedir. Ayrıca sistemde yer alan Ba, Bi, Na, Ti ve O elementlerinin olduğu da bütün analizlerde benzer şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. TMA1 numunesine ait XRF analizi sonuçları



Şekil 4.9. TMA2 numunesine ait XRF analizi sonuçları



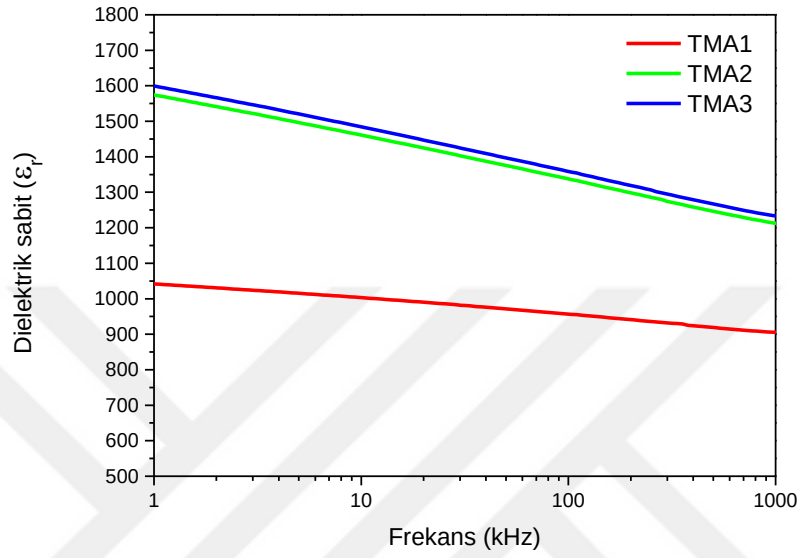
Şekil 4.10. TMA3 numunesine ait XRF analizi sonuçları

4.10. BNBT6 Dielektrik Özelliklerinin Analizi

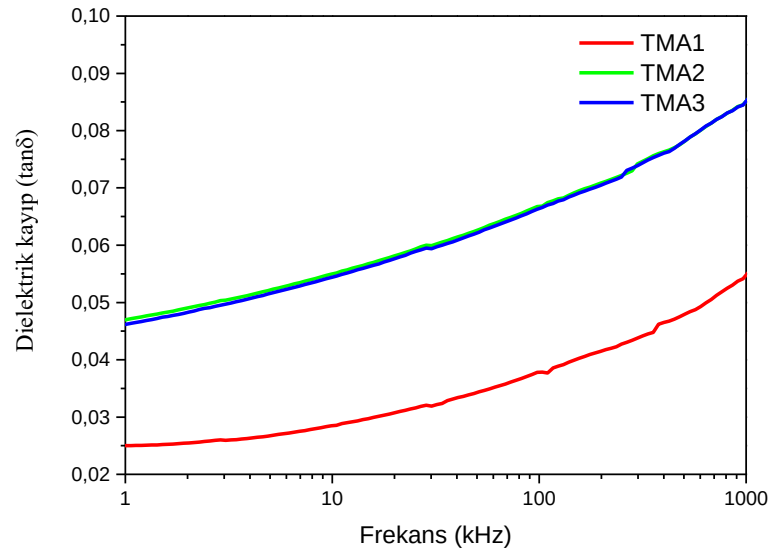
1150 °C’ de 2 saat sinterlenmiş olan tüm bileşimler için sonuçlar Tablo 4.2.’de gösterilmektedir. Dielektrik sabiti ve 1 kHz’deki dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değeri olarak alınmıştır ve Şekil 4.11. ve 4.12.’de gösterilmektedir. Maan-Soon Yoon ve ark yapmış oldukları çalışmada BNBT6 seramikleri katkısız olarak çalışmış olup dielektrik katsayı değerini ön işlem görmüş tozlar ile üretilen için 833.21 bulurken, geleneksel yolla ürettiklerinde bu değeri 671,52 olarak saptamışlardır. Kullanılan katkıların bu çalışma referans alındığında dielektrik sabitini arttırdığı görülmektedir. Ölçüm frekanslarına bağlı olarak, artan frekansla dielektrik sabiti bütün bileşimler için düşüş gösterirken, dielektrik kayıpları artış göstermektedir. Genel olarak en yüksek dielektrik sabiti Ta ilavesi yapılan bileşimlerde tespit edilmiştir. Fe içeren BNBT6 dielektrik seramiğe %0.01Nb ilavesinin dielektrik sabitini %51.09 artırdığı görülmektedir. Fe içeren BNBT6 dielektrik seramiğe %0.01Ta ilave edilmesi durumunda dielektrik sabitinin %53.5 oranında arttığı tespit edilmiştir. Dielektrik kayıplar ise Nb ve Ta ilaveleri için benzer olup, %84 oranında artış göstermiştir. Sonuçlar,

Tablo 4.2. Farklı frekanslarda dielektrik sabit ve kayıp değerleri

Bileşim	ϵ_r (1kHz)	ϵ_r (10kHz)	ϵ_r (100kHz)	ϵ_r (1000kHz)	$\tan\delta$ (%)
TMA1	1041,93	1002,18	956,1	904,90	2,5
TMA2	1574,20	1458,48	1335,57	1211,92	4,6
TMA3	1599,41	1481,71	1356,61	1232,35	4,6

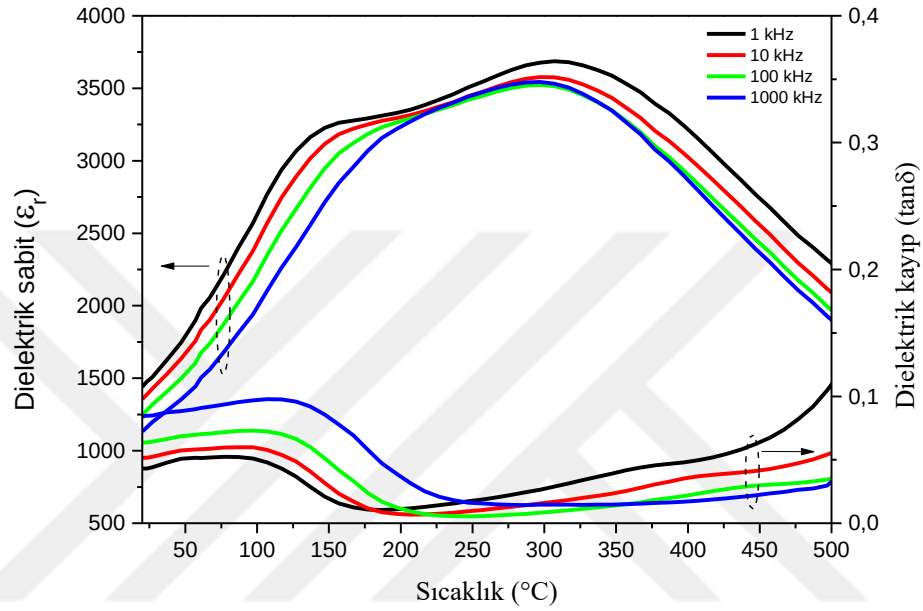


Şekil 4.11. Dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



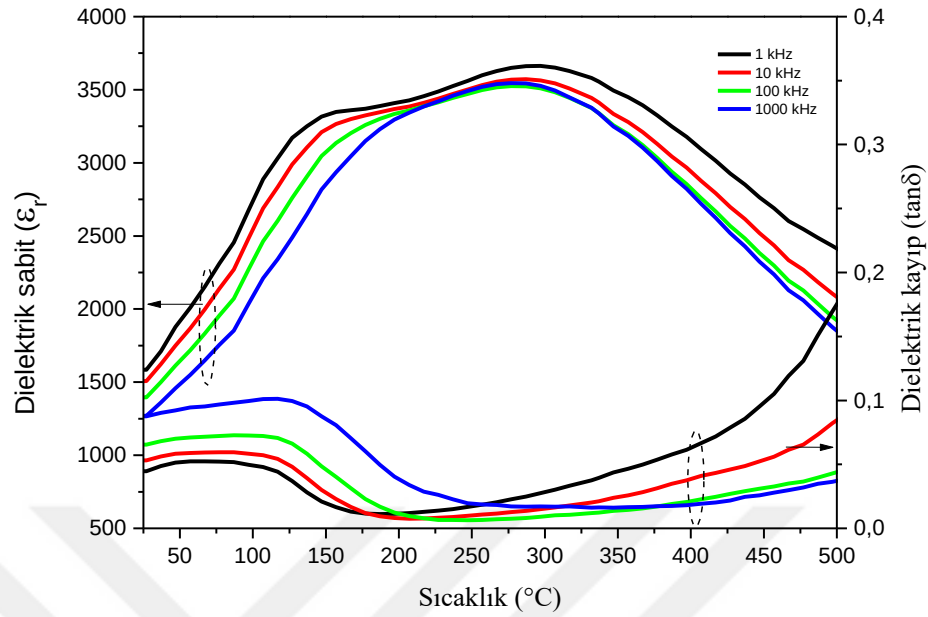
Şekil 4.12. Dielektrik kaybın frekansa göre değişimi

Şekil 4.13. TMA2 ve Şekil 4.14. TMA3 için dielektrik özelliklerin sıcaklık ve frekans ile fonksiyonu olarak ölçülmüştür. 1 kHz alınan ölçümlerde TMA2 için Curie sıcaklığı (T_c) $\sim 307^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. 1kHz için T_c deki dielektrik sabiti (ϵ_r) 3686 olduğu görülmektedir. 307°C ' den sonra malzeme paraelektrik hale gelmektedir.



Şekil 4.13. TMA2 Dielektrik sabitinin ve kaybının farklı frekanslarda artan sıcaklık ile değişimi

TMA3 için ise bu değer $\sim 297^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Frekans arttıkça T_c sıcaklığında kademeli olarak azaldığı görülmektedir. 1 kHz için $T_c \sim 297^\circ\text{C}$ ' dir. T_c deki (ϵ_r) ise 3663 olarak bulunmuştur. Jigong Hao ve arkadaşlarını yapmış oldukları çalışmalar bulunan sonuçları destekler niteliktedirler [22]. TMA2 için T_c deki dielektrik kayıp 0,028 iken, TMA3 için bu değer 0,027'dir.



Şekil 4.14. TMA3 Dielektrik sabitinin ve kaybının farklı frekanslarda artan sıcaklık ile değişimi

4.11. BNBT6 Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Histerisiz Analizi

1150 °C’ de sinterlenen daha sonrasında elektrotlanan TMA1, TMA2 ve TMA3 numunelerinin 1 Hz frekansta ölçülen Polarizasyon- Elektrik Alan (P-E) döngüleri Şekil 4.15.’ de verilmiştir.

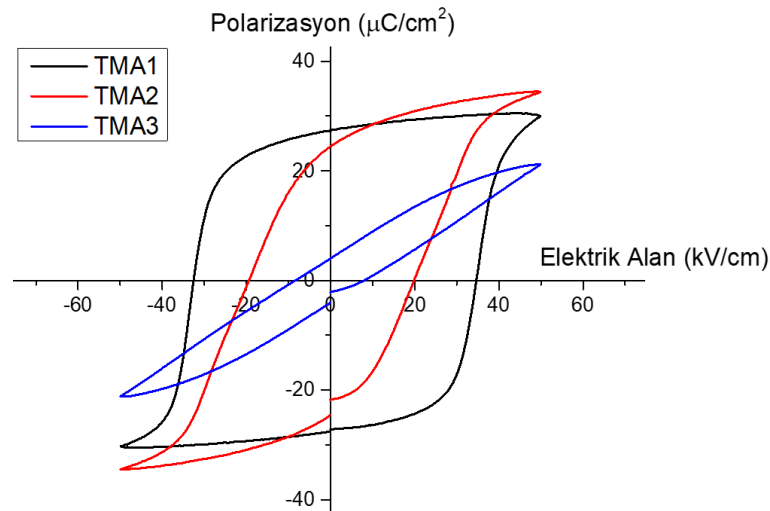
Fe^{+3} katkılı olan TMA1 numunesinin en yüksek polarizasyon değeri (P_m) $\sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, kalıcı polarizasyonu (P_r) $\sim 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zorlayıcı elektrik alan (E_c) ise $\sim 35 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu açıkça görülmektedir. Chen Wang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada BNBT6 seramiğine farklı katkılarda Fe^{+3} ilave etmişlerdir. Benzer katkılama 60 kV/cm elektrik alanda (P_r) değerini $\sim 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c ise $\sim 30 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak bulmuşlardır [28].

Fe^{+3} ve Nb^{+5} katkılı olan TMA2 numunesinin en yüksek polarizasyon değeri (P_m) $\sim 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, kalıcı polarizasyonu (P_r) $\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zorlayıcı elektrik alan (E_c) ise $\sim 20 \text{ kV}/\text{cm}$ olduğu açıkça görülmektedir. Yapı içerisine ilave edilen Nb^{+5} katkısının benzer değerlerde düşmeye sebep olduğu görülmüştür. Daha düşük kalıcı polarizasyona sahip

olduğu görülmektedir. E_c değeriindeki bu düşüş ile malzemenin kutuplanması daha kolay hale gelmektedir.

Fe^{+3} ve Ta^{+5} katkılı olan TMA3 numunesinin en yüksek polarizasyon değeri (P_m) $\sim 21 \mu C/cm^2$, kalıcı polarizasyonu (P_r) $\sim 4 \mu C/cm^2$ zorlayıcı elektrik alan (E_c) ise $\sim 10 kV/cm$ olduğu açıkça görülmektedir. Yapı içerisine ilave edilen Ta^{+5} katkısının Nb^{+5} 'deki gibi benzer etkiye sebep olduğu görülmüştür. TMA1 ve TMA2 numunelerindeki E_c değerine göre düşük olması içlerinde en kolay kutuplanabilir malzemenin TMA3 olduğunu göstermektedir. Jigong Hao ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada BNBT seramiklerine Fe^{+3} ve Ta^{+5} katkılarını yapmış olup Baryum Titanat (BT) fazının % mol oranını değiştirerek P-E döngülerini incelemişlerdir. Burada BT fazının artan oranı ile E_c değerinin P_r değerinin düştüğünü fakat P_m değerinin çok etkilenmediğini raporlamışlardır. Sonuç olarak bileşimdeki ferroelektrik fazın serbest enerjisinin sıfır elektrik alan uygulandığında ergodik gevşetici enerjisine sahip olduğu harici bir elektrik alanda ise kolayca indüklenbildiğini raporlamışlardır[22].

TMA3' de meydana gelen histerisiz döngüsüne benzer olarak Feng Gao ve ark. BNBT6 seramiğine MnO_2 ilave ederek elde etmişlerdir. Yapı içerisinde katılan MnO_2 de histerisiz kaybı azaltacak yönde etki etmiştir [42].



Şekil 4.15. TMA1,TMA2, TMA3 için Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) Döngüsü

4.12. BNBT6 Gerinim-Elektrik Alan (S-E) Analizi

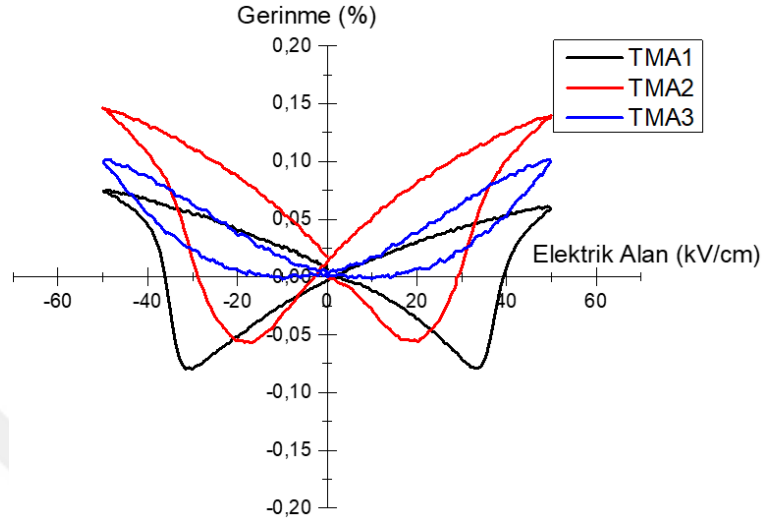
1150 °C’ de sinterlenen daha sonrasında elektrotlanan TMA1, TMA2 ve TMA3 numunelerinin 1 Hz frekansta ölçülen Gerinim- Elektrik Alan (S-E) döngüleri Şekil 4.16.’da verilmiştir.

Fe^{+3} katkılı olan TMA1 numunesi için gerinim değeri olan (S_m) $\sim\%0,05$ dir. BNBT6 piezoelektrik seramiğe alıcı dopant olarak eklenen Fe^{+3} yapı içerisinde oksijen boşlukları oluşturmaktadır. Artan boşluk domain sınır hareketlerini kısıtlamakta ve kutuplanmanın çok daha zor meydana gelmesine sebep olmaktadır. Alıcı iyon ilavelerinde ortaya çıkan oksijen boşlukları malzemenin piezoelektrik katsayı, dielektrik katsayı gibi elektriksel özelliklerinde düşüş meydana getirmektedir. Chen Wang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışma neticesinde artan Fe^{+3} iyon konsantrasyonu ile polarizasyonda bariz düşüş olduğunu bildirmişlerdir [28]. Negatif gerinim ve gerinim-elektrik alan grafiğinden elde edilen tipik kelebek görüntüsü ferroelektrik davranış gösterdiğini göstermektedir.

Fe^{+3} iyonu ile birlikte ilave edilen Nb^{+5} ilaveli TMA2 numunesinde (S_m) değeri $\sim\%0,15$ olduğu görülmektedir. Donör dopant olan Nb^{+5} ilavesi ile yapı içerisinde katyon boşlukları meydana gelmektedir. Bu boşluklar domain sınır hareketlerine izin vermektedir. Bu sayede yapı kolay kutuplanabilmektedirler. Artan donör dopant konsantrasyonu piezoelektrik katsayı ve dielektrik katsayı gibi elektriksel özelliklerde artış meydana gelmektedir fakat mekanik özelliklerinde azalma meydana gelmektedir. Bu sebeple TMA1 numunesi $\sim\%0,05$ gerinime uğrarken TMA2’ de bu değerin $\sim\%0,15$ olduğu görülmektedir. TMA1 de olduğu gibi TMA2’ de ferroelektrik davranış göstermektedir.

TMA3 numunesinde Fe^{+3} iyonu ile birlikte donör dopant olan Ta^{+5} ilavesi yapılmıştır. Katkılama sonucunda S_{neg} de ciddi bir azalma gözükmemektedir. Negatif yönde bu ciddi azalma ve kelebek görüntüsünden filiz görüntüsüne dönmesi antiferroelektrik davranış ile açıklanabilir. Jigong Hao ve arkadaşları da yine yapmış oldukları çalışmada elde edilen sonuçları destekler nitelikte sonuçlar bulmuşlardır[22]. Benzer katkılarda

kelebek grafiğini %Ba konsantrasyonundaki artış ile filiz şekline döndüğünü ve negatif yönde gerinim azaldığını raporlamışlardır.



Şekil 4.16. TMA1, TMA2, TMA3 için Gerinim-Elektrik Alan (S-E) Döngüsü

4.13. BNBT6 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Sonuçları

1150 °C’ de sinterlenmiş ve kutuplanan numunelerin piezoelektrik yük katsayılarının ölçüm sonuçları Tablo 4.3.’de verilmiştir.

En yüksek piezoelektrik katsayısına TMA2 numunesi ile ulaşılmıştır. Sadece Fe içeren BNBT6 seramiğe %0,01 Nb katkısı ile d_{33} özelliğinde %12’ lik bir artış meydana gelmiştir. %0,01 Nb katkısı yerine yapılan %0,01 Ta katkısında ise d_{33} özelliği %92’ lik bir azalma meydana gelmektedir. Jigong Hao ve ark yapmış oldukları çalışmada benzer katkılamada farklı %Ba konsantrasyonları denenmiş ve Ba konsantrasyonunun artışı ile ferroelektrik döngünün bozulduğu ve gevşetici bir karakter gösterdiği görülmektedir[22].

Tablo 4.3. d_{33} ölçümlerine ait sonuçlar

Numuneler	Piezoelektrik Yük Katsayısı, d_{33} (pC/N)
TMA1	94
TMA2	106
TMA3	7

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda TMA1 yoğunluk olarak TMA2 ve TMA3' den düşük olarak bulunmuştur. Tüm numuneler %90 üzerinde relatif yoğunluğa sahiptir. Bu da yapı içerisinde porozitenin az olduğunu göstermektedir. XRD sonuçlarına bakıldığında yapının perovskit yapı olduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar bu sonucu desteklemektedir.

TMA2 ve TMA3 dielektrik sabiti TMA1' e oranla daha yüksek çıkmıştır. Yapı içerisindeki B-köşe donör iyonları ile B-köşe alıcı iyonlarının birlikte kullanımı TMA1 deki gibi sadece B-köşe alıcı iyonun kullanımına göre elektriksel özelliklerde iyileşme sağlamıştır. Yalnız B-köşe alıcı kullanımı tek başına elektriksel özelliklerde sınırlı iyileşme sağlamıştır.

Fe katkılı BNBT6 piezoelektrik seramiğe %0.01Nb ilavesinin dielektrik sabitini %51.09 , %0.01Ta ilave edilmesi durumunda dielektrik sabitinin %53.5 oranında arttığı tespit edilmiştir. Dielektrik kayıplar ise Nb ve Ta ilaveleri için benzer olup, %84 oranında artış göstermiştir.

Sadece Fe katkılı BNBT6 seramiğe göre dielektrik özellikler bakımından üstün olan Nb⁺⁵ ve Ta⁺⁵ katkılı bileşimlerden Nb⁺⁵ katkılı bileşim Ta⁺⁵ katkılı bileşime göre daha daha yüksek sıcaklıkta paraelektrik hale geçmektedir.

En büyük gerinim Fe⁺² ve Nb⁺⁵ katkılı olan TMA2 bileşiminde meydana gelmiştir. Fe⁺² ve Ta⁺⁵ katkılı olan TMA3 bileşiminde TMA2 bileşimine göre gerinim değerinde azalma göstermiş fakat TMA3 bileşimi eksi yönde bir gerinim göstermemiştir.

Fe^{+3} iyon konsantrasyonundaki artış oda sıcaklığında oluşturdıkları ekstra oksijen boşlukları ile BNBT6 elektriksel özellikleri için olumlu bir sonuç verir. Oda sıcaklığında uygun oksijen boşluğu konsantrasyonu ferroelektrik alan duvarlarını sabitler ve piezoelektrik özelliklere olumlu yönde etki eder. Fakat sıcaklıklarda meydana gelen artış ile bu oksijen boşlukları termal olarak aktive olurlar ve dielektrik sabiti artırır ve daha düşük dirence sahip olur.

Nb^{+5} ile Ta^{+5} katkıları ile genel itibari ile elektriksel özelliklere olumlu yönde etki etmiştir.



KAYNAKÇA

- [1] Jordan T.L. and Quanies Z., “Piezoelectric Ceramics Characterization”, NASA/CR-2001-211225, ICASE Report No. 2001-28
- [2] Jigong Hao, Wei Li, Jiwei Zhai , Haydn Chen, Materials Science & Engineering R 135, (2019), 1–57
- [3] Walter Heywang, Karl Lubitz, Wolfram Wersing ,” Piezoelectricity”, Springer, 2008
- [4] Barsoum M.W., “Fundamentals of ceramics”, IOP Publishing Ltd., 2003
- [5] William F. Smith, Javad Hashemi, “ Foundation of Material Sience and Engineering, The McGraw-Hill,2004
- [6] Carter C.B. and Norton M.G., “Ceramic Materials- Science and Engineering”, Springer, 2007
- [7] William D. Callister, Jr. David G. Rethwisch, “ Material Science and Engineering an Introduction”, Wiley, 2010
- [8] Kingery W.D., Bowen H. K. and Uhlman D. R. “Introduction to Ceramics” John Wiley and Sons Inc., 1990
- [9] Charles A. Harper, Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds”, McGraw-Hill, 2001
- [10] Newnham R.E., “Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure”, Oxford University Press, 2005
- [11] Gene H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology , J. Am. Ceram. Soc., 82 797–818 (1999)
- [12] Moulson A.J., Herbert J.M., “Electroceramics: Materials, Properties, Applications” John Wiley and Sons Inc., 2003
- [13] J. W. Waanders, “”Piezoelectric Ceramics: Properties and Applications”, Philips Components, 1991

- [14] Shigeyuki Somiya , Fritz Aldinger, Nils Claussen, Richard M. Spriggs, Kenji Uchino, Kunihiro Koumoto, Masayuki Kaneno, “Handbook of Advanced Ceramics”, Elsevier, 2003
- [15] Xinhua Zhu, PIEZOELECTRIC CERAMICS MATERIALS: PROCESSING, PROPERTIES, CHARACTERIZATION, AND APPLICATIONS, Nova Science Publishers, Inc. , 2009
- [16] Ahmad Safari, E. Koray Akdoğan, “Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications, Springer, 2008
- [17] Kwan Chi Kao, DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS, Elsevier, 2004
- [18] Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe: PIEZOELECTRIC CERAMICS. 1971
- [19] Kenji Uchino, “Ferroelectric Devices”, Taylor & Francis Group, 2010
- [20] Askeland D. R. and Phule P. P., “The Science and Engineering of Materials”, Thomson Canada Ltd., 2006
- [21] ZL. Pardo ,” Piezoelectric ceramic materials for power ultrasonic transducers”, Elsevier, 2015
- [22] Jigong Hao, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Wei Li, Peng Fu, Juan Du , Field-induced large strain in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ piezoelectric ceramics, Journal of Alloys and Compounds 677 (2016) 96-104
- [23] Tao Chen, Hongli Wang, Ting Zhang, Guangchang Wang, Jifang Zhou, Jianwei Zhang, Yuhong Liu, “Effect of HfO_2 content on the microstructure and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics “, Ceramics International 40 (2014) 2959–2963
- [24] Chen Zhi-hui,, Ding Jian-ning, Mei Lin, Yuan Ning-yi, Zhu Yuan-yuan, Piezoelectric and dielectric properties of Dy_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics , Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 482–485
- [25] Rui-yi Jing, Xiao-ming Chen, Han-li Lian, Xiao-shuang Qiao, Xiao-jing Shao, Jian-ping Zhou, Comparative study on structure, dielectric, and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.47}\text{Bi}_{0.47}\text{Ba}_{0.06})_{0.95}\text{A}_{0.05}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$) ceramics: Effect of radii of A-site cations , Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 3111–3117
- [26] Qiang Li, Mengyuan Li, Chao Wang, Mingchang Zhang, Huiqing Fan, Enhanced temperature stable dielectric properties and energy-storage density of BaSnO_3 -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, Ceramics International 45 (2019) 19822–19828

- [27] Meera Rawat, K.L. Yadav, Structural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceramics International* 39 (2013) 3627–3633
- [28] Cheng Wang, Tiandong Xia, Xiaojie Lou, Effects of Fe_2O_3 doping on the electrical properties of $\text{Na}_{0.47}\text{Bi}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ T lead-free ceramics, *Ceramics International* 44 (2018) 22053–22058
- [29] Bao-Jin Chu, Da-Ren Chen, Guo-Rong Li, Qing-Rui Yin, Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2115–2121
- [30] Yangyang Zhao, Jiwen Xu, Changrong Zhou, Changlai Yuan, Qingning Li, Guohua Chen, Hua Wang, Ling Yang, High energy storage properties and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ lead-free ferroelectric ceramics , *Ceramics International* 42 (2016) 2221–2226
- [31] Peng Fu, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Wei Li, Guozhong Zang, Jigong Hao ,Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics , *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1065–1070
- [32] Haimin Ni, Laihui Luo, Weiping Li, Yuejin Zhu, Haosu Luo, Preparation and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – KNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3958–3962
- [33] Peng Fu, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Xueyan Wu, Wei Li, Xiaodong Li, Structure and electrical properties of $(1 - x) (\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ – $x \text{ BiAlO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics , *Materials and Design* 46 (2013) 322–327
- [34] Man-Soon Yoon, Neamul Hayet Khansur, Byung-Ki Choi, Young-Geun Lee, Soon-Chul Ur, The effect of nano-sized BNBT on microstructure and dielectric/piezoelectric properties, *Ceramics International* 35 (2009) 3027–3036
- [35] Lorena Pardo , Alvaro García , Klaus Brebøl , Elisa Mercadelli and Carmen Galassi, Piezoelectric properties of lead-free Submicron-structured $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics from nanopowders, Published in *Smart Materials and Structures* 19(11), 11507 (2010)
- [36] Zhi-Hao Zhao, Meng-Yang Ye, Hui-Ming Ji, Xiao-Lei Li, Xiaowen Zhang, Yejing Dai, “Enhanced piezoelectric properties and strain response in $\langle 001 \rangle$ textured BNT-BKT-BT ceramics”, *Materials and Design* 137 (2018) 184–191
- [37] Xiangdao Hou, Songtao Lv, Zheng Chen, Feipeng Xiao, Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials, *Measurement* 121 (2018) 304–316

- [38] Ch. Sameera Devi, G.S. Kumar, G. Prasad, Control of ferroelectric phase transition in nano particulate NBT–BT based ceramics, *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 283–292
- [39] M.V. Madhava Rao, Chen-Feng Kao, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with addition of Ga_2O_3 , *Physica B* 403 (2008) 3596– 3598
- [40] Zhi-Hao Zhao, Meng-Yang Ye, Hui-Ming Ji, Xiao-Lei Li, Xiaowen Zhang, Yejing Dai, “Enhanced piezoelectric properties and strain response in $\langle 001 \rangle$ textured BNT-BKT-BT ceramics”, *Materials and Design* 137 (2018) 184–191
- [41] Yangyang Zhao, Jiwen Xu, Changrong Zhou, Changlai Yuan, Qingning Li, Guohua Chen, Hua Wang, Ling Yang, High energy storage properties and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ lead-free ferroelectric ceramics, *Ceramics International* 42 (2016) 2221–2226
- [42] Zhi-Hao Zhao, Meng-Yang Ye, Hui-Ming Ji, Xiao-Lei Li, Xiaowen Zhang, Yejing Dai, “Enhanced piezoelectric properties and strain response in $\langle 001 \rangle$ textured BNT-BKT-BT ceramics”, *Materials and Design* 137 (2018) 184–191

ÖZGEÇMİŞ

Tolunay MİDİLLİ, 04.12.1992 Kocaeli' ye bağlı Gölcük ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli' de tamamlandı. 2010 yılında İhsaniye Lisesi'nden mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme bölümünde üniversite eğitime başladı ve 2015 yılında bu eğitimini tamamladı. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitime başladı. Yüksek lisans eğitimi hala devam etmekte.